



УДК 541.49:546.791.6+546.73

А. П. Краснопорова, Г. Д. Юхно, Д. С. Тернова,  
С. І. Мірошніченко, В. Ю. Коровін, Ю. Ф. Коровін,  
член-кореспондент НАН України В. І. Кальченко

### Екстракція урану (VI) поруватим кополімером стирен-дивінілбензен, імпрегнованим каліксарен-тетрафосфіноксидом

*Імпрегнуванням поруватого кополімеру стирен-дивінілбензен розчином 5,11,17,23-тетракіс-(дипропілфосфіноілметил)-25,26,27,28-тетрапропоксикалікс[4]арену в нелеткому полярному водонерозчинному метанітротрифлуорометилбензені отримано твердий екстрагент ТВЕКС-каліксарен. Вивчено сорбційно-селективні властивості ТВЕКС-ТБФ і ТВЕКС-каліксарену щодо урану (VI) залежно від кислотності розчину. Показано, що екстракційна здатність ТВЕКС-каліксарену відносно урану (VI) значно перевищує екстракційну здатність ТВЕКС-ТБФ.*

Аналітичне визначення урану (VI) та його вилучення з водних розчинів різноманітного походження (радіохімічні виробництва, атомні електростанції, чорнобильська зона) є важливою технічною та екологічною проблемою. Для її розв'язання використовують екстракційні та сорбційні методи. В останній час зріс інтерес до розробки та використання твердих екстрагентів — ТВЕКСів [1].

ТВЕКСи — це поруваті матеріали, що імпрегновані певним рідким екстрагентом, здатним зв'язувати катіони металів, в тому числі радіонуклідів, при контакті з їх водними розчинами. Перевагою ТВЕКСів є висока ємність, яка характерна для екстрагентів, та простота оформлення технологічного процесу вилучення солей металів, яка характерна для сорбентів. Серед найбільш поширених ТВЕКСів для зв'язування радіонуклідів, зокрема урану, є поруватий кополімер стирену та дивінілбензену, імпрегнований поширеним промисловим екстрагентом трибутилфосфатом (ТБФ) [1]. Недоліком ТВЕКС-ТБФ є недостатньо високі комплексоутворююча здатність і селективність до урану та інших актинідів. Тому створення високоселективних комплексоутворювачів актинідів та розробка технологій їх застосування розглядаються як найбільш раціональний підхід до розв'язання цієї проблеми [2, 3].

© А. П. Краснопорова, Г. Д. Юхно, Д. С. Тернова, С. І. Мірошніченко, В. Ю. Коровін, Ю. Ф. Коровін, В. І. Кальченко, 2013

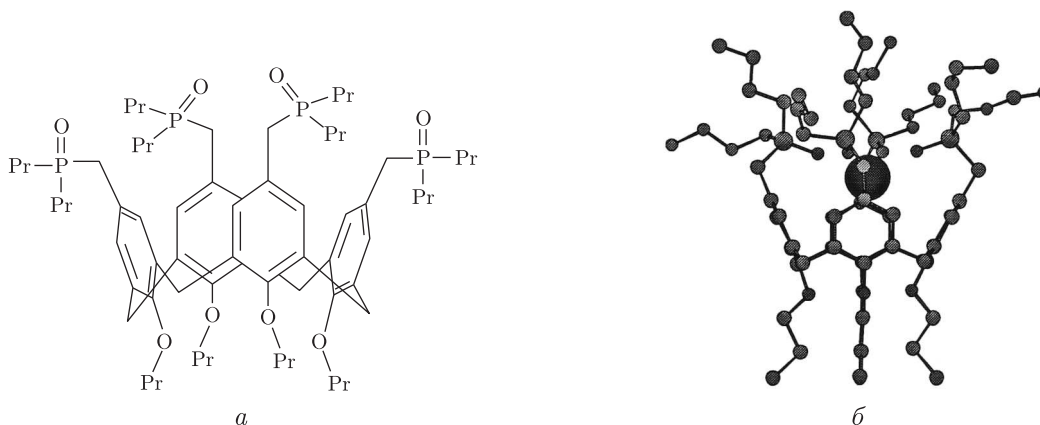


Рис. 1. Каліксарен-тетрафосфіноксид (а), комплекс каліксарен-тетрафосфіноксиду з катіоном металу (б)

До таких комплексоутворювачів належать каліксарени [4] — легко доступні макроциклічні продукти конденсації паразаміщених фенолів з формальдегідом, які функціоналізовані фосфіноксидними катіоноакцепторними групами (рис. 1). У каліксаренах фосфіноксидні групи утворюють порожнини за розмірами та топологією, комплементарними катіонам актинідів (див. б на рис. 1), що забезпечує їх селективне (кооперативне) зв'язування на фоні інших елементів [5]. Такі каліксарени є ефективними комплексоутворювачами в процесах рідинної екстракції актинідів з азотнокислих розчинів [6, 7] та урану і трансуранових елементів при очистці рідких радіоактивних відходів [8, 9].

Метою даного повідомлення було зіставлення екстракційної здатності ТВЕКС, імпрегнованого трибутилфосфатом (ТВЕКС–ТБФ) та 5,11,17,23-тетракіс-(дипропілфосфіноілметил)-25,26,27,28-тетрапропоксикалікс[4]ареном (ТВЕКС–каліксарен), щодо урану (VI).

Об'єктами дослідження були ТВЕКС–ТБФ, ТВЕКС–каліксарен та уран (VI) у вигляді модельних розчинів уранілінітрату  $UO_2(NO_3)_2$ . ТВЕКС–ТБФ отримували за описаною раніше [10] ініційованою пероксидом бензоїлу суспензійною кополімеризацією стирену з дивінілбенzenом у присутності ТБФ як пороутворювача. Синтезований ТВЕКС містив п'ятдесят вагових відсотків ТБФ. Для подальших досліджень використовували його фракцію розміром 0,63–1,25 мм. Поруваті характеристики ТВЕКС–ТБФ: питому поверхню ( $S$ ) та питомий об'єм пор ( $V$ ) визначали за допомогою ртутного порозиметра “Carlo Erba” серії 2000 з використанням дилатометра з діаметром капіляра 3 мм. Отримано поруватий кополімер стирену та дивінілбензену (рис. 2) — тверді білі гранули з діаметром +0,63...1,25 мм, механічна міцність яких становить 99%. Кополімер має питомий об'єм пор  $V = 1,33 \text{ см}^3/\text{г}$ ; питому площу поверхні пор  $S = 164,9 \text{ м}^2/\text{г}$ ; середній радіус пор  $r = 16,1 \text{ нм}$ . ТВЕКС–ТБФ містить 50% (ваг.) комплексоутворювача ТБФ, який одночасно слугує розчинником його комплексу з уранілінітратом.

ТВЕКС–каліксарен синтезували імпрегнуванням описаного вище поруватого кополімеру каліксарен-тетрафосфіноксидом. Для цього поруватий кополімер (5,0 г) поміщали в скляну круглодонну колбу об'ємом  $50 \text{ см}^3$  і додавали розчин каліксарен-тетрафосфіноксиду (1,0 г) у суміші метанітротрифлуорометилбензену (4,0 г) та ацетону ( $15,0 \text{ см}^3$ ). Суспензію перемішували при кімнатній температурі 30 хв, потім витримували 3 год у вакуумі 12 мм рт. ст. при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  до повного видалення ацетону. Отримували твердий екстрагент як білі гранули (10,0 г).

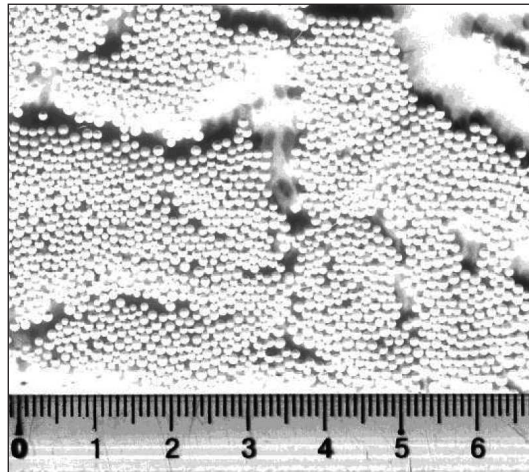


Рис. 2. Фотографія поруватого кополімеру стирену з дивінілбенzenом

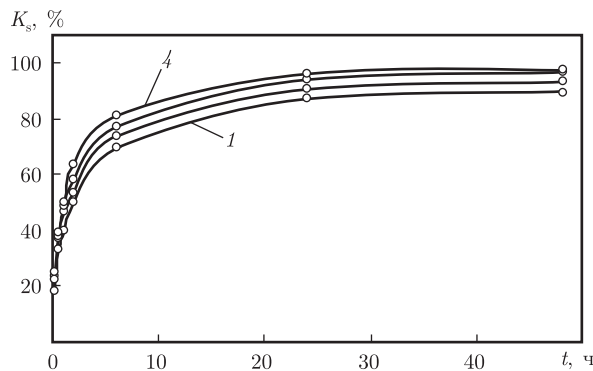


Рис. 3. Кінетичні криві сорбції урану (VI) у системі ТВЕКС–каліксарен — розчин залежно від концентрації азотної кислоти: 1 — 0 моль/л  $\text{HNO}_3$ ; 4 — 1 моль/л  $\text{HNO}_3$

Синтезований ТВЕКС–каліксарен містить 10% (ваг.) каліксаренового комплексоутворювача та 40% (ваг.) розчинника метанітротрифлуорометилбензену.

**Результати та їх обговорення.** Екстракційну здатність ТВЕКС–ТБФ та ТВЕКС–каліксарен до урану (VI) вивчали в статичних умовах методом обмеженого об'єму при температурі  $25\text{ }^\circ\text{C}$  та при різній кислотності розчинів. В експериментах використовували водний розчин  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з вихідною концентрацією урану  $46,88\text{ мг/дм}^3$ . Кислотність розчинів регулювали додаванням  $\text{HNO}_3$ .

Для дослідження екстракції до наважки ТВЕКСів масою 0,1 г додавали 10 мл водного розчину уранілітрату (співвідношення рідкої та твердої фаз дорівнює 100) і перемішували за допомогою магнітної мішалки до встановлення термодинамічної рівноваги. Час, необхідний для встановлення термодинамічної рівноваги в системі ТВЕКС–розчин, визначався з кінетики екстракції. Кінетичні криві при різних концентраціях азотної кислоти були отримані методом послідовного відбору проб та визначення залишкової концентрації урану в розчині.

Аналіз кінетичних кривих обміну урану (VI) у системі ТВЕКС–каліксарен — розчин (рис. 3) показав, що сорбційна рівновага між рідкою та твердою фазами досягається практично вже через 6 год.

Початкову та рівноважну концентрації урану (VI) визначали люмінесцентним методом [11], який знайшов широке застосування для аналізу, природних вод і технологічних об'єктів з малим вмістом урану. Вимірювання проводили за допомогою спектрофлуориметра "Hitachi F-4010" (Японія). Слід зазначити, що в більшості випадків люмінесцентні методи мають дуже високу вибірковість і на сьогодні є одними з найбільш чутливих методів визначення урану (VI). Відносні похибки вимірювань при довірчій вірогідності 0,95 не перевищували 1%. Для визначення концентрації урану (VI) люмінесцентним методом будували калібрувальний графік. Для цього готували серію розчинів нітрату уранілу з концентраціями, мг/дм<sup>3</sup>: 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1 у 5%-й фосфорній кислоті, записували спектри люмінесценції іонів уранілу при їх збудженні ультрафіолетовим випромінюванням ксенонової лампи при довжині хвилі збудження 254 нм. Визначали інтенсивність піка люмінесценції з максимальною довжиною хвилі 563 нм. За отриманими результатами будували калібрувальний графік у координатах концентрація урану — інтенсивність люмінесценції. Потім аликвоту розчину, яка містить уран (VI) після екстракції ТВЕКСом, поміщали в конічну колбу, послідовно додавали 15 см<sup>3</sup> 5%-ї фосфорної кислоти та 3 см<sup>3</sup> пероксиду водню. Пробу ретельно перемішували і помірно нагрівали до припинення розкладання пероксиду водню (припинення бурхливого скипання проби) і кип'ятили після цього ще 5–6 хв. Отриманий розчин переносили в мірну колбу і доводили об'єм 5%-ю фосфорною кислотою до 100 см<sup>3</sup>. Записували спектр люмінесценції розчину підготовленої проби при довжині хвилі збудження 254 нм. Визначали інтенсивність піка люмінесценції з довжиною хвилі 563 нм. Вимірювання повторювали 3 рази. Далі за даними калібрувального графіка знаходили концентрацію урану.

Екстракційна здатність ТВЕКСів характеризувалася коефіцієнтами розподілу ( $K_d$ , мл/г) та екстракції ( $K_s$ , %) урану (VI), які розраховували за такими формулами:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{C_p \cdot m}, \quad (1)$$

$$K_s = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де  $C_0$  і  $C_p$  — початкова і рівноважна концентрації урану;  $V$  — загальний об'єм розчину, мл;  $m$  — маса ТВЕКС, г.

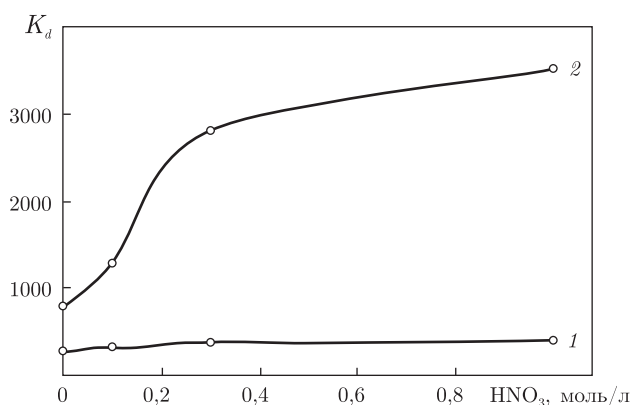
Коефіцієнти розподілу  $K_d$  та коефіцієнти екстракції  $K_s$  урану (VI) залежно від співвідношення фаз та кислотності демонструє табл. 1.

Порівняльний аналіз коефіцієнтів розподілу та екстракції (див. табл. 1) свідчить, що екстракційна здатність ТВЕКС–каліксарену щодо урану (VI) при всіх співвідношеннях  $P:T$  та кислотності його водних розчинів перевищує екстракційну здатність ТВЕКС–ТБФ. Ці дані узгоджуються з відомими уявленнями [12, 13] про підвищення екстракційної здатності рідких екстрагентів при переході від фосфатів до фосфіноксидів. У такій самій послідовності в інтервалі дослідженої кислотності водних розчинів збільшується вплив кислотності. Зі зростанням кислотності розчину екстракція урану зростає як для ТВЕКС–ТБФ, так і для ТВЕКС–каліксарену (рис. 4). Але для ТВЕКС–каліксарену коефіцієнт розподілу урану (VI) зростає з підвищенням кислотності розчину значно більше, ніж для ТВЕКС–ТБФ. Це може бути пов'язане зі зміною складу комплексів урану (VI) з ТБФ та каліксареном з підвищенням кислотності водного розчину.

Таким чином, твердий екстрагент, отриманий імпрегуванням поруватого кополімера стирен-дивінілбензен розчином 5,11,17,23-тетракіс-(дипропілфосфіноілметил)-25,26,27,28-

Таблиця 1

ТВЕКС	Маса ТВЕКСу, г	Об'єм розчину, см <sup>3</sup>	$P : T$	Концентрація $\text{HNO}_3$ , моль/л	$K_d$	$K_s$ , %
ТВЕКС–ТБФ	0,1	10	100	0	268	73
Те саме	0,1	5	50	0	136	73
”	0,1	10	100	0,1	330	77
”	0,1	10	100	0,3	371	79
”	0,1	10	100	1,0	399	80
ТВЕКС–каліксарен	0,1	10	100	0	790	89
Те саме	0,1	5	50	0	389	89
”	0,1	10	100	0,1	1279	93
”	0,1	10	100	0,3	2804	97
”	0,1	10	100	1,0	3502	97

Рис. 4. Залежність  $K_d$  при екстракції урану (VI) у системах ТВЕКС–ТБФ (1) та ТВЕКС–каліксарен (2) від концентрації азотної кислоти

тетрапропоксиалікс[4]арену в нелеткому полярному водонерозчинному метанітротрифлуорометилбензені, ефективно вилучає уран (VI) з водних розчинів. За ефективністю екстракції синтезований матеріал перевершує аналогічний твердий екстрагент на основі ТБФ і може знайти застосування для аналітичного визначення урану (VI) та його вилучення з водних розчинів різноманітного походження.

1. А.с. (СССР). Способ получения сорбента / А. Н. Болотов, Ю. И. Кузовов, Л. К. Кодубенко, Ю. Ф. Коровин, Ю. В. Трофимов. – Оpubл. 05.07.75; Бюл. № 25.
2. Davies C. (ed.). Radioactive Waste Management Strategies and Issue. – Luxembourg: Eur. Com., 2000.
3. Hugon M. (ed.). Overview of the EU Research Projects on Partitioning and Transmutation of Long-lived Radionuclides. – Brussels: Euroatom, 2000.
4. Gutsche C. D. Calixarenes: an introduction. – Cambridge: Royal Soc. Chem., 2008. – 276 p.
5. Lumetta G. J., Rogers R. D., Gopalan A. S. (eds.). Calixarenes for separations. – Washington: Am. Chem. Soc., 2000. – 336 p.
6. Klimchuk O., Atamas L., Miroshnichenko S. et al. New wide rim phosphomethylated calix[4]arenes in extraction of americium and europium // J. Incl. Phenom. and Macrocyclic Chem. – 2004. – **49**. – P. 47–56.
7. Arnaud-Neu F., Karavan M., Hubscher-Bruder V. et al. Novel phosphorylated calixarenes for the recognition of f-elements // Ibid. – 2010. – **66**. – P. 113–123.
8. Пат. UA № 28405. – G21F 9/00 / Л. Руденко, О. Джужа, В. Хан, С. Мірошніченко, В. Кальченко. Способ очищення рідких радіоактивних відходів від трансуранових елементів і урану. – Оpubл. 10.12.2007.

9. Руденко Л. И., Джуужа О. В., Хан В. Е. и др. Ультрафильтрационная очистка жидких радиоактивных отходов от трансурановых элементов и урана с использованием мицеллярного каликс[4]арен-тетрафосфиноксида // Доп. НАН України. – 2009. – № 6. – С. 164–167.
10. Кузовов Ю. И., Коровин Ю. Ф., Кодубенко Л. К. и др. Синтез нового типа сорбента на основе стирол-дивинилбензольного сополимера и трибутилфосфата // Тр. Моск. хим.-техн. ин-та. – 1977. – Вып. 91. – С. 43–47.
11. Амелина Г. Н., Водянкин А. Ю. Люминесцентные методы анализа актиноидных элементов: Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу “Физико-химические методы анализа для магистрантов”, обучающихся по направлению 010700 “Физика”, программы “Ядерно-технический контроль и регулирование”. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008. – 59 с.
12. Розен А. М., Николотова З. И., Вашман А. А. Химия процессов экстракции. – Москва: Наука, 1972. – С. 41–61.
13. Коровин В. Ю., Коровин Ю. Ф., Шестаков Ю. Г., Погорелов Ю. М. Сорбционные материалы для извлечения скандия из кислых сред // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 2. – С. 156–159.

*Институт хімії Харківського національного  
університету ім. В. Н. Каразіна*

*Институт органічної хімії НАН України, Київ  
Дніпродзержинський державний технічний  
університет*

*Институт геотехнічної механіки*

*ім. М. С. Полякова НАН України, Дніпропетровськ*

*Надійшло до редакції 25.04.2013*

**А. П. Красноперова, Г. Д. Юхно, Д. С. Терновая, С. И. Мирошниченко,  
В. Ю. Коровин, Ю. Ф. Коровин,  
член-корреспондент НАН Украины В. И. Кальченко**

**Экстракция урана (VI) пористым сополимером  
стирол-дивинилбензен, импрегнированным  
каликсарен-тетрафосфиноксидом**

*Импрегнированием пористого сополимера стирол-дивинилбензола раствором 5,11,17,23-тетраakis-(дипропилфосфинометил)-25,26,27,28-тетрапропоксикаликс[4]арена в нелетучем полярном водонерастворимом метанитротрифторметилбензоле получен твердый экстрагент ТВЭКС-каликсарен. Изучены сорбционно-селективные свойства ТВЭКС-ТБФ и ТВЭКС-каликсарена относительно урана (VI) в зависимости от кислотности раствора. Показано, что экстракционная способность ТВЭКС-каликсарена относительно урана (VI) значительно превышает экстракционную способность ТВЭКС-ТБФ.*

**A. P. Krasnopyorova, G. D. Yukhno, D. S. Ternova, S. I. Miroshnichenko,  
V. Yu. Korovin, Yu. F. Korovin,  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. I. Kalchenko**

**Uranium (VI) extraction by porous styrene-divinylbenzene co-polymer  
impregnated with calixarene tetrphosphineoxide**

*Solid extractant TVEX-calixarene was prepared by an impregnation of the porous co-polymer styrene-divinylbenzene with a solution of 5,11,17,23-tetrakis-(dipropylphosphinoylmethyl)-25,26,27,28-tetrapropoxy-calix[4]arene in not volatile, polar, water insoluble metanitrotrifluoromethylbenzene. Sorption-selective properties of TBP-TVEX and TVEX-calixarene against uranium (VI) depending on the acidity of a solution are studied. It is shown that the extraction ability of TVEX-calixarene for uranium (VI) is much higher than that of TVEX-TBP.*