

УДК 66.081:547.898

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЭНДОРЕЦЕПТОРА ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8

Губа Л.В.¹, Довгий И.И.¹, Лянунов А.Ю.²

¹*Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности,
Севастополь, Украина*

²*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина
E-mail: dovgy@ukr.net*

Получен новый сорбент импрегнированием различного количества эндорецептора дибензо-24-краун-8 в полимерную матрицу «Поролас-Т». Определены параметры сорбции цезия данным сорбентом из водно-этанольных растворов в присутствии пикриновой кислоты.

Ключевые слова: дибензо-24-краун-8, Поролас-Т, цезий, сорбция.

ВВЕДЕНИЕ

При работе предприятий ядерного топливного цикла образуется большое количество радиоактивных отходов (РАО). Основную часть РАО составляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) низкого и среднего уровня активности. При их переработке наибольшую трудность представляет обращение с высокосолевыми отходами, к ним относятся кубовые остатки выпарных установок АЭС. До 95% активности кубовых остатков определяют долгоживущие радионуклиды цезия – ¹³⁴Cs и ¹³⁷Cs [1].

С середины 1970-х годов в качестве перспективных экстрагентов для переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и РАО рассматриваются краун-эфиры, их применению в радиохимии посвящен обзор [2]. Изучалось экстракционное извлечение цезия с помощью дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8) из водно-метанольных растворов, содержащих пикриновую кислоту [3]. Было показано, что цезий извлекается количественно, при небольшой (0,01 М) концентрации краун-эфира в различных растворителях. Кроме того, ранее изучалось хроматографическое разделение и сорбционное извлечение цезия сорбентами на основе краун-эфиров [4, 5]. Метод получения этих сорбентов – иммобилизация краун-эфиров с ковалентным связыванием, а именно, поликонденсация краун-эфиров с формальдегидом в присутствии муравьиной кислоты.

Другим широко используемым методом получения сорбентов, содержащих краун-эфиры, является иммобилизация краун-эфиров без ковалентного связывания, а именно пропитка (импрегнирование). Этот метод ранее широко изучался для получения сорбентов на основе дициклогексил-18-краун-6 и его производных для

извлечения стронция [6, 7]. Мы не встречали работы по получению сорбентов, импрегнированных дибензо-24-краун-8, и их использованию для извлечения цезия и других металлов из растворов.

Настоящая статья посвящена получению нового сорбента на основе дибензо-24-краун-8 с использованием в качестве матрицы стирол-дивинилбензольного сополимера «Поролас-Т», производимого ГП «Смолы» (г. Днепродзержинск, Украина). Метод получения сорбента ранее описан нами для получения стронций-селективного сорбента [8].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Оборудование и реактивы. Определение цезия проводили методом эмиссионной фотометрии пламени по методике [9] на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-4 ЭПАВ, укомплектованном пламенным атомизатором Пламя-3. Для проведения взвешивания использовали электронные весы 2-го класса Axis BTU 210, сушилки – сушильный шкаф СНОЛ 67/350, перемешивания и подогрева смеси «Поролас-Т», ДБ24К8 и хлороформа – ротационный испаритель ИР-3М, измерения рН – иономер И-160.М.

Для приготовления градуировочных растворов цезия использовали МСО 1060:2004, раствор для сорбционного извлечения готовили по навеске нитрата цезия. Раствор пикриновой кислоты с концентрацией 0,05 моль/л готовили по навеске. Неионогенный сорбент «Поролас-Т» был предоставлен ГП «Смолы», ТУ У 24.1-30168850-48-2005. Дибензо-24-краун-8 был получен по известной методике [10].

Получение сорбента. Согласно сертификату качества в товарном сорбенте «Поролас-Т» содержится до 8% солей, используемых при получении (основной компонент – хлорид натрия), поэтому перед импрегнированием сорбент отмывали от солей.

«Поролас-Т» промывали в большом количестве дистиллированной воды (1 л на 100 г смолы) несколько раз, пока не получали чистую смолу. Значения оптической плотности воды после промывки должны быть на уровне нулевого раствора. Далее смолу сушили при температуре 80–85°C до постоянной массы.

Сорбент получали импрегнированием 1 г высушенной смолы различным количеством ДБ24К8 (0,025 г; 0,05 г; 0,1 г), растворенного в 10 мл хлороформа. Смесь в течение двух часов нагревали на роторном испарителе при 60 °С, после чего поднимали температуру до 70 °С и отгоняли хлороформ. Далее сорбент выдерживали в эксикаторе до постоянной массы.

Приготовление растворов для сорбционного извлечения цезия и градуировочных растворов. В табл. 1 представлены объемы реагентов и концентрации компонентов в градуировочных и исходном растворах для приготовления 20 мл растворов, из расчета 10 мл на сорбционное извлечение и 10 мл на определение концентрации цезия в исходном растворе.

Сорбционное извлечение цезия. 10 мл исходного раствора смешивали с 0,1 г сорбента. Сорбция проводилась в течение 24 часов при температуре 25–27°C, после этого растворы отфильтровывали и измеряли концентрацию цезия в исходных и конечных растворах.

Таблица 1
Объемы реагентов и полученные концентрации компонентов
в градуировочных и исходном растворах

	Градуировочный раствор №1	Градуировочный раствор №2	Градуировочный раствор №3	Исходный раствор
V_{HPrC} (0,05 моль/л), мл	4	4	4	4
V_{Cs} (100 мг/л), мл	2	4	6	4
V_{EtOH} (96% об.), мл	4	4	4	4
V_{H_2O} , мл	10	8	6	8
C_{HPrC} , моль/л	0,01	0,01	0,01	0,01
C_{Cs} , мг/л	10	20	30	20*
C_{EtOH} , % об.	19,2	19,2	19,2	19,2

Примечание: * – обозначены растворы, приготовленные по навеске, концентрация которых далее уточняется.

Коэффициент распределения, емкость сорбента и степень извлечения рассчитывали по формулам (1-3), соответственно:

$$K_p = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{кон}} \cdot \frac{V_p}{m_{сорб}} \text{ мл/г}, \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{M} \cdot \frac{V_p}{m_{сорб}} \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/г}, \quad (2)$$

$$R = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} \cdot 100 \text{ \%}, \quad (3)$$

где $C_{исх}$ – концентрация цезия в исходном растворе, мг/л;

$C_{кон}$ – концентрация цезия в растворе после сорбции, мг/л;

V_p – объем исходного раствора, взятого на сорбцию, мл;

$m_{сорб}$ – масса сорбента, взятого на сорбцию, г, отношение $V_p/m_{сорб} = 100$ мл/г постоянно во всех экспериментах;

M – молярная масса цезия, 133 г/моль;

10^{-3} – коэффициент, учитывающий разницу в единицах измерения массы и объема (г – мг, л – мл).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание краун-эфира в полученном сорбенте определяли по результатам расчета материального баланса. Массовую долю ДБ24К8 в сорбенте определяли по формуле:

$$\omega_{кЭ} = \frac{m_{кЭ}}{m_{кСС}} \cdot 100\% = \frac{m_{и.кЭ} - m_{к.кЭ}}{m_{кСС}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $m_{с.КЭ}$ – масса ДБ24К8, содержащаяся в сорбенте, г;

$m_{н.КЭ}$ – масса ДБ24К8, взятая для приготовления сорбента, г;

$m_{к.КЭ}$ – масса ДБ24К8, потери, закристаллизовавшиеся на стенках колбы при упаривании, г;

$m_{ксс}$ – масса полученного краунсодержащего сорбента, г.

Массу хлороформа, оставшегося в зернах краунсодержащего сорбента, рассчитывали по формуле:

$$m_{снcl_3} = m_{ксс} - m_{с.КЭ} - m_{Поролас-Т}, \text{ Г} \quad (5)$$

Усредненные по трем экспериментам данные по получению сорбентов с различным содержанием ДБ24К8 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Усредненные данные по компонентам при получении сорбентов с разным содержанием ДБ24К8

$m_{н.КЭ}$, Г	$m_{Поролас-Т}$, Г	$m_{к.КЭ}$, Г	$m_{с.КЭ}$, Г	$m_{снcl_3}$, Г	$m_{ксс}$, Г	$\omega_{КЭ}$, %
0,0254	1,0010	0,0010	0,0244	0,0710	1,0954	2,23
0,0510	1,0005	0,0023	0,0487	0,1027	1,1515	4,24
0,1005	1,0010	0,0043	0,0962	0,0523	1,1498	8,37

Основной сложностью при определении концентрации цезия в исходном и конечном растворах было влияние компонентов раствора (этанола и пикриновой кислоты) на величину сигнала. Поэтому, для получения адекватных значений концентрации цезия градуировочные растворы содержали ту же матрицу компонентов и в тех же концентрациях (см. табл. 1) кроме цезия.

Предварительные эксперименты показали, что цезий не извлекается из азотнокислых, солянокислых и сернокислых растворов с концентрацией кислот 0,1–3 моль/л, а также из растворов, содержащих пикриновую кислоту в концентрации 0,01 моль/л за время сорбции около 2 суток. Выбор пикриновой кислоты был обусловлен тем, что катионы щелочных металлов хорошо экстрагируются краун-эфирами с крупными анионами [11].

Далее нами изучалось извлечение цезия из водно-этанольных растворов, поскольку ранее было показано, что цезий экстрагируется и сорбируется из водно-спиртовых растворов [3, 5]. Было показано, что цезий количественно извлекается из водно-этанольных растворов с содержанием пикриновой кислоты 0,01 моль/л сорбентом с содержанием ДБ24К8 8,37% в течение 2 суток. То есть концентрация цезия в растворе после сорбции оказалась ниже предела обнаружения (25 мкг/л). Поэтому нами было решено определять неравновесные параметры процесса сорбции в течение 24 часов, для определения влияния условий сорбции на степень извлечения.

Результаты извлечения цезия сорбентами с содержанием ДБ24К8 2,23; 4,24; 8,37% представлены в табл. 3.

Таблица 3

Значения параметров сорбции цезия

$\omega_{кЭ}$, %	$C_{исх}$, мг/л	$C_{кон}$, мг/л	K_p , мл/г	R , %	Γ , ммоль/г
2,23	22,63	20,18	12,16	10,81	$1,8 \cdot 10^{-3}$
4,24	25,07	16,89	49,09	32,64	$6,2 \cdot 10^{-3}$
8,37	25,18	12,55	100,64	50,16	$9,5 \cdot 10^{-3}$

Очевидно, что с увеличением массовой доли краун-эфира в сорбенте увеличиваются параметры извлечения цезия. Далее мы планируем изучение влияния рН, концентрации спирта, пикриновой кислоты на извлечение цезия, определение физико-химических закономерностей – изотермы, кинетики, а также селективности сорбции.

ВЫВОДЫ

1. Получен новый сорбент импрегнированием стиролдивинилбензольной матрицы краунэфиром дибензо-24-краун-8.
2. Показано, что данный сорбент количественно извлекает цезий из водно-этанольных растворов, содержащих пикриновую кислоту, в течение двух суток.
3. Определены неравновесные параметры извлечения цезия.
4. Установлено, что степень извлечения цезия увеличивается с увеличением содержания краун-эфира в сорбенте.

Список литературы

1. Михеев С.В. Сорбционные и осадительные процессы извлечения радионуклидов цезия из высокосолевых растворов: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: спец. 02.00.14 «Радиохимия» / С.В. Михеев. – Москва, 2010 – 23, [3] с.
2. Нестеров С.В. Краун-эфиры в радиохимии. Достижения и перспективы / С.В. Нестеров // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, №9. – С. 840–855.
3. Vibhute R.G. Solvent extraction separation of cesium with dibenzo-24-crown-8 from picrate solution / R.G. Vibhute, S.M. Khopkar // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1991. – Vol. 152, No. 2. – P. 487–496.
4. Blasius E. Darstellung und eigenschaften von austauschern auf basis von kronenverbindungen / E. Blasius, W. Adrian, K.-P. Janzen, G. Klautke // Journal of Chromatography. – 1974. – Vol. 96, No. 16. – P. 89.
5. Hayashita T. Selective sorption of alkali-metal cations by carboxylic acid resins containing acyclic or cyclic polyether units / T. Hayashita, M.-J. Goo, J. C. Lee, J. S. Kim, J. Krzykanski, and R. A. Bartsch // Analytical Chemistry. – 1990. – Vol. 62, No. 21. – P. 2283–2287.
6. Horwitz E.Ph. The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions / E.Ph. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1992. – Vol. 161, No. 2. – P. 575–583.
7. Kremliakova N.Y. Extraction chromatographic separation of radionuclide's of strontium, cesium and barium with the use of TVEX-DCH18C6 / N.Y. Kremliakova, A.P. Novikov, B.F. Myasoedov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1990. – Vol. 145, No. 1. – P. 23–28.

8. Бежин Н.А. Получение нового сорбента на основе эндорецептора дибензо-18-краун-6 / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, А.В. Балиоз // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2012. – № 1(41). – С. 115–119.
9. Губа Л.В. Методика выполнений измерений цезия эмиссионной фотометрией пламени / Л.В. Губа, И.И. Довгий, М.А. Рыжкова // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2012 – Т. 25 (64), № 1. – С. 284–288.
10. Pedersen C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts / C.J. Pedersen // Journal of American Chemical Society. – 1967. – Vol. 89, No. 26. – P. 7017–7036.
11. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения / Мичио Хираока; [пер. с англ. В.Г. Карцева]. – Москва: Мир, 1986. – 363 с.

Губа Л.В. Отримання нового сорбенту на основі ендорецептору дібензо-24-краун-8 / Л.В. Губа, І.І. Довгий, О.Ю. Ляпунов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 1. – С. 306-311.

Отриманий новий сорбент імпрегуванням різної кількості ендорецептору дібензо-24-краун-8 у полімерну матрицю «Поролас-Т». Визначені параметри вилучення цезію данім сорбентом із водно-етанольних розчинів у присутності пікринової кислоти.

Ключові слова: дібензо-24-краун-8, Поролас-Т, цезій, сорбція.

Guba L.V. Synthesis of new sorbent on the base of endoreceptor dibenzo-24-crown-8 / L.V. Guba, I.I. Dovgyu, A.Yu. Lyapunov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No. 1. – P. 306-311.

The first obtained new sorbent by impregnation different amounts of endoreceptor dibenzo-24-crown-8 in the polymer matrix «Porolas-T». Parameters of cesium sorption from water-ethanol solution in presence of picric acid were estimated.

Keywords: dibenzo-24-crown-8, Porolas-T, cesium, sorption.

Поступила в редакцію 19.02.2013 г