



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **74423** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
B01D 15/00
B01J 20/00
C02F 1/28 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2012 04772	(72) Винахідник(и): Бежин Микола Олексійович (UA), Довгий Ілларіон Ігорович (UA)
(22) Дата подання заявки: 17.04.2012	(73) Власник(и): СЕВАСТОПОЛЬСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЯДЕРНОЇ ЕНЕРГІЇ ТА ПРОМИСЛОВОСТІ, вул. Курчатова, 7, м. Севастополь, 99015 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.10.2012	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2012, Бюл.№ 20	

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СОРБЕНТУ "ПОРОЛАС-ДБ18К6-SR"

(57) Реферат:

Спосіб одержання сорбенту "Поролас-ДБ18К6-Sr" полягає в імпрегнуванні краун-ефіру на полімерну матрицю. Як полімерну матрицю використовують неіоногенний сорбент "Поролас-Т", а як краун-ефір - дибензо-18-краун-6.

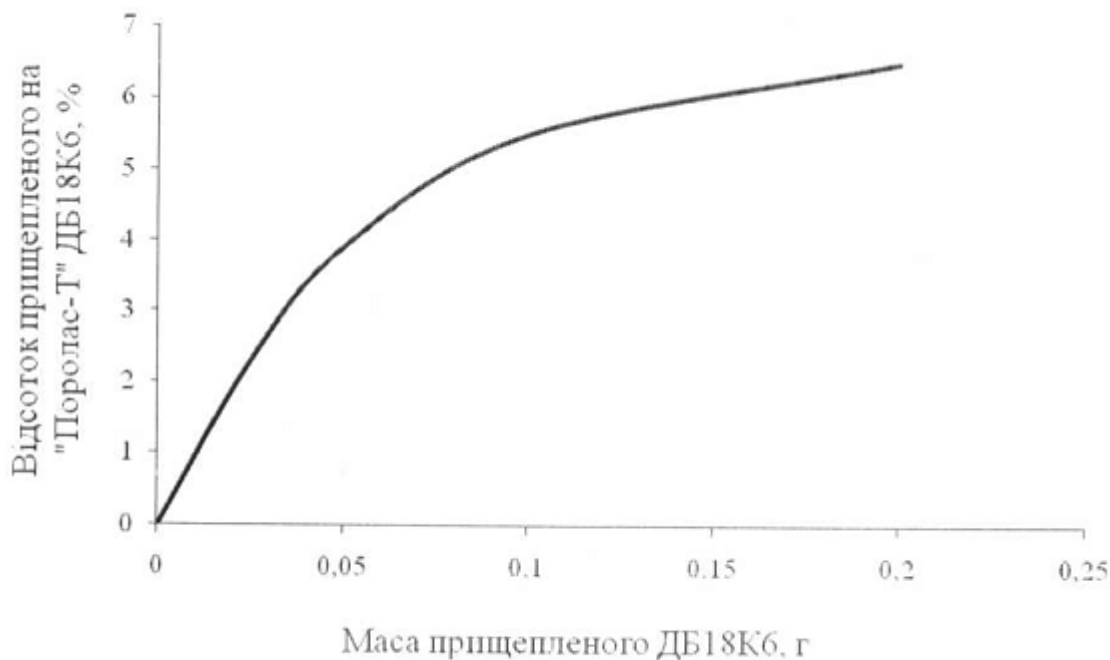


Fig. 1

U
UA 74423

Корисна модель належить до галузі хімічних технологій, зокрема до сорбційних матеріалів. Може застосовуватися для селективного витягання стронцію з водних розчинів складного сольового складу, у тому числі з рідких радіоактивних відходів, азотнокислих розчинів відпрацьованого ядерного палива.

5 Найбільш близькими аналогами пропонованої корисної моделі є сорбент Sr-Спец [1-2] і твердий екстрагент (ТВЕКС) на основі дициклогексил-18-краун-6, імпрегнованого в стирол-дивінілбензолну матрицю [3].

Сорбент Sr-Спец одержують шляхом нанесення розчину ди-трет-бутил-дициклогексил-18-краун-6 в октанолі-1 на інертний пористий носій (Amberlite XAD-7 або Amberchrom CG-71 ms).

10 Твердий екстрагент на основі дициклогексил-18-краун-6, імпрегнованого в стирол-дивінілбензолну матрицю, одержують шляхом полімеризації суміші стиролу, 58 %-го дивінілбензолу, динітрилу азодіізомасляної кислоти, дицикло-гексил-18-краун-6 і 0,75 %-го водного розчину крохмалю.

15 Недоліками наведених аналогів є те, що для їх одержання використовується дициклогексил-18-краун-6 і його похідні, які мають досить високу розчинність у воді, що веде до їх вимивання із сорбційної системи, а також високу токсичність і дорожнечу.

Суть корисної моделі полягає в одержанні стронцій-селективного сорбенту на основі малорозчинного у воді нетоксичного і відносно дешевого дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), відсоток вимивання якого із сорбційної системи значно менше, чим дициклогексил-18-краун-6.

20 Технічний результат досягається шляхом використання як краун-ефіру ендорецептора дибензо-18-краун-6 з використанням як вихідної матриці - неіоногенного сорбенту "Поролас-Т".

Спосіб одержання сорбенту "Поролас-ДБ18К6-Sr" полягає в наступному. Вихідну полімерну матрицю "Поролас-Т" промивають бідистильованою водою. Після цього визначають вміст стронцію в промивній воді на атомно-адсорбційному спектрофотометрі "Сатурн-4" з електротермічним атомізатором. Якщо концентрація стронцію в досліджуваній пробі перебуває в межах нульового розчину, сорбент готовий до подальшого використання. Якщо це значення перевищене, промивання повторюють доти, поки не одержать чистий від стронцію сорбент.

Після промивання сорбент "Поролас-Т" сушать при температурі 80 °С у сушильній електрошафі до встановлення постійної маси. Потім у висушену смолу "Поролас-Т" імпрегнують різну кількість ДБ18К6: 0,025; 0,05; 0,1 і 0,2 г, для чого зважену кількість ДБ18К6 розчиняють в 10 мл хлороформу і змішують з 1 г "Поролас-Т". Отриману суміш нагрівають протягом двох годин при 60 °С у роторному випарнику. Далі температуру піднімають до 65-70 °С і відганяють хлороформ. Отриманий сорбент сушать при кімнатній температурі до встановлення постійної маси.

35 Кількість ДБ18К6, імпрегнованого в "Поролас-Т", розраховується за формулою:

$$m_{KE} = m_{n,KE} - m_{k,KE} \text{ г,}$$

де $m_{n,KE}$ - маса ДБ18К6, взята для приготування сорбенту, г;

$m_{k,KE}$ - маса ДБ18К6, що залишилась на стінках колби випарника, г.

Відсоток ДБ18К6, імпрегнованого в "Поролас-Т", визначається за формулою:

40
$$\omega_{KE} = \frac{m_{KE}}{m_{сop}} \cdot 100\%$$
,

де $m_{сop}$ - маса отриманого сорбенту, г.

Кількість хлороформу, що залишився в зернах сорбенту, розраховується за формулою:

$$m_{CHCl_3} = m_{KCC} - m_{KЭ} \text{ г.}$$

У результаті одержали сорбенти, склад яких наданий у табл. 1.

45

Таблиця 1

Концентрація ДБ18К6, %	Маса	Склад одержаного сорбенту			Загальна маса одержаного сорбенту, г	Втрати ДБ18К6, г
	ДБ18К6, взята на одержання сорбенту, г	Маса "Поролас-Т", г	Маса ДБ8К6, г	Маса хлороформу, г		
2,3 %	0,0255	1,0045	0,0250	0,0591	1,0885	0,0005
	0,0261	1,0186	0,0225	0,0726	1,1167	0,0006
3,9 %	0,0523	1,0283	0,0452	0,0921	1,1656	0,0071
	0,0532	1,0108	0,0459	0,1209	1,1776	0,0073
5,5 %	0,1011	1,0755	0,0834	0,3569	1,5158	0,0177
	0,1020	1,0160	0,0816	0,3859	1,4835	0,0201
6,5 %	0,2022	1,0434	0,1176	0,6482	1,8092	0,0846
	0,2028	1,0554	0,1216	0,6907	1,8677	0,0812

Залежність концентрації ДБ18К6 в отриманому сорбенті від маси ДБ18К6, взятої спочатку на сорбцію, показана на фіг. 1. Наочно видно, що при збільшенні вихідної кількості ДБ18К6 відбувається насичення матриці краун-ефіром, що призводить до його втрат на стадії іммобілізації. Максимальне насичення сорбенту, одержуваного цим методом, не більше 7 %. Втрати краун-ефіру в ході щеплення, можна мінімізувати, вертаючи ендорецептор для одержання нового сорбенту.

Одержаний сорбент показує високі сорбційні властивості стосовно витягання стронцію. Приклад 1. Стронцій витягували з розчинів з різною концентрацією азотної кислоти 0,1; 1; 3; 5 і 7 М сорбентами із вмістом ДБ18К6 2,3; 3,9; 5,5 %. Було визначено, що з підвищенням концентрації кислоти і краун-ефіру в сорбенті збільшується і коефіцієнт розподілу стронцію. Отримані результати надані в табл. 2 і на фіг. 2. Обробка експериментальних даних проводилася за формулою:

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

де $C_{\text{вих}}$ - концентрація стронцію у вихідному розчині, мг/л;

$C_{\text{кін}}$ - концентрація стронцію в розчині після сорбції, мг/л;

V_p - об'єм вихідного розчину, взятого на сорбцію, мл;

$m_{\text{сор}}$ - маса сорбенту, взятого на сорбцію, г.

Таблиця 2

Концентрація ДБ18К6	Концентрація кислоти				
	0,1 М HNO ₃	1 М HNO ₃	3 М HNO ₃	5 М HNO ₃	7 М HNO ₃
2,3 %	8,502	15,86	68,792	111,52	139,334
3,9 %	1,332	28,202	94,54	143,32	174,457
5,5 %	34,917	52,679	135,467	192,91	236,668

Отримані високі коефіцієнти розподілу при десорбції стронцію із сорбенту бідистильованою водою. Коефіцієнт розподілу стронцію зменшився щодо вихідного після сорбції 135,467 мл/г до 3,805 мл/г після десорбції, що говорить майже про повне витягання стронцію з досліджуваного сорбенту при десорбції. Обробка експериментальних даних проводилася за формулою:

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

де $C_{\text{вих}}$ - концентрація стронцію до сорбції, мг/л;

$C_{\text{кін}}$ - концентрація стронцію в розчині після сорбції, мг/л;

$C_{\text{дес}}$ - концентрація стронцію в розчині після десорбції, мг/л;

V_p - об'єм досліджуваного розчину, взятий на десорбцію, мл;

$m_{\text{сор}}$ - маса сорбенту, взятої на десорбцію, г.

Приклад 2. При підрахунку вибивання краун-ефіру було визначено, що відсоток вимивання ендорецептора ДБ18К6 з отриманого сорбенту не перевищує 3 % при однократному проведенні процесу протягом 48 годин, що суттєво відрізняє його від підданого вимиванню дициклогексил-

18-краун-6, найбільш часто використовуваного для створення стронцій-селективних сорбентів. Дослідження кінетики сорбції стронцію отриманим сорбентом показує, що основне сорбційне витягання стронцію проходить протягом 24 годин, після чого настає більш повільна стадія встановлення сорбційної рівноваги. Загальна ж тривалість сорбції становить 48 годин. Отримані результати надані в табл. 3 і на фіг. 3.

Таблиця 3

Концентрація ДБ18К6, %	Тривалість сорбції, год.							
	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	69,19	79,86	90,357	95,314	95,769
5,5 %	0	29,536	63,66	80,582	102,107	120,541	135,467	136,984

Приклад 3. Результати кінетики десорбції стронцію із сорбенту, імпрегнованого 5,5 % ендорецептора ДБ18К6, показують, що стронцій значною мірою десорбується протягом 8 годин (близько 85 %), після чого настає більш повільна стадія встановлення рівноваги. У такий спосіб майже повне витягання стронцію (більш 97 %) із сорбенту досягається за 24 години. Результати досліджень зведені в табл. 4 і на фіг. 4.

Таблиця 4

Час, год.	1	4	8	16	24
Коефіцієнт розподілу, мг/л	135,467	64,123	20,53	4,7	3,805

Приклад 4. Ізотерма сорбції стронцію отриманим сорбентом має лінійну залежність у вивченому інтервалі концентрацій, тобто, коефіцієнт розподілу практично не змінюється. Результати побудови ізотерми сорбції стронцію отриманим сорбентом зведені в табл. 5 і на фіг. 5.

Таблиця 5

Концентрація ДБ18К6	Вихідна концентрація стронцію в розчині, 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

Приклад 5. Оцінка селективності сорбційного витягання стронцію показала, що сорбент проявляє селективність стосовно стронцію. З вивчених металів коефіцієнти розподілу K і S_a менше на порядок, а в інших металів на два й більш порядки. Результати визначення селективності витягання стронцію надані у табл. 6. Обробка експериментальних даних проводилася за формулою:

$$\beta_{\text{Sr/Me}} = \frac{K_{\text{pSr}}}{K_{\text{pMe}}},$$

де K_{pSr} - коефіцієнт розподілу стронцію;

K_{pMe} - коефіцієнт розподілу досліджуваного на селективність металу.

Таблиця 6

Результати	Елемент					
	Na	K	Ca	Cs	Ba	Co
K_{pSr} , МЛ/Г	135,467	135,467	135,467	135,467	135,467	135,467
K_{pMe} , мл/г	1,1387	15,8974	17,1245	<0,01	2,8101	0,0169
$\beta_{Sr/Me}$	118,9664	8,5213	7,9107	>10000	48,2072	8015,8

Приклад 6. Сорбційне витягання радіоактивного ^{90}Sr сорбентом, імпрегнованим ДБ18К6, проводили з розчинів з різною концентрацією азотної кислоти 0,1; 1; 3; 5; 7 і 9 М. Було визначено, що коефіцієнти розподілу стронцію при сорбції радіоактивного ^{90}Sr близькі до коефіцієнтів на природній суміші ізоотопів. Також це може вказувати на радіаційну стійкість отриманого сорбенту. Отримані результати зведені в табл. 7 і на фіг. 6. Визначену на радіометрі активність в імпл/с перераховували в Бк/л за формулою:

$$A = \frac{N_{\text{сер}} - N_{\text{ф}}}{V \cdot E},$$

де $N_{\text{сер}}$ - середня кількість виміряних імпульсів від однієї проби, імпл/с;

$N_{\text{ф}}$ - фонове значення імпульсів, імпл/с;

E - коефіцієнт ефективності перерахункової установки;

V - об'єм проби, взятої для аналізу, л. Коефіцієнт розподілу обчислювали за формулою:

$$K_p = \frac{A_{\text{вих}} - A_{\text{кін}}}{A_{\text{кін}}} \cdot \frac{V_p}{m_{\text{сор}}} \text{ мл/г}$$

де $A_{\text{вих}}$ - активність вихідного радіоактивного розчину ^{90}Sr , Бк/л;

$A_{\text{кін}}$ - активність радіоактивного розчину ^{90}Sr після сорбції, Бк/л;

V_p - об'єм радіоактивного розчину, взятий на сорбцію, мол;

$m_{\text{сор}}$ - маса сорбенту, взятого на сорбцію, г.

Таблиця 7

Досліджуваний параметр	Концентрація HNO_3					
	0,1 М	1 М	3 М	5 М	7 М	9 М
$A_{\text{вих}}$, Бк/л	$2,51 \cdot 10^5$	$2,51 \cdot 10^5$	$2,51 \cdot 10^5$	$2,51 \cdot 10^5$	$2,51 \cdot 10^5$	$2,51 \cdot 10^5$
$A_{\text{кін}}$, Бк/л	$1,961 \cdot 10^5$	$1,425 \cdot 10^5$	$0,958 \cdot 10^5$	$6,766 \cdot 10^5$	$0,655 \cdot 10^5$	$0,595 \cdot 10^5$
K_p , мол/г	27,985	76,098	161,914	227,694	283,4	321,85

Таким чином, отриманий сорбент підтвердив високі сорбційні властивості при сорбції радіоактивного ^{90}Sr .

Джерела інформації:

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. Horwitz E.Ph. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin / E.Ph. Horvitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz // Solvent Extraction and Ion Exchange.-1992. - Vol. 10, No. 2. - P. 313-336.

3. 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.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання сорбенту, що полягає в імпрегнуванні краун-ефіру на полімерну матрицю, який **відрізняється** тим, що як полімерну матрицю використовують неіоногенний сорбент "Поролас-Т", а як краун-ефір - дибензо-18-краун-6.

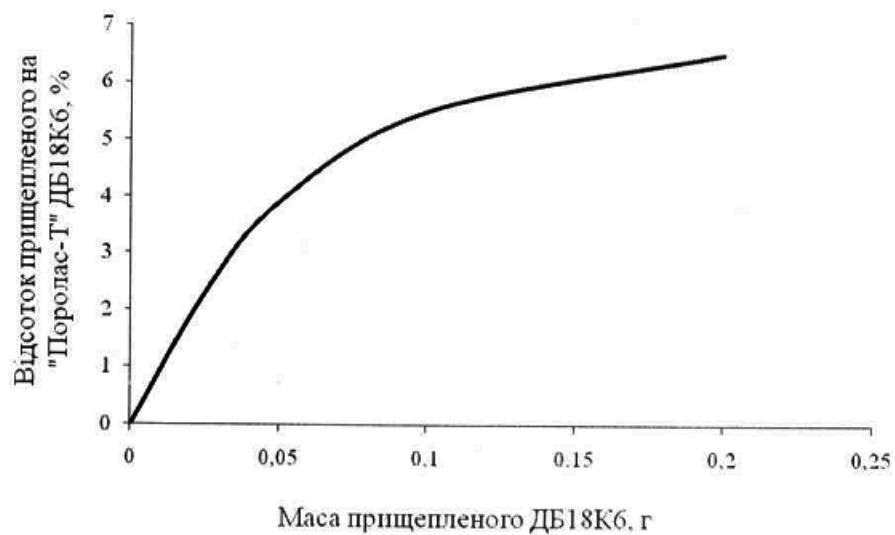


Fig. 1

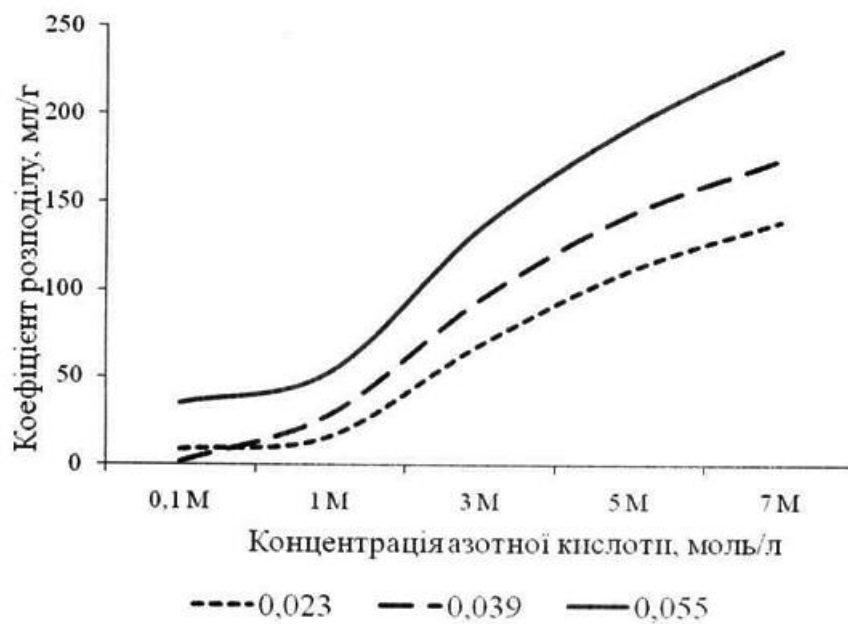


Fig. 2

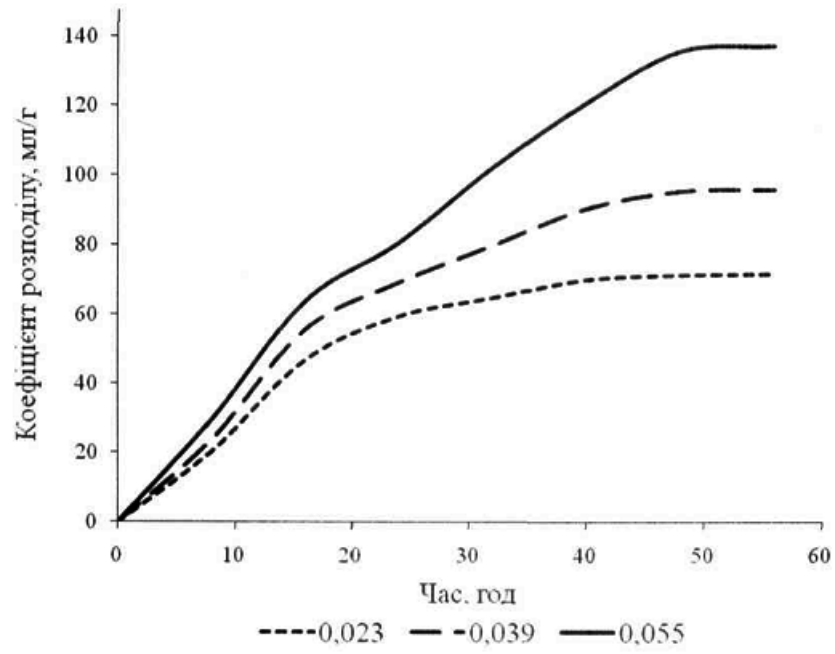


Fig. 3

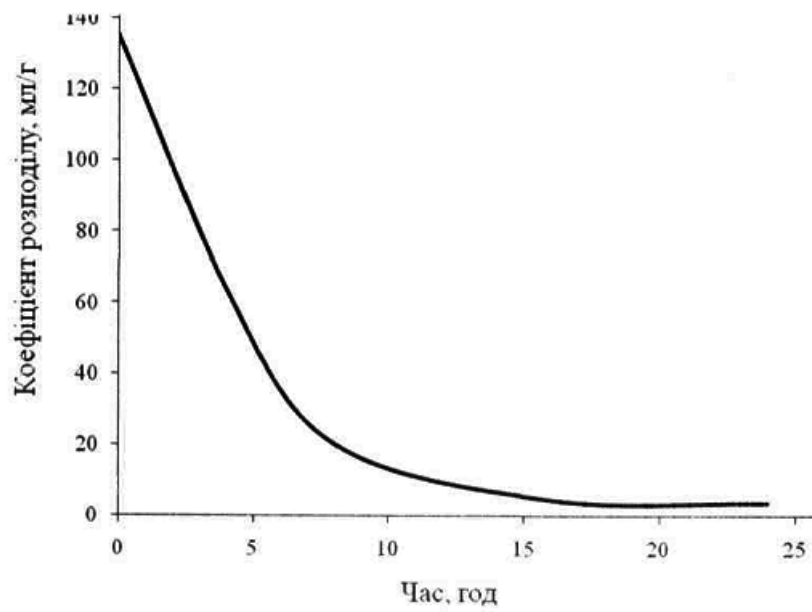


Fig. 4

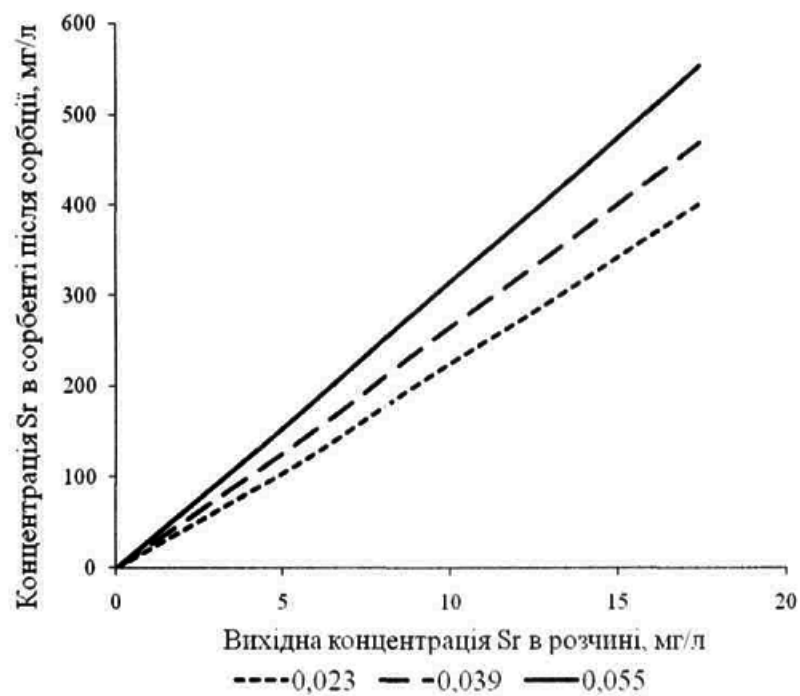


Fig. 5

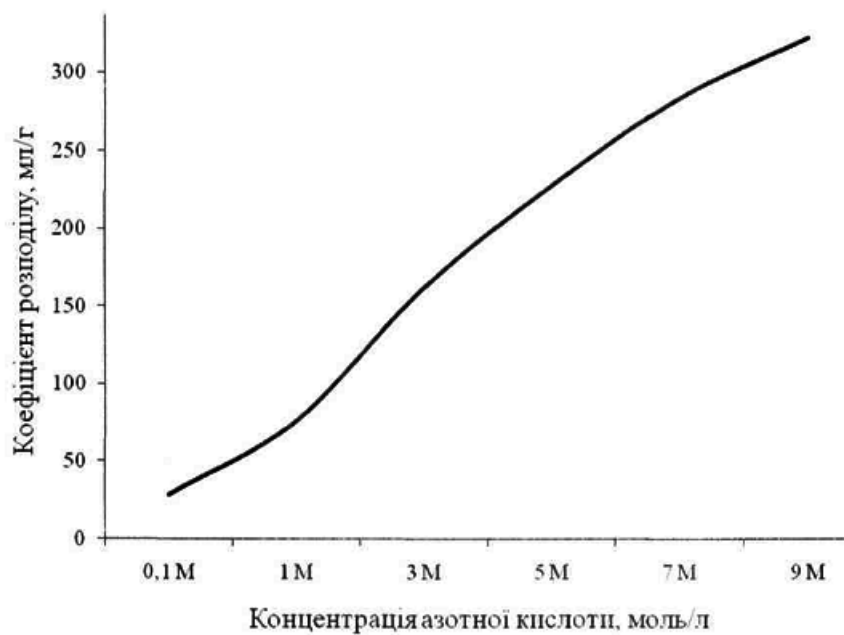


Fig. 6

Комп'ютерна верстка Л. Купенко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601