

2. *Евсеев А.В.* Совершенствование методов моделирования течений с химическими превращениями и их реализация на графических процессорах : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.13.18 / Евсеев Александр Владимирович; Ивановский гос. энергет. ун-т им. В.И. Ленина. – Иваново, 2011. – 18 с.

3. *Буря О.І.* Полімерні композити: одержання, властивості, застосування / О.І. Буря. – Дніпропетровськ: Літограф, 2010. – 383 с.

4. *Буря А.И.* Армирование пластика из фенилона термостойкими волокнами / А.И. Буря, Т.С. Соколова, З.Г. Оприц // Химические волокна. – 1977. – № 3. – С. 23 - 24.

5. *Перепелкин К.Е.* Армирующие волокна и композиционные материалы на их основе / К.Е. Перепелкин, Г.Н. Кудрявцев // Химические волокна. – 1981. – № 5. – С. 5 - 12.

6. *Черкасова Н.Г.* Реактопласты, хаотично армированные химическими волокнами / Н.Г. Черкасова, А.И. Буря. – Днепропетровск: ИМА-пресс, 2011. – 234 с.

7. Пат. 19275 Украина, МПК⁵¹ C08L 77/00. Полимерная композиция / Буря А.И., Арламова Н.Т., Ткаченко Э.В., Оприц З.Г.; заявитель и патентообладатель Днепр. Ордена Трудового Красного Знамени гос. аграрн. ун-т. – № U2006 05846; заявл. 29.05.06; опубл. 15.12.06, Бюл. № 12. – 4 с.

8. *Евдокимов Ю.А.* Планирование и анализ экспериментов при решении задач трения и износа / Ю.А. Евдокимов, В.И. Колесников, А.И.Тетерин. – М.: Наука, 1980. – 228 с.

Надійшла до редакції 04.02.2013 р.

УДК 66.081:544.135

СОРБЦИЯ КОБАЛЬТА КРАУН-ЭФИРАМИ, ИММОБИЛИЗИРОВАННЫМИ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

В.С. Маник¹, И.И. Довгий², А.Ю. Ляпунов³

¹*Государственное учреждение «Севастопольский городской лабораторный центр государственной санитарно-эпидемиологической службы Украины»*

²*Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности*

³*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины*

Исследованы сорбционные свойства сорбентов на основе бензо-15-краун-5, 7-тиа-бензо-15-краун-5 и дибензо-18-краун-6 при извлечении кобальта, а именно определены коэффициенты распределения, емкость сорбента, степень извлечения кобальта, закономерность изменения коэффициента распределения в зависимости от pH исходного раствора и наличия комплексообразователей.

Введение

Для извлечения и концентрирования кобальта из водных растворов наиболее часто используют процессы экстракции и сорбции. При этом селективное и количественное извлечение кобальта является до сих пор не решенной научной и технической задачей. Решение этой проблемы для ряда металлов, в том числе стронция, было выполнено с использованием сорбентов на основе краун-эфиров [1 - 3].

Екстракція кобальта краун-ефірами изучалась достаточно широко, например [4, 5], при этом возможности извлечения кобальта сорбентами на основе краун-эфиров практически не изучались. Так был получен ряд сорбентов на основе силикагеля [6] и стирол-дивинилбензольного сополимера [7, 8], но оптимальные условия сорбции кобальта, а именно pH раствора, наличие комплексообразующих лигандов, а главное краун-эфир, обеспечивающий селективное комплексообразование в данных условиях, до сих пор не найдены. Поэтому решение этих вопросов является актуальной задачей.

В работе [9] нами было описано получение нового сорбента на основе эндорцептора дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), селективно сорбирующего стронций в азотнокислых средах, с использованием в качестве исходной матрицы стирол-дивинилбензольного сополимера «Поролас-Т».

В этой работе нами впервые исследованы закономерности и особенности сорбции кобальта сорбентами на основе бензо-15-краун-5 (Б15К5), 7-тиа-бензо-15-краун-5 (7SB15К5) и ДБ18К6 (рис. 1), полученными по методике [9].

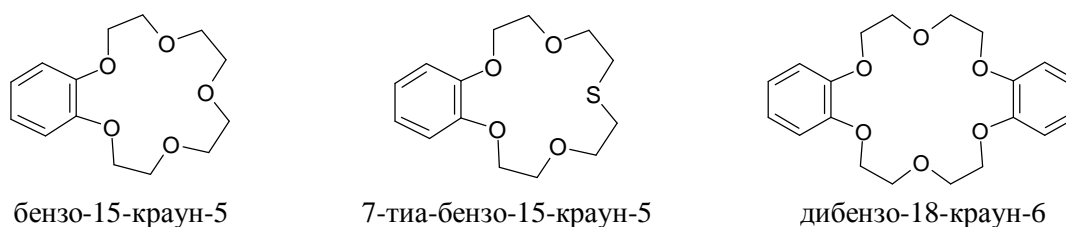


Рис. 1. Структурные формулы краун-эфиров

Постановка цели и задач научного исследования

Целью данной работы является изучение сорбционного концентрирования кобальта сорбентами на основе бензо-15-краун-5, 7-тиа-бензо-15-краун-5 и дибензо-18-краун-6.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- анализ способов извлечения кобальта сорбентами на основе краун-эфиров, полученными в настоящее время;
- определение условий сорбции кобальта – pH раствора и реагента, используемого для его создания, наличия комплексообразователей и их концентрации;
- определение емкости сорбента, коэффициента распределения и степени извлечения кобальта.

Анализ способов извлечения кобальта сорбентами на основе краун-эфиров, полученными в настоящее время

В работе [7] смесь металлов извлекали из азотнокислых растворов сорбентами, полученными сополимеризацией стирола и дивинилбензола, в присутствии различного количества ДБ18К6. Аналогичным образом получали сорбенты на основе дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) [8]. В изученных условиях максимальное значение коэффициента распределения кобальта меньше 0,5 мл/г.

Изучалась сорбция кобальта [6] сорбентами, содержащими ДБ18К6, с использованием в качестве носителя силикагеля. Значения коэффициентов распределения также были относительно невысокими, около 100 мл/г, при этом было показано отсутствие селективности по отношению к кобальту, коэффициент распределения сильно уменьшался в присутствии солей натрия и калия.

Материалы и методы исследования

Все образцы краун-эфиров были получены в Физико-химическом институте им. А.В. Богатского НАН Украины с.н.с., к.х.н. Ляпуновым А.Ю. Сорбенты с содержанием краун-эфира 5,5 % получали по методике, описанной в [9].

Для приготовления стандартного раствора кобальта с концентрацией 50 мг/л использовался стандартный образец состава раствора ионов кобальта ДСЗУ 022.78 - 98. Исследуемый раствор с концентрацией 8 мг/л готовили из стандартного раствора.

Исследуемый раствор в количестве 20 мл делили на две части по 10 мл. Сорбцию кобальта проводили из 10 мл исследуемого раствора 0,1 г сорбента, вторые 10 мл использовали при анализе для определения точной исходной концентрации. рН и концентрацию роданид-иона в исследуемом растворе создавали путем добавления рассчитанного количества растворов соляной кислоты, гидроксида лития, аммиака, роданида аммония. Точное значение рН определяли с помощью иономера И-160М.

Полученные системы, периодически перемешивая, выдерживали в течение 48 ч. Время установления равновесия было установлено предварительно. После этого раствор и сорбент разделяли фильтрованием и измеряли концентрацию кобальта на атомно-адсорбционном спектрофотометре Сатурн-4 ЭПАВ в пламени «ацетилен - воздух» по методике [10], при этом в градуировочные растворы добавлялись те же компоненты и в тех же количествах, что и в исследуемые растворы, кроме кобальта. Концентрация кобальта в градуировочных растворах составляла 2, 5, 10 мг/л.

Коэффициент распределения K_p , емкость сорбента Γ и степень извлечения кобальта R рассчитывали по формулам (1), (2) и (3) соответственно:

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

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

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

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

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

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

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

M – молярная масса кобальта, 58,93 г/моль;

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

Обсуждение результатов

В работе [4] проводили экстракцию роданидных комплексов кобальта 18-краун-6 (18К6) и ДЦГ18К6 в 1,2-дихроэтане, при этом было показано, что кобальт экстрагируется в широком интервале рН от 1 до 7. Экстракция роданидных комплексов кобальта изоамиловым спиртом также является общеизвестной. Поэтому в качестве условий нами также была выбрана сорбция из роданидных растворов с концентрацией роданида аммония 0,8 моль/л.

При этом было показано, что сорбенты на основе 7SB15K5 и B15K5 не сорбируют кобальт из солянокислых и азотнокислых растворов (рН = 1), азотнокислых растворов, содержащих SCN^- -ион 0,8 моль/л (рН = 2,5), аммиачных растворов, содержащих SCN^- -ион 0,8 моль/л (рН = 8,3). Небольшое извлечение ($K_p = 6,15$ мл/г) наблюдалось при сорбции из нейтральных растворов (рН = 7,1) сорбентом на основе B15K5. К сожалению, имеющиеся небольшие количества 7SB15K5 и B15K5 не позволили провести более широкие исследования. Поэтому в качестве краун-эфира для выяснения условий сорбции кобальта нами был выбран сорбент на основе более доступного ДБ18К6, селективное извлечение стронция которым из азотнокислых растворов нами ранее подробно изучалось [3, 9].

В работе [5] изучалась ионопарная экстракция кобальта, было показано, что кобальт экстрагируется в виде комплексов с краун-эфиром $\text{Co}(\text{OH})^+ \cdot \text{ClO}_4^- \cdot \text{L}$, а в работе [11] представлены данные мольных долей гидроксидных и аммиачных комплексов кобальта, где показано что мольная доля гидроксокомплексов $\text{Co}(\text{OH})^+$ в водных растворах максимальна при рН около 9,5. Поэтому далее нами изучалось извлечение кобальта сорбентом на основе ДБ18К6 из слабокислых, нейтральных и щелочных растворов. Для их получения кислотность регулировалась добавлением растворов аммиака или гидроксида лития. Гидроксид лития был выбран для регулировки рН, поскольку литий не образует устойчивых комплексов с ДБ18К6, в отличие от натрия и калия.

В результате получили следующие данные, представленные в табл. 1, 2 и на рис. 2.

Т а б л и ц а 1

Параметры извлечения кобальта из аммиачных растворов

рН	6,80	7,54	8,09	9,48	10,53
K_p , мл/г	9,43	18,13	24,54	89,80	1228,74
Γ , ммоль/г	0,001222	0,002240	0,002605	0,006185	0,010447
R , %	8,61	15,30	19,53	46,08	88,86

Т а б л и ц а 2

Параметры извлечения кобальта из растворов, содержащих гидроксид лития

рН	6,13	7,51	8,12	9,23	10,37
K_p , мл/г	53,16	41,13	44,66	98,98	1035,81
Γ , ммоль/г	0,004768	0,003911	0,003996	0,006465	0,008391
R , %	34,69	29,07	30,87	48,23	75,61

Из полученных данных (табл. 1, 2) видно, что с увеличением рН значительно увеличивается коэффициент распределения кобальта.

Изучение сорбции при значениях рН, больших, чем 10,5, не проводилось, поскольку при этих значениях увеличивается доля нерастворимого $\text{Co}(\text{OH})_2$, а также гидроксокомплексов $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$.

Из приведенных данных видно, что значения параметров извлечения кобальта из аммиачных растворов и растворов, содержащих гидроксид лития, имеют одинаковый порядок и закономерности изменения, что указывает на сорбцию кобальта по ионопарному механизму, поскольку увеличение рН и концентрации аммиака сильно не влияет на сорбцию кобальта по сравнению с растворами, содержащими гидроксид лития.

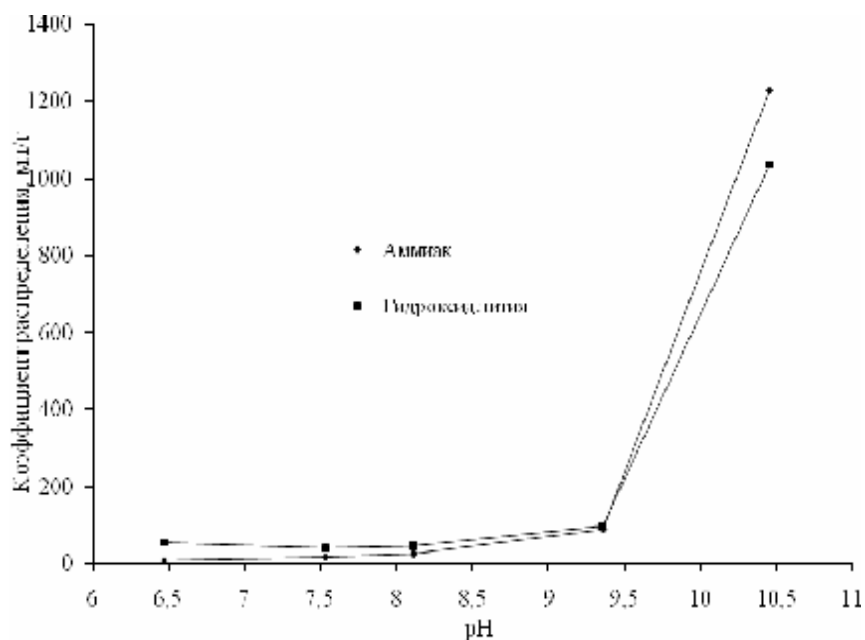
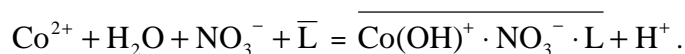


Рис. 2. Графік залежності коефіцієнта розподілу кобальта від рН в присутності аміака та гідроксиду літія

Механізм процесу можна представити рівнянням



В подальшому планується вивчення вилучення кобальту сорбентами на основі інших краун-ефірів в визначених нами умовах, а також вивчення фізико-хімічних закономірностей сорбції кобальту – ізотерми, кінетики, селективності сорбції, впливу концентрації краун-ефіра в сорбенті на параметри процесу, аналітичного, радіохімічного та технологічного застосування отриманих результатів.

Висновки

Вперше вивчені умови сорбції кобальту сорбентами на основі бензо-15-краун-5, 7-тіа-бензо-15-краун-5 та дибензо-18-краун-6. Визначено умови, в яких проходить сорбція кобальту. Визначено коефіцієнти розподілу кобальту, ємність сорбента та ступінь вилучення кобальту. Отримані результати дозволяють передбачити, що сорбція кобальту протікає за тим же механізмом, що і екстракція, а саме з утворенням іонних пар.

СОРБЦІЯ КОБАЛЬТУ КРАУН-ЕФІРАМИ, ІММОБІЛІЗОВАНИМИ В ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ

В.С. Манік, І.І. Довгий, О.Ю. Ляпунов

Досліджені сорбційні властивості сорбентів на основі бензо-15-краун-5, 7-тіа-бензо-15-краун-5 і дибензо-18-краун-6 при витяганні кобальту, а саме – визначені коефіцієнти розподілу, ємність сорбенту, ступінь витягання кобальту, закономірність зміни коефіцієнта розподілу в залежності від рН вихідного розчину і наявності комплексоутворювачів.

COBALT SORPTION by CROWN ETHERS IMMOBILIZED in a POLYMER MATRIX**V. Manik, I. Dovgyu, A. Lyapunov**

Sorption properties of sorbents on the basis of benzo-15-crown-5, 7-tia-benzo-15-crown-5 and dibenzo-18-crown-6 in the cobalt extraction process were investigated. It was determined namely: distribution coefficients, sorption capacity, cobalt extraction level, distribution coefficient change regularity, depending on initial solution pH and .complexation agents' presence.

Список использованных источников

1. *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.
2. *Extraction-chromatographic recovery of ⁹⁰Sr from spent nuclear fuel / V.V. Shapovalov [and oth.] // Radiochemistry.* – 2006. – Vol. 48. - No. 1. – P. 53 – 54.
3. *Бежин Н.А.* Селективность сорбции стронция новым сорбентом на основе эндорцептора дибензо-18-краун-6 / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, А.Ю. Ляпунов // *Вісник Кременчуцького національного університету ім. М. Остроградського.* – 2012. – № 2 (73). – С. 197 – 199.
4. *Yoshio M.* Analytical applications of crown ether extraction of cobalt thiocyanate complex with ammonium-crown ether complex / M. Yoshio, M. Ugamura, H. Noguchi and M. Nagamatsu // *Analytical letters.* – 1978. – A 11. - No. 4. – P. 281 – 286.
5. *Khalifa S.M.* Ion-pair extraction of Co(II) by crown ethers from perchlorate medium / S.M. Khalifa, H.F. Aly // *Talanta.* – 1989. – Vol. 36. - No. 3. – P. 406 – 408.
6. *Hanzel R.* Sorption of cobalt on modified silica gel materials / R. Hanzel, P. Rajec // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* – 2000. – Vol. 246. - No. 3. – P. 607 – 615.
7. *Yakshin V.V.* Sorption of metals with dibenzo-18-crown-6 immobilized in polymer matrix from nitric acid solutions / V.V. Yakshin, O.M. Vilkova // *Doklady Physical Chemistry.* – 2009. – Vol. 428. - No. 1. – P. 172 - 174.
8. *Yakshin V.V.* Metal extraction from nitric acid solutions by the macrocyclic endoreceptor dicyclohexyl-18-crown-6 immobilized in a polymer matrix / V.V. Yakshin, O.M. Vilkova, N.A. Tsarenko, A.Yu. Tsivadze // *Doklady Chemistry.* – 2010. – Vol. 430. - No 2. – P. 54 - 57.
9. *Бежин Н.А.* Получение нового сорбента на основе эндорцептора дибензо-18-краун-6 / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, А.В. Балиоз // *Зб. наук. пр. СНУЯЕтаП.* – 2012. – Вып. 1 (41). – С. 115 - 119.
10. *Маник В.С.* Особенности атомно-абсорбционного определения кобальта с использованием пламенной и электротермической атомизации / В.С. Маник, И.И. Довгий, А.Ю. Ляпунов // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Сер. Биология, химия.* – 2012. – Т. 25 (64). - № 1. – С. 294 – 299.
11. *Лакиза Н.В.* Равновесие и кинетика процессов разделения и концентрирования ионов переходных металлов карбоксиэтилированными полисилоксанами: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Екатеринбург, 2007. – С. 54 – 59.

Надійшла до редакції 11.02.2013 р.