

УДК 66.081:544.135

Н.А. Бежин, И.И. Довгий, О.В. Кожура

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ НОВЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ЭНДОРЕЦЕПТОРА ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности  
Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепрпетровск

Изучены физико-химические особенности сорбции стронция новым сорбентом на основе эндорецептора дибензо-18-краун-6, а именно изотерма сорбции и кинетические закономерности сорбции и десорбции стронция.

### Введение

Отработанное ядерное топливо и радиоактивные отходы имеют высокую активность из-за присутствия долгоживущих изотопов, одним из которых является стронций, период полураспада ( $T_{1/2}$ ) которого составляет 28,7 лет [1]. Его селективное извлечение позволяет значительно снизить активность отходов, что упрощает их дальнейшую переработку и хранение. Кроме того,  $^{90}\text{Sr}$  широко применяют в качестве источников  $\beta$ -излучения [2].

Огромный интерес для извлечения стронция представляют сорбенты импрегнированные краун-эфирами, позволяющие селективно извлекать его из растворов чрезвычайно сложного солевого состава.

Для селективного сорбционного извлечения стронция получен ряд сорбентов на основе дициклогексил-18-краун-6 [3–6] и его производных [3–8], однако они обладают рядом недостатков. Прежде всего, это достаточно высокая растворимость дициклогексил-18-краун-6 в воде, ведущая к его вымыванию из сорбционной системы. К тому же не следует забывать о его токсичности и дороговизне.

В отличие от дициклогексил-18-краун-6 дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) практически не растворим в воде, что значительно уменьшает процент вымывания его из сорбционной системы, к тому же он не токсичен и значительно дешевле.

Ранее нами было описано получение нового сорбента на основе эндорецептора ДБ18К6 с использованием в качестве исходной матрицы — смолы «Поролас-Т» [9]. Были изучены его сорбционные свойства по извлечению стронция из растворов с различной концентрацией азотной кислоты, в частности было установлено, что с повышением концентрации кислоты коэффициент распределения стронция увеличивается.

В связи с этим актуальным является даль-

нейшее изучение физико-химических особенностей сорбции, а именно изотермы сорбции и кинетических закономерностей сорбции и десорбции.

### Экспериментальная часть

Получение сорбента. Методика получения сорбента описана нами ранее в [9].

Исследование кинетики сорбции. 10 мл исследуемого раствора стронция с концентрацией 8 мг/л и концентрацией азотной кислоты 3 М смешивали с 0,1 г полученной краунсодержащей смолы. Исследуемый раствор готовился из рассчитанных объемов раствора стронция с концентрацией 50 мг/л и концентрированной азотной кислоты. Полученные системы периодически перемешивали. Спустя 8, 16, 24, 32, 40, 48 и 56 ч соответствующие растворы отфильтровывали и измеряли концентрацию стронция на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-4 ЭПАВ в пламене «ацетилен-воздух» по методике [10]. Коэффициент распределения стронция рассчитывали по формуле:

$$K_p = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{кон}}} \cdot \frac{V_p}{m_{\text{сор}}} \text{ мл/г,}$$

где  $C_{\text{исх}}$  — концентрация стронция в исходном растворе, мг/л;  $C_{\text{кон}}$  — концентрация стронция в растворе после сорбции, мг/л;  $V_p$  — объем исходного раствора, взятого на сорбцию, мл;  $m_{\text{сор}}$  — масса краунсодержащего сорбента, взятого на сорбцию, г.

Исследование кинетики десорбции. 0,1 г 5,5% краунсодержащей смолы насыщенной извлеченным стронцием смешивали с 10 мл бидистиллированной воды. Полученные системы периодически перемешивали. Спустя 4, 8, 16 и 24 ч соответствующие растворы отфильтровывали и измеряли концентрацию стронция по методике [11]. Коэффициент распределения стронция при десорбции

Коэффициенты распределения стронция (мл/г) в зависимости от времени сорбции

| Концентрация ДБ18К6, % | Время сорбции, ч |        |        |        |         |         |         |         |
|------------------------|------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
|                        | 0                | 8      | 16     | 24     | 32      | 40      | 48      | 56      |
| 2,3%                   | 0                | 20,261 | 46,674 | 59,403 | 64,741  | 69,917  | 71,233  | 71,532  |
| 3,9%                   | 0                | 23,707 | 55,546 | 69,190 | 79,860  | 90,357  | 95,314  | 95,769  |
| 5,5%                   | 0                | 29,536 | 63,660 | 80,582 | 102,107 | 120,541 | 135,467 | 136,984 |

рассчитывали по формуле:

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

где  $C_{исх}$  — концентрация стронция в исходном растворе, мг/л;  $C_{кон}$  — концентрация стронция в растворе после сорбции, мг/л;  $C_{дес}$  — концентрация стронция в растворе после десорбции, мг/л;  $V_p$  — объем исследуемого раствора, взятый на десорбцию, мл;  $m_{сор}$  — масса краунсодержащего сорбента, взятого на десорбцию, г.

Построение изотермы сорбции. 10 мл исследуемого раствора с различным содержанием стронция и концентрацией азотной кислоты 3 М смешивали с 0,1 г полученной краунсодержащей смолы с различным содержанием ДБ18К6. Исследуемые растворы готовились из различных объемов раствора стронция с концентрацией 50 мг/л и концентрированной азотной кислоты. Полученные системы периодически перемешивали. Спустя 48 ч растворы отфильтровывали. Исходную и конечную концентрацию стронция в растворе определяли как описано в [10].

Концентрацию стронция в сорбенте после сорбции рассчитывали по формуле:

$$C_{кон}^{сор} = (C_{исх}^p - C_{кон}^p) \cdot \frac{V_p \cdot \rho_{сор}}{m_{сор}} \text{ мг/л,}$$

где  $C_{исх}^p$  — концентрация стронция в исходном растворе, мг/л;  $C_{кон}^p$  — концентрация стронция в растворе после сорбции, мг/л;  $V_p$  — объем исследуемого раствора, взятый на сорбцию, мл;  $m_{сор}$  — масса краунсодержащего сорбента, взятого на сорбцию, г;  $\rho_{сор}$  — плотность краунсодержащего сорбента, г/мл.

**Результаты и их обсуждение**

Результаты изучения кинетики сорбции стронция представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Из полученных результатов видно, что более 60% стронция извлекается в течение 24 ч, после чего наступает более медленная стадия установления сорбционного равновесия. Насыщение смолы стронцием происходит за 48 ч.

Результаты кинетики десорбции стронция из сорбента, импрегнированного 5,5% эндорцефтора ДБ18К6, представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Установлено, что стронций в значительной степени десорбируется в течение 8 ч (около 85%),

после чего наступает более медленная стадия установления равновесия. Таким образом, почти полное извлечение стронция (более 97%) из сорбента достигается за 24 ч.

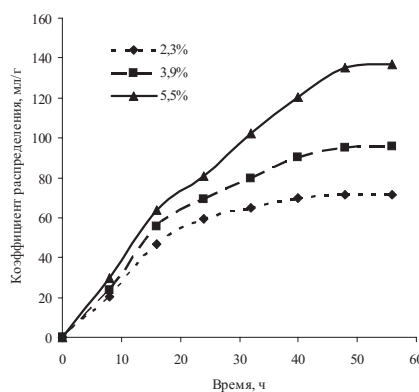


Рис. 1. Кинетическая кривая сорбции стронция

Коэффициенты распределения стронция (мл/г) в зависимости от времени десорбции

| Время, ч                        | 0       | 4      | 8      | 16    | 24    |
|---------------------------------|---------|--------|--------|-------|-------|
| Коэффициент распределения, мг/л | 135,467 | 64,123 | 20,530 | 4,700 | 3,805 |

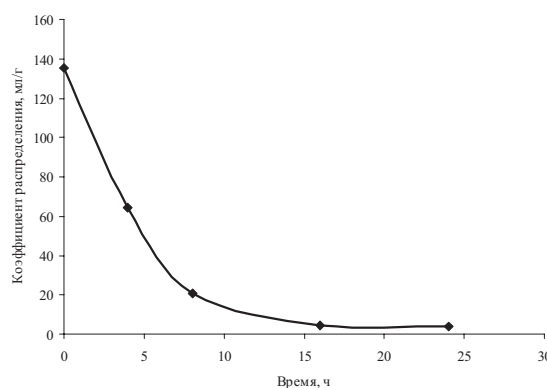


Рис. 2. Кинетическая кривая десорбции стронция

Данные для построения изотермы сорбции стронция, представлены в табл. 3, а изотермы сорбции и их уравнения для различной концентра-

Концентрация стронция (мг/л) в сорбенте после сорбции

| Концентрация<br>ДБ18К6 | Исходная концентрация стронция в растворе, мг/л |          |          |          |          |          |
|------------------------|---|----------|----------|----------|----------|----------|
|                        | 0   | 5,2809   | 7,3033   | 9,4382   | 13,3334  | 17,4157  |
| 2,3%                   | 0   | 111,1703 | 159,8462 | 212,6374 | 301,7802 | 401,2143 |
| 3,9%                   | 0   | 134,0659 | 188,9945 | 250,0989 | 353,8077 | 467,8132 |
| 5,5%                   | 0   | 163,2033 | 228,533  | 297,9725 | 420,4176 | 553,1429 |

ции краун-эфира на рис. 3.

Из графика видно, что изотерма сорбции стронция имеет линейную зависимость в изученном интервале концентраций, в котором коэффициент распределения не меняется. Изотерма сорбции описывается уравнением:

$$\bar{C} = f(C),$$

где  $\bar{C}$  — текущая концентрация стронция в сорбенте, мг/л;  $C$  — текущая концентрация стронция в растворе, мг/л.

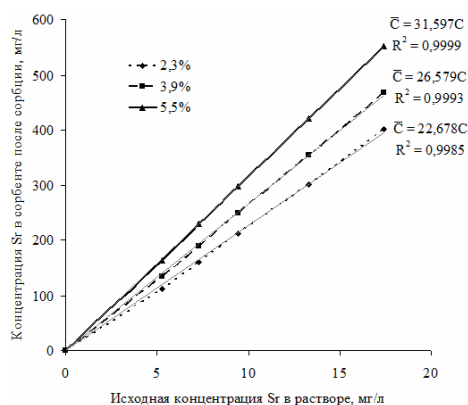


Рис. 3. Изотерма сорбции стронция

**Выводы**

Изучены физико-химические особенности сорбции стронция новым сорбентом на основе эндорцептора Д18К6, а именно изотерма сорбции и кинетические закономерности сорбции и десорбции стронция.

Установлено, что более 60% стронция извлекается в течение 24 ч, после чего наступает более медленная стадия установления сорбционно-го равновесия. Насыщение смолы стронцием происходит за 48 ч.

Стронций в значительной степени десорбируется в течение 8 ч (около 85%), после чего наступает более медленная стадия установления равновесия. Таким образом, почти полное извлечение стронция (более 97%) из сорбента достигается за 24 ч.

Изотерма сорбции стронция полученным сорбентом имеет линейную зависимость в изученном интервале концентраций, в котором коэффициент распределения не изменяется.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Аналитическая химия стронция / Н.С. Полуэктов, В.Т. Мищенко, Л.И. Кононенко, С.В. Бельтюкова. — М.: Наука, 1978. — 223 с.
2. Несмеянов А.Н. Радиохимия. — М.: Химия, 1972. — 592 с.
3. Твердые гранулированные поглотители металлов на основе макроциклических полиэфиров / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, Н.А. Царенко, Б.Н. Ласкорин // Доклады Академии наук. — 1992. — Т.324. — № 1. — Р.144-146.
4. Методы получения твердых экстрагентов на основе краун-эфиров в полимерных матрицах / В.В. Якшин, Н.А. Царенко, Н.Г. Жукова, Б.Н. Ласкорин // Доклады Академии наук. — 1992. — Т.325. — № 4. — Р.748-750.
5. 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. — № 2. — P.54-57.
6. Kremlyakova N.Y. Determination of radiostrontium in environmental objects by extraction chromatography using TVEX-DCH18C6 // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 1993. — Vol.170. — № 1. — P.189-196.
7. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. An ESR study of radiation-chemical transformation of 4,4'(5')-di(tertbutylcyclohexano)-18-crown-6 and its solution in 1-octanol at 77 K // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2010. — Vol.284. — P.641-645.
8. Horwitz E.Ph., Chiarizia R., Dietz M.L. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin // Solvent Extraction and Ion Exchange. — 1992. — Vol.10. — № 2. — P.313-336.
9. Бежин Н.А., Довгий И.И., Балиоз А.В. Получение нового сорбента на основе эндорцептора дибензо-18-краун-6 // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. — 2012. — № 1 (41). — С. 115-119.
10. Бежин Н.А., Довгий И.И., Ляпунов А.Ю. Применение ионизационных буферов для атомно-абсорбционного определения стронция с использованием пламенной атомизации // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Сер. Биология, химия. — 2012 — Т.25 (64). — № 1. — С.277-283.

Поступила в редакцию 27.03.2012