

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ Eu(III) ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД НА ТОДГА-СОДЕРЖАЩЕМ СОРБЕНТЕ AXIONIT MND40T

© 2021 г. В. В. Милютин*, Н. А. Некрасова, А. А. Бессонов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: vmluytin@mail.ru

Получена 19.08.2019, после доработки 24.12.2019, принята к публикации 27.12.2019

Определены зависимости статической емкости (СЕ) сорбента марки AXIONIT MND40T на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) по Eu(III) от концентрации HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и HClO_4 . Показано, что значения СЕ увеличиваются при повышении концентрации кислоты. В диапазоне концентраций 2–4 моль/дм³ в азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых растворах СЕ сорбента AXIONIT MND40T по европнию примерно одинакова, в сернокислых средах емкость сорбента значительно ниже. В результате обработки изотерм сорбции европия сорбентом AXIONIT MND40T получены значения максимальной емкости и констант адсорбции ($K_{\text{ад}}$) в разных средах. На основании данных ИК спектроскопии предложен механизм извлечения европия из азотнокислых сред сорбентом AXIONIT MND40T.

Ключевые слова: сорбция, ТВЭКСы, тетраоктилдигликольамид, РЗЭ

DOI: 10.31857/S0033831121010068

ВВЕДЕНИЕ

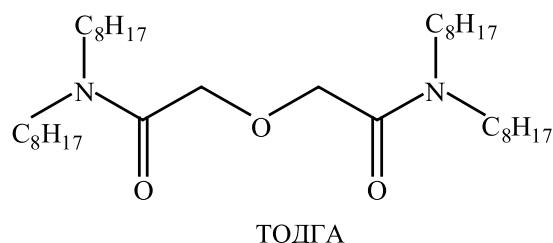
В предыдущей работе [1] нами были изучены сорбционные характеристики различных сорбентов на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА, TODGA) по отношению к ионам Eu(III), Th(IV) и U(VI) в азотнокислых растворах. Установлено, что статическая емкость сорбентов увеличивается с ростом содержания ТОДГА в сорбенте и с ростом концентрации азотной кислоты в исходном растворе. Была показана стабильность сорбционных характеристик исследованных сорбентов при их использовании в режиме повторяющихся циклов сорбция–десорбция. Определено, что сорбенты (ТВЭКСы), полученные путем совместной сополимеризации мономеров и экстрагента, обладают лучшими сорбционными и кинетическими характеристиками по сравнению с сорбентами, полученными методом импрегнирования готовой полимерной матрицы.

В работе [2] была изучена химическая и радиационная стойкость импрегнатов и ТВЭКСов на основе ТОДГА российского производства. В настоящей работе были исследованы сорбционные ха-

рактеристики ТОДГА-содержащего ТВЭКСа марки AXIONIT MND40T производства российской компании «Акцион РДМ» при сорбции Eu(III) из различных сред, а также предложен механизм сорбции Eu(III) на основании ИК спектров полученных образцов сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбент AXION MND40T представляет собой экстрагент *N,N,N',N'-тетра-н-октиламид дигликолевой кислоты* (ТОДГА, см. ниже), в полимерную матрицу сополимера стирола с дивинилбензолом. Размер гранул 0.315–0.8 мм. Содержание экстрагента – 40 мас% (0.76 ммоль/г).



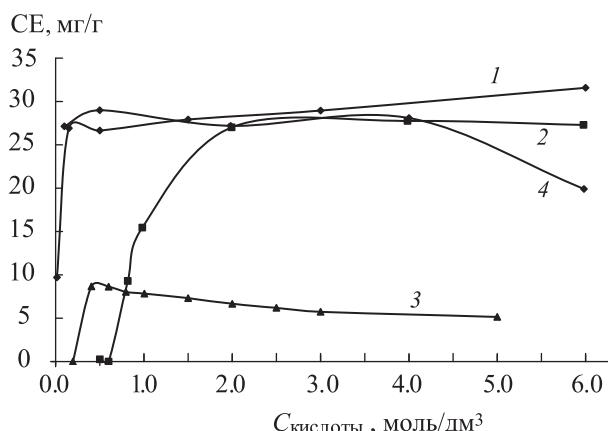


Рис. 1. Зависимость статической емкости (СЕ) сорбента AXIONIT MND40T по европию от концентрации кислоты: 1 – HNO_3 , 2 – HCl , 3 – H_2SO_4 , 4 – HClO_4 ($C_{\text{Eu}} = 0.3 \text{ г/дм}^3$).

Сорбционные характеристики сорбента определяли на примере сорбции макропод количества ионов Eu^{3+} .

При проведении экспериментов в статических условиях навеску воздушно-сухого сорбента (0.05–0.100 г) перемешивали с аликовой раствором (20 см^3) в герметичной пластиковой емкости в течение 48 ч. Затем сорбент отделяли от раствора путем фильтрования через бумажный фильтр «синяя лента». В полученному фильтрате определяли концентрацию ионов европия. По результатам анализов рассчитывали значения статической емкости (СЕ) по формуле (1):

$$\text{СЕ} = (C_0 - C_p) \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

где C_0 и C_p – концентрации иона в исходном растворе и в фильтрате соответственно, мг/см^3 ; V_p – объем жидкой фазы, см^3 ; m_c – масса сорбента, г.

Изотермы сорбции были получены в статическом режиме и обработаны по уравнению Ленгмюра (2):

$$E = \frac{K_{\text{ад}} \cdot E_0 \cdot C_p}{1 + K_{\text{ад}} \cdot E_0 \cdot C_p}, \quad (2)$$

Таблица 1. Сорбционные характеристики сорбента AXIONIT MND40T по европию при сорбции из различных сред

Параметр	HNO_3	HCl	HClO_4	H_2SO_4
E_{max} , мг/г	27	19	21	7.4
$K_{\text{ад}}$, $\text{дм}^3/\text{г}$	470	570	530	7400

где E – статическая обменная емкость сорбента, мг/г ; E_0 – максимальная емкость сорбента, мг/г ; C_p – равновесная концентрация компонента в растворе, г/дм^3 ; $K_{\text{ад}}$ – константа адсорбции, $\text{дм}^3/\text{г}$.

Концентрацию ионов Eu^{3+} в растворах определяли объемным комплексонометрическим методом [3].

Образцы сорбентов для измерения ИК спектров готовили по следующей методике. Навеску сорбента массой 1.0 г помещали в емкость, заливали 200 см^3 раствора, содержащего 0.3 г/дм^3 $\text{Eu}(\text{III})$ и 3.0 моль/дм^3 кислоты (HNO_3 , HCl , HClO_4 или H_2SO_4). Перемешивали в течение 2–3 сут, после чего фильтровали на бумажном фильтре, сорбент отмывали от раствора минимальным количеством дистиллированной воды и высушивали. Для сравнения в аналогичных условиях обрабатывали сорбент растворами кислот (без металла).

ИК спектры образцов сорбента измеряли при комнатной температуре на спектрометре Specord M80 в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Для ИК спектров образцы получали путем приготовления гомогенной смеси плавленого NaCl с навеской ~ 1 мас% изучаемого сорбента и последующим прессованием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости статической емкости (СЕ) сорбента AXIONIT MND40T по европию от концентрации азотной, соляной, серной и хлорной кислот. Результаты экспериментов показывают, что в случае азотнокислых растворов максимальная емкость сорбента AXIONIT MND40T по европию наблюдается при концентрации азотнокислых растворов выше 0.15, солянокислых – выше 2.0, хлорнокислых – от 0.15 до 4.0 моль/дм³. В сернокислых средах емкость по европию максимальна при концентрациях кислоты более 0.4 моль/дм³, однако величина емкости в 2.5–3 раза меньше значений емкости в среде азотной, хлорной и соляной кислот.

Высокие значения емкости при извлечении европия из хлорной кислоты можно объяснить так называемым, перхлоратным эффектом, наблюдаемым при экстракции бидентатными нейтральными соединениями [4, 5].

На рис. 2 представлены изотермы сорбции европия на сорбенте AXIONIT MND 40T из растворов азотной, серной и соляной кислот (концентрация кислоты в исходном растворе 3 моль/дм³). В результате обработки изотерм сорбции по уравнению Ленгмюра (2) были определены максимальная емкость сорбента по европию в данных условиях (E_{\max} , мг/г) и константа адсорбции (K_{ad}), которые приведены в табл. 1

Для объяснения механизма удержания европия сорбентом AXIONIT MND40T были получены ИК спектры образцов сорбента, обработанных кислотами (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и HClO_4), а также образцов, насыщенных европием из этих кислот (рис. 3–6 соответственно).

Предполагаемыми донорными центрами в молекуле ТОДГА могут быть как атомы азота, так и атомы кислорода. Однако отсутствие изменений на ИК спектрах образцов, обработанных кислотой и насыщенных европием, в области 1650–1620 или 1570–1515 cm^{-1} указывает, что атомы азота не принимают участия в координации с европием. *N,N,N',N'*-Тетра-*n*-октилдигликольамид имеет в своем составе два карбоксамидных атома кислорода и один эфирный, т.е. центрами комплексообразования являются только «жесткие» доноры. Атомы кислорода карбоксамидных групп образуют прочные комплексы с металлами, а присутствие в его составе эфирного кислорода между двумя амидными группами повышает извлечение РЗЭ и низших актинидов вследствие активной тридентантной координации. Свидетельством этого является появление полосы при 668 cm^{-1} в спектрах образцов после насыщения европием, которую можно отнести к валентным симметричным колебаниям металл–кислород.

Из экстракционной практики известно, что диамиды дигликолевой кислоты экстрагируют металлы из азотнокислых сред по сольватному механизму [6]:



где Me^{n+} – ион металла, ТОДГА – дигликольамид.

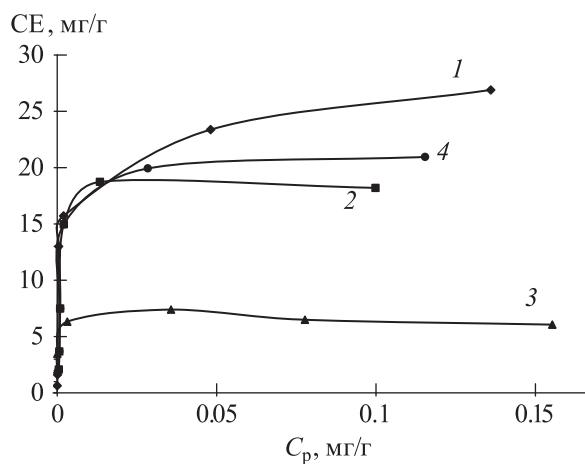
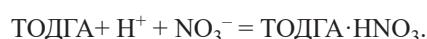


Рис. 2. Изотермы сорбции европия на сорбенте AXIONIT MND40T из растворов кислот: 1 – HNO_3 , 2 – HCl , 3 – H_2SO_4 , 4 – HClO_4 (концентрация кислоты 3 моль/дм³).

Из уравнения реакции видно, что с увеличением концентрации азотной кислоты увеличивается концентрация нитрат-ионов, которые образуют комплексы с металлами, тем самым происходит более полное извлечение целевого компонента дигликольамидом.

С другой стороны, увеличение концентрации азотной кислоты может снизить наличие свободного ТОДГА в связи с формированием комплекса ТОДГА· HNO_3 .



При этом могут образовываться различные аддукты: $(\text{ТОДГА})_2 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{ТОДГА} \cdot \text{HNO}_3$, $\text{ТОДГА} \cdot (\text{HNO}_3)_2$, $\text{ТОДГА} \cdot (\text{HNO}_3)_3$ для азотной кислоты и $(\text{ТОДГА})_2 \cdot \text{HClO}_4$ и $\text{ТОДГА} \cdot \text{HClO}_4$ – для хлорной

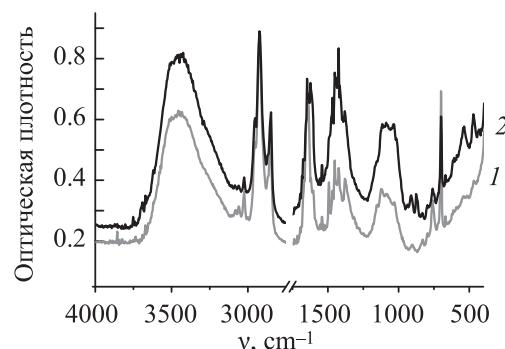


Рис. 3. ИК спектры образцов сорбента, обработанных HNO_3 (1) и насыщенных Eu.

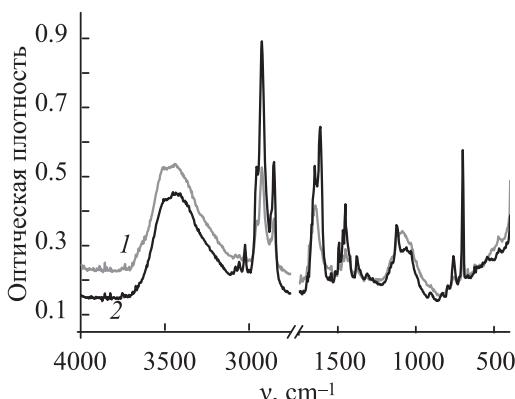


Рис. 4. ИК спектры образцов сорбента, обработанных HCl (1) без Eu и (2) насыщенных Eu.

[7]. В работе [8] методом сдвига равновесия был определен состав экстрагируемых комплексов для трехвалентных элементов при экстракции из азотнокислых сред – $\text{M}(\text{TODGA})_3(\text{NO}_3)_n$, мольное соотношение TODGA/M = 3.

При сорбции европия на сорбенте AXIONIT MND40T из азотнокислых сред максимальная емкость сорбента составляет 27 мг/г (0.18 ммоль/г), что соответствует мольному соотношению TODGA/Eu в фазе сорбента ~4. Данное соотношение свидетельствует о том, что часть молекул TODGA (~1/3) недоступна для координации с европием, по-видимому, вследствии стерических затруднений в матрице сорбента. ИК спектры образцов сорбента AXIONIT MND40T, обработанных азотной кислотой (рис. 3), указывают на координацию молекул HNO_3 с TODGA – появляются полосы валентных колебаний группы NO_3^- (1410–1340 cm^{-1}) и деформационных колебаний группы O–N–O (860–800 cm^{-1}).

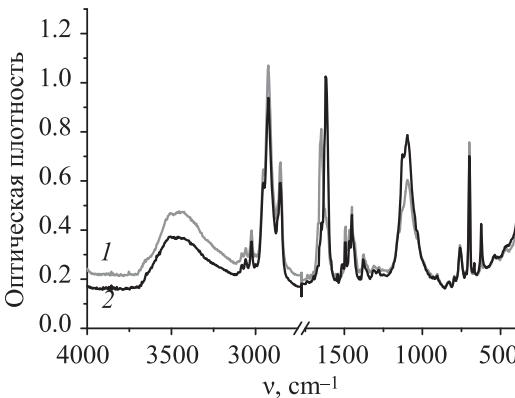
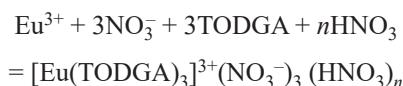


Рис. 5. ИК спектры образцов сорбента обработанных HClO_4 (1) без Eu и (2) насыщенных Eu.

Что касается изменений, происходящих с молекулой TODGA, то очевидно, что происходит комплексообразование по группе C=O, о чем свидетельствует смещение «амидной» полосы с 1650 cm^{-1} на 20–15 cm^{-1} . При этом валентные колебания эфирной группы C–O–C в областях 1120 и 1030 cm^{-1} меняют свою интенсивность [9–13]. В образцах сорбента, насыщенных европием, появляется пик, характерный для связи Eu–O (550 cm^{-1}).

На основании полученных результатов предполагаемый механизм извлечения европия из азотнокислых сред на сорбенте AXIONIT MND40T можно описать следующим уравнением:



В ИК спектрах образцов сорбента AXIONIT MND40T, обработанных соляной, серной и хлорной кислотами (рис. 4–6), также появляются полосы, соответствующие анионам кислот: Cl (2886 cm^{-1}), S=O (1150 и 613 cm^{-1}); ClO_4 (1096 и 630 cm^{-1}), что подтверждает координацию молекул соответствующих кислот с TODGA. Аналогично азотнокислым средам, в образцах сорбента, насыщенных европием из вышеперечисленных сред, появляется пик Eu–O (550 cm^{-1}). Все это может свидетельствовать о том, что механизм извлечения европия из солянокислых, хлорнокислых и сернокислых сред сорбентом AXIONIT MND40T аналогичен азотнокислым средам. Очевидно, что механизм извлечения европия на TODGA-содержащем сорбенте AXIONIT MND40T из различных сред

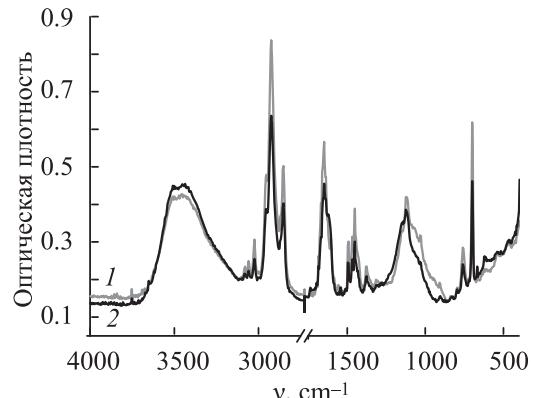


Рис. 6. ИК спектры образцов сорбента, обработанных H_2SO_4 (1) без Eu и (2) насыщенных Eu.

носит сложный характер и требует дальнейшего изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены зависимости статической емкости (СЕ) сорбента AXIONIT MND40T на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) по европию от концентрации HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и HClO_4 . Показано, что значения СЕ увеличиваются при повышении концентрации кислоты. В диапазоне концентраций 2–4 моль/дм³ в азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых растворах СЕ сорбента AXIONIT MND 40T по европию примерно одинакова и составляет 25–30 мг/г. В сернокислых средах емкость сорбента значительно ниже (5–7 мг/г). При обработке изотерм сорбции европия сорбентом AXIONIT MND40T по уравнению Ленгмюра рассчитаны значения максимальной емкости и констант адсорбции ($K_{\text{ад}}$) в азотнокислых, солянокислых и сернокислых средах. На основании данных ИК спектроскопии предложен механизм извлечения европия из азотнокислых сред сорбентом AXIONIT MND40T.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 438–441.
2. Милютин В.В., Хесина З.Б., Лактюшина А.А., Буряк А.К., Некрасова Н.А., Кононенко О.А., Павлов Ю.С. // Радиохимия. 2016, Т. 58, № 1. С. 55–58.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
4. Chmutova M.K., Litvina M.N., Nesterova N.P., Myasoedov B.F., Kabachnik M.I. // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. Vol. 10, N 3. P. 439–458.
5. Смирнов И.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 1. С. 40–49.
6. Chen J., Wang S., Wang X. // Proc. Int. Conf. Global'2003. New Orleans, LA, Sept. 16–20, 2003. Vol. 2. P. 1915–1919.
7. Nigond L., Musikas C., Cuillerdier C. // Solvent Extr. Ion Exch. 1994. Vol. 12, N 2. P. 297–323.
8. Zhu Z.-X., Sasaki Y., Suzuki H., Suzuki S., Kimura T. // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 527. P. 163–168.
9. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 328 с.
10. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 591 с.
11. Наканиси К., Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство: Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 218 с.
12. Накамото К. ИК спектры и КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
13. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967. 279 с.