

ТВЕРДЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДА И СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА: ПОЛУЧЕНИЕ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

М.О. Костенко — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-7151-678X. Эл. почта: kostenko@supercritical.ru (для переписки)

О.И. Галкина — Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия. Эл. почта: alecka1@icloud.com

О.О. Паренаго — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4329-3662. Эл. почта: oparenago@scf-tp.ru

© 2023 г. Поступила в редакцию 09.08.2023 г. Прошла рецензирование 23.08.2023 г. Принята к публикации 23.08.23 г.

Методом гравиметрического анализа построены изотермы адсорбции N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) на трех марках сверхсшитого полистирола (ССП) в среде сверхкритического CO₂. Показано, что в равных условиях ($T = 313$ К, $P = 20$ МПа) ССП марок MN200 и MN202 адсорбируют до 0,55 и 0,59 ммоль/г ТОДГА, соответственно, что позволяет использовать их в качестве носителя рассматриваемого лиганда. Адсорбция ТОДГА на MN270 в аналогичных условиях не превышала 0,07 ммоль/г. Проведена оценка влияния температуры и плотности среды на адсорбцию ТОДГА на MN200. Показано, что снижение плотности CO₂ в изотермических условиях позволяет увеличить предельную адсорбцию ТОДГА. Твердый экстрагент (ТВЭКС), полученный на основе MN200 и ТОДГА, проявил заметные экстракционные свойства по отношению к соединениям Nd³⁺. Образец ТВЭКС на основе MN202 оказался неактивным в экстракции, что, вероятно, связано с небольшим размером пор матрицы, недостаточным для процесса образования комплекса.

Ключевые слова: адсорбция, импрегнация, сверхкритический флюид, N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид, твердофазная экстракция.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с планируемым переходом атомной энергетики на замкнутый ядерный топливный цикл, а также с растущим спросом современной промышленности на редкие металлы имеется потребность в развитии экстракционных технологий, позволяющих проводить извлечение металлов из водных растворов, в том числе при малой концентрации. Среди перспективных подходов к этому процессу можно выделить твердофазную экстракцию, которая по сравнению с жидкость-жидкостной позволяет снизить количество отходов в виде органических растворителей, что особенно важно при работе с токсичными и радиоактивными металлами [1, 2].

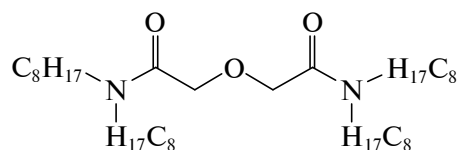


Рис. 1. Структурная формула ТОДГА

В зависимости от природы экстрагируемого металла и условий процесса экстракцию проводят на твердых экстрагентах (ТВЭКС), подбираемых для конкретного случая. Основную часть ТВЭКС получают путем пропитки (импрегнации) пористых матриц в растворах подходящего хелатирующего агента в органических растворителях, например таких, как метанол (CH_3OH) или дихлорметан (CH_2Cl_2) с последующей сушкой под вакуумом или фильтрацией [3].

Известно, что для получения ТВЭКС применяют матрицы различной природы, в особенности много данных об использовании органических полимеров и органо-неорганических композитных материалов [3, 4]. Среди органических полимерных материалов, подходящих к использованию в качестве матриц для ТВЭКС, можно выделить сверхсшитые сополимеры стирола и дивинилбензола (ССП), которые отличаются развитой поверхностью, механической прочностью и химической инертностью. Сорбенты такого типа обладают уникальной структурой, которая характеризуется определенной подвижностью (возможностью набухания) и образует развитую систему микро- и мезопор [5].

В свою очередь, в качестве основного активного компонента ТВЭКС выступают различные типы хелатирующих агентов, которые тем или иным способом наносятся на поверхность матрицы и отвечают за образование комплекса с металлом и удерживание его на поверхности. В качестве таких агентов могут применяться многие классы соединений, такие как алкилфосфаты, краун-эфиры, диамиды малоновой и дигликолевой кислот и пр. [3]. Среди них весьма популярными в публикациях последних лет являются диамиды дигликолевой кислоты, которые удобны тем, что содержат только атомы С, Н, О и N («СНОN» принцип), что, в отличие от распространенных фосфорсодержащих лигандов, позволяет проводить их переработку сжиганием без образования твердых фосфорсодержащих остатков. Один из наиболее распространенных представителей этого класса соединений — N,N,N',N'-тетраоктилдигликолямид (ТОДГА, рис. 1).

ТОДГА является перспективным и, в то же время, уже достаточно хорошо изученным лигандом, позволяющим связывать металлы (актиноиды, лантаноиды, стронций и др.) в прочные комплексы. Известно, что в зависимости от иона металла и условий среды ТОДГА может образовывать комплексы переменного состава с участием 1–4 молекул ТОДГА на 1 атом металла [6, 7]. Для некоторых лантаноидов и актиноидов в степени окисления 3^+ процесс хелатирования в азотнокислых растворах идет по следующей схеме:



Селективность связывания ТОДГА с металлом возможно варьировать различными способами, например, за счет изменения рН среды, введения добавок других лигандов и пр. ТОДГА обладает высокой устойчивостью к

термическому разложению, химическим воздействиям и радиолизу, что позволяет применять этот хелатирующий агент в широком диапазоне условий. Например, он может быть использован для очистки стоков предприятий атомной промышленности от радионуклидов (U, Am, Pu и пр.). Помимо этого известно, что ТВЭКС на основе ТОДГА могут применяться в качестве неподвижной фазы для хроматографического разделения металлов.

Поскольку методики получения импрегнированных ТВЭКС связаны с использованием летучих, токсичных и огнеопасных растворителей, имеется потребность в более экологичном и быстром способе проведения импрегнации. Известно, что в качестве среды для импрегнации хорошо подходят вещества, находящиеся в состоянии сверхкритического флюида; широко используется сверхкритический диоксид углерода (СК-СО₂) в силу относительно невысоких критических параметров, низкой цене, распространенности и малой токсичности. Благодаря высокому коэффициенту диффузии, низкой вязкости, а также отсутствию межфазного натяжения, замена жидких растворителей на СК-СО₂ обычно позволяет существенно ускорить процессы пропитки [8].

Ранее в [9] рассматривали способ введения ТОДГА в поры ССП в среде СК-СО₂. В рамках этой работы с использованием метода сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) были определены адсорбционные параметры в системе ТОДГА/СО₂/ССП и показана возможность пропитки матрицы этим лигандом в таких условиях. Переход к использованию СК-СО₂ позволил существенно увеличить скорость проведения процесса и полностью отказаться от использования органических растворителей.

Цель настоящей работы заключается в сравнении адсорбционных свойств ряда образцов ССП по ТОДГА в среде СК-СО₂, а также в первичной оценке экстракционных свойств ТВЭКС, получаемых в этих условиях, на примере экстракции модельного металла (неодима).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе в качестве матриц-носителей для получения ТВЭКС использовали коммерчески доступные нейтральные ССП марок MN200, MN202 и MN270 («Purolite», Великобритания). Параметры сорбентов, указанные производителем, приведены в табл. 1.

Перед работой образцы ССП промывали ацетоном (х.ч., «Химия 21 век», Россия) в соотношении 50 мл ацетона на 5 г сорбента. Промывку осуществляли в химическом стакане при периодическом перемешивании в течение суток,

Таблица 1

Параметры образцов ССП

Марка ССП	$S_{уд.}$, м ² /г	$V_{пор.}$, мл/г	$D_{пор.}$ (микро/мезо), А	$D_{частиц.}$, мкм
MN200 [10]	1100	0,4	15/700	300—1200
MN202 [11]	950	0,3	15/220	300—1200
MN270 [12]	1200	0,5	15/80	300—1200

после чего ацетон декантировали, а сорбент сушили в сушильном шкафу при 110 °С в течение 12 ч. В дальнейшем сорбенты хранили в эксикаторе в присутствии P₂O₅.

В качестве хелатирующего агента выступал ТОДГА (96 %, «Аксион-РДМ», Россия). Перед экспериментом реактив очищали с помощью препаративной колоночной хроматографии в соответствии с [13]. Конечная чистота ТОДГА, оцененная из результатов СФХ, составляет ≥99 %.

Установка для проведения адсорбционного эксперимента в СК-СО₂

Для проведения измерений адсорбции ТОДГА на ССП использовали установку, схема которой представлена на рис. 2.

Подачу СО₂ в систему осуществляли насосом (1) Supercritical-24 (Teledyne SSI, США), давление контролировали при помощи преобразователя давления (3) APZ-3420 (PIEZUS, Россия). Для возможности перекрытия потоков между отдельными элементами установки были предусмотрены игольчатые вентили (2) и (4). Изучаемый процесс проводили в ячейке высокого давления (5). Термостатирование ячейки осуществляли путем погружения в водный термостат (6), собранный на основе термостатирующего блока M02 (Termex, Россия). Для интенсификации массообменных процессов в ячейке использовали магнитную мешалку MS-500 (Intllab, Китай).

Как было показано в [9], при измерении адсорбции в рассматриваемых условиях методом гравиметрии существует опасность дополнительного осаждения сорбируемого вещества на сорбент в конце процесса при сбросе давления. При этом получаемые величины адсорбции становятся завышенными по отношению к истинным равновесным величинам. Для минимизации влияния такого эффекта внутреннее устройство ячейки было оптимизировано. Ячейка высокого давления представляла собой цилиндрическую емкость, выполненную из нержавеющей стали. В ячейку помещали металлическую подставку, позволяющую разместить образец адсорбента в верхней точке ячейки. Исходя из опыта подобных экспериментов, при таком расположении на адсорбент осаждается наименьшее количество вещества при сбросе давления из-за уменьшения объема раствора над ним. Для удобства манипуляций с сорбентом и дополнительного экранирования от осаждения вещества, его помещали в ячейку в корзинке, изготовленной из тонкой металлической сетки.

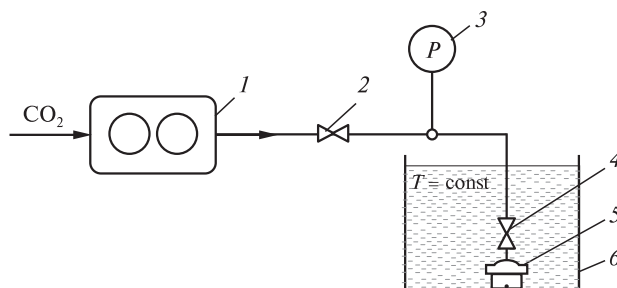


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:

1 — насос СО₂; 2, 4 — игольчатые вентили; 3 — преобразователь давления; 5 — ячейка высокого давления; 6 — водный термостат

Методика измерения адсорбции

Перед экспериментом в чистую ячейку высокого давления устанавливали подставку для образцов и якорь магнитной мешалки. Навески сорбента (0,07—0,20 г) и ТОДГА (0,01—0,15 г) взвешивали на полумикровесах Pioneer PX225D (Ohaus, США). ТОДГА помещали на дно ячейки на подложке из алюминиевой фольги. Навеску сорбента помещали в ячейку в корзинке на подставку. Готовую к работе ячейку закрывали и присоединяли к установке через верхний порт крана (4). Далее ячейку погружали в водный термостат при выбранной температуре. Затем открывали баллонный кран и игольчатые краны (2) и (4). После установления постоянного давления в системе, CO₂ подавали до достижения целевого давления в ячейке при помощи насоса (1). Кран (2) закрывали и оставляли систему на время, достаточное для достижения адсорбционного равновесия в системе (1 ч). Далее ячейку извлекали из термостата, закрывали кран (4) и отсоединяли от установки; CO₂ из ячейки сбрасывали в вытяжную вентиляцию. Ячейку открывали и извлекали из нее навеску сорбента с нанесенным ТОДГА (продукт), которую далее помещали на 24 ч в эксикатор, заполненный NaOH для десорбции из матрицы остатков CO₂. Навеску продукта после десорбции CO₂ взвешивали на полумикровесах для определения значения адсорбции:

$$q = \frac{m_{\text{прод}} - m_{\text{сорб}}}{M \cdot m_{\text{сорб}}},$$

где $m_{\text{прод}}$ — масса продукта, $m_{\text{сорб}}$ — масса сорбента, M — молекулярная масса ТОДГА.

Концентрацию ТОДГА в объемной фазе CO₂, необходимую для достижения такого значения адсорбции рассчитывали по формуле:

$$c = \frac{(m_{\text{ТОДГА}} - (m_{\text{прод}} - m_{\text{сорб}}))}{M \cdot V_{\text{яч}}},$$

где $m_{\text{ТОДГА}}$ — масса навески ТОДГА, $V_{\text{яч}}$ — объем ячейки.

Ячейку перед следующим опытом тщательно отмывали ацетоном и высушивали. Опыты повторяли при различных концентрациях ТОДГА для построения изотерм адсорбции.

Оценка экстракционных свойств ТВЭКС

Для проверки экстракционных свойств импрегнированных материалов (ТВЭКС), были проведены опыты по экстракции Nd³⁺ из азотнокислых растворов. Методика получения ТВЭКС была аналогична методике измерения адсорбции ТОДГА, единственным различием были большие массы навесок носителей и ТОДГА. Условия получения ТВЭКС на выбранных носителях были следующими: $T = 313$ К, $P = 20$ МПа, время импрегнации 5 ч. Массы носителей и ТОДГА подбирали, исходя из цели получения массовой доли хелатирующего агента в продукте близкой к максимальной по результатам изменения адсорбции.

Поскольку ТОДГА образует комплексы с Nd³⁺ в кислой среде, для приготовления рабочих растворов неодима использовали азотную кислоту с концентрацией 1,5 М, которую готовили разбавлением водой азотной кислоты (х.ч., 65 %) с

последующим контрольным титрованием стандартным раствором NaOH (0,1 М). Для получения рабочего раствора нитрата неодима с концентрацией Nd^{3+} около 60 мг/л к рассчитанной навеске соли ($\sim 0,018$ г) прибавляли необходимый объем 1,5 М азотной кислоты (100 мл) в мерной колбе и тщательно перемешивали. Контроль конечной концентрации Nd^{3+} в растворе проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе ICAP PRO XP (Thermo Electron Corp., США).

Твердофазную экстракцию Nd^{3+} осуществляли следующим образом. В виалу объемом 30 мл помещали навеску ТВЭКС $0,250 \pm 0,001$ г и механическим дозатором добавляли 5 мл раствора нитрата неодима. Виалу закрывали крышкой, тщательно перемешивали встряхиванием и оставляли на 5 ч при регулярном перемешивании (раз в 15–20 мин). После проведения экстракции из виалы отбирали пробу около 2 мл, концентрацию неодима в которой определяли методом ИСП-АЭС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция ТОДГА на ССП

В ходе работы были получены экспериментальные изотермы (рис. 3) адсорбции ТОДГА на выбранных носителях при $T = 313$ К, $P = 20$ МПа ($\rho \approx 0,840$ г/мл [14]). Абсолютные погрешности величин концентрации и адсорбции были рассчитаны на основании погрешности используемого в работе весового оборудования и не превышали 0,07 и 0,03 ммоль/г, соответственно.

Исходя из формы кривых, описываемых полученными точками, все изотермы относятся к I типу по Брунауэру (выгнутые вверх). Из [9] известно, что

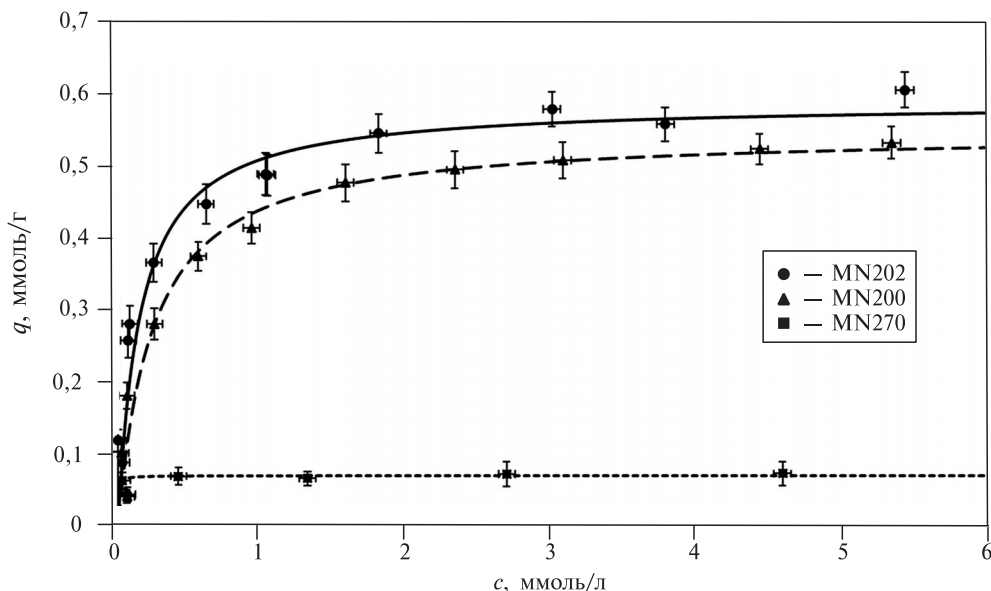


Рис. 3. Изотермы адсорбции ТОДГА на ССП в среде СК CO_2 при $T = 313$ К, $P = 20$ МПа. Точки — экспериментальные данные, линии — аппроксимация уравнением Ленгмюра

на ССП MN202 и MN270 адсорбция ТОДГА удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра:

$$q = q_s \cdot \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c},$$

где q — величина адсорбции, q_s — емкость адсорбционного монослоя (предельная адсорбция), K — константа адсорбционного равновесия, c — равновесная концентрация адсорбтива в объемной фазе раствора.

Путем аппроксимации методом наименьших квадратов были получены параметры уравнения Ленгмюра (табл. 2).

При сравнении параметров уравнения Ленгмюра, полученных для образцов MN202 и MN270 настоящей работы с [9], видно, что величины предельной адсорбции ТОДГА на обоих образцах весьма близки. Различия в значениях могут быть связаны с погрешностью измерений и разбросом параметров сорбента. Также следует учитывать, что в работе [9] изотермы измерены в значительно меньшем интервале концентраций, что снижает точность определения величины предельной адсорбции. Точность расчета константы адсорбционного равновесия существенно зависит от качества данных на начальных участках изотермы. Различия в значении константы адсорбции на образце MN270, наиболее вероятно, связаны как с малым количеством точек, измеренных при невысоких концентрациях адсорбтива в растворе, так и с повышенной относительной погрешностью измерений при столь малых значениях адсорбции.

Следует отметить, что благодаря оптимизации внутреннего устройства ячейки, удалось добиться отсутствия существенного влияния осаждения ТОДГА на сорбент при сбросе давления, что проявляется в виде выраженного плато на изотермах, вплоть до концентраций выше 5 ммоль/л. В то же время, в работе [9], где не была проведена такая оптимизация, наблюдался непрерывный рост массы сорбента, что приводило к различиям между значениями адсорбции, получаемыми гравиметрией, и анализом объемной фазы уже при концентрациях менее 0.5 ммоль/л. Кроме того, в настоящей работе в большинстве случаев существенного осаждения ТОДГА не наблюдалось и на экранирующую сетку корзинки сорбента, что указывает на оптимальный подбор места расположения образца.

Исходя из данных в табл. 2, видно, что в равных условиях MN270 адсорбирует существенно меньшее количество ТОДГА по сравнению с MN200 и

Таблица 2

Параметры уравнения Ленгмюра и их сравнение с результатами работы [9]

Образец ССП	q_s , ммоль/г	K , л/ммоль	R^2
MN200*	0,55	4,12	0,9811
MN202*	0,59	6,45	0,9263
MN202 [9]	0,64	8,92	0,9688
MN270*	0,07	275,64	0,9923
MN270 [9]	0,10	4,39	0,851

* Результаты, полученные в настоящей работе.

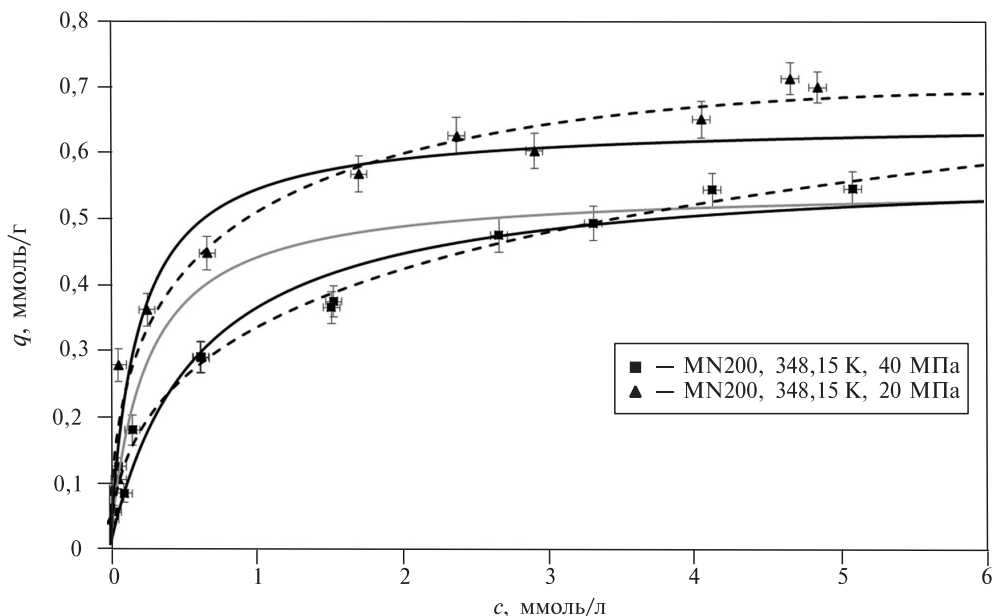


Рис. 4. Изотермы адсорбции ТОДГА на MN200. Точки — экспериментальные данные, пунктирные черные линии — аппроксимация уравнением Ленгмюра, сплошные черные линии — уравнением Дубинина—Астахова. Серая линия — изотерма адсорбции при $T = 313 \text{ K}$, $P = 20 \text{ МПа}$

MN202, что указывает на его малую пригодность к роли носителя этого хелатирующего агента и подтверждает выводы, сделанные в работе [9]. Адсорбционные характеристики ССП MN200 оказались сопоставимы с MN202, что подтверждает гипотезу о необходимости наличия крупных пор в матрице для достижения высоких степеней загрузки по ТОДГА.

Для оценки влияния параметров системы на адсорбцию ТОДГА на MN200 были проведены две дополнительные серии измерений, в которых варьировали температуру в изохорных условиях или плотность среды в изотермических условиях (рис. 4).

В первом случае температура была увеличена до 348 K, а давление — до 40 МПа. Это позволило, оставаясь при постоянной плотности ($\rho \approx 0,840 \text{ г/мл}$ [14]), оценить влияние температуры на адсорбцию ТОДГА. Поскольку адсорбция — экзотермический процесс, при концентрациях ТОДГА в объемной фазе до 3 ммоль/л значения адсорбции были ниже полученных при 313 K. Емкость монослоя при этом в рамках погрешности оставалась постоянной, что согласуется с моделью Ленгмюра. В то же время, форма изотермы хуже описывается уравнением Ленгмюра, что может быть следствием изменения структуры сорбента при нагревании за счет набухания в CO_2 . Для описания изотермы в таких условиях лучше подходит уравнение Дубинина—Астахова для растворов:

$$q = q_s \cdot \exp \left(- \left(\frac{R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{c_s}{c} \right)}{E} \right)^n \right),$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, c_s — концентрация насыщенного раствора адсорбтива (ТОДГА) в объемной фазе, E — характеристическая энергия адсорбции, n — показатель степени.

Уравнение Дубинина—Астахова (или в частном случае Дубинина—Радушкевича при $n = 2$) в такой форме является полностью эмпирическим в отличие от классического уравнения, однако оно позволяет описывать форму многих экспериментальных изотерм адсорбции веществ из растворов [15, 16]. Значения концентрации насыщенного раствора ТОДГА в CO_2 при заданных параметрах оценивали на основании данных работы [13]. Параметры уравнений Ленгмюра и Дубинина—Астахова приведены в табл. 3.

Во втором случае температура термостатирования также составляла 348 К, а давление в системе поддерживали 20 МПа, что позволило оценить влияние снижения плотности среды до ($\rho \approx 0,626$ г/мл [14]) на адсорбцию в изучаемой системе. В таких условиях наблюдались наиболее высокие значения предельной адсорбции, что, вероятно, связано с:

— уменьшением количества второго адсорбтива (CO_2) в системе. Поскольку диоксид углерода выступает конкурирующим адсорбатом, снижение плотности, а соответственно и его количества в системе, приводило к возможности адсорбции больших количеств ТОДГА;

— значительным снижением растворимости ТОДГА в CO_2 в данных условиях, что способствует смещению равновесия распределения ТОДГА между объемной и адсорбированной фазами в сторону последней.

Необходимо отметить, что в таких условиях было замечено осаждение ТОДГА на экранирующей сетке адсорбента при сбросе давления, начиная с концентрации 4 ммоль/л, нельзя исключать возможность попадания некоторого количества ТОДГА и на сам сорбент. По этой причине точки, получаемые при таких концентрациях, могут содержать положительную систематическую ошибку.

Параметры уравнения Дубинина—Астахова (табл. 3) вследствие его эмпиричности не следует интерпретировать как действительные физические величины, однако для формального описания формы кривой участка изотермы это уравнение подходит лучше, что потенциально может использоваться в прикладных аспектах работы, например, предсказании степени нагрузки матрицы по ТОДГА при получении ТВЭКС.

Таблица 3

Параметры уравнений изотерм адсорбции ТОДГА на MN200 ($T = 348$ К)

Уравнение	P , МПа	Параметры
Ленгмюр	20	$q_s = 0,69$ ммоль/г, $K = 4,38$ л/ммоль, $R^2 = 0,9419$
	40	$q_s = 0,59$ ммоль/г, $K = 1,69$ л/ммоль, $R^2 = 0,9645$
Дубинин—Астахов	20	$q_s = 0,69$ ммоль/г, $c_s = 6$ ммоль/л*, $E = 11,18$ кДж/моль, $n = 1,55$, $R^2 = 0,9732$
	40	$q_s = 1,14$ ммоль/г, $c_s = 1583$ ммоль/л**, $E = 19,39$ кДж/моль, $n = 2,16$, $R^2 = 0,9864$

* Значение получено интерполяцией данных из работы [13].

** Поскольку при заданных параметрах ТОДГА смешивается с CO_2 в любых соотношениях, значение растворимости рассчитывали из плотности ТОДГА ($\rho \approx 0,920$ г/мл).

Твердофазная экстракция Nd³⁺

В результате импрегнации ССП в СК-СО₂ были получены два образца ТВЭКС, содержащие ТОДГА:

1. MN200/ТОДГА — 22,9 мас. % ;
2. MN202/ТОДГА — 25,3 мас. %.

Содержание Nd³⁺ в исходном модельном растворе, определенное методом ИСП-АЭС, составляло 62,3 мг/л. Ошибка определения содержания Nd³⁺ в этом и следующих измерениях по результатам трех параллельных измерений составляла не более 1 мг/мл.

Содержание Nd³⁺ в растворе после проведения экстракции:

1. MN200 — 63,5 мг/л.
2. MN202 — 61,4 мг/л.
3. MN200/ТОДГА — 33,5 мг/л.
4. MN202/ТОДГА — 62,1 мг/л.

Исходные матрицы (MN200 и MN202) не проявляют заметных экстракционных свойств по отношению к Nd³⁺. Интересным фактом является отсутствие заметного снижения концентрации неодима при использовании ТВЭКС на основе MN202. В то же время аналогичный ТВЭКС на основе MN200 позволил снизить концентрацию неодима в растворе приблизительно в два раза, несмотря на меньшее содержание ТОДГА. Предположительная причина таких результатов — различия в размерах пор матриц. Геометрический размер комплекса [Nd(ТОДГА)₂₋₄](NO₃)₃ относительно велик, что, в свою очередь, может создать препятствия для его образования и/или прохождения в поры MN202, в то же время более крупные поры MN200 позволяют осуществляться массообменным процессам между ТВЭКС и водным раствором.

Из результатов экстракции можно оценить соотношение количества вещества ТОДГА, содержащееся в ТВЭКС MN200/ТОДГА, и количество экстрагированного Nd — оно составило 95 : 1, что указывает на относительно невысокую долю лиганда, вступившего в реакцию. Этот факт может быть следствием недоступности части ТОДГА к взаимодействию с металлом из-за ограниченности диффузии крупного комплекса в порах ТВЭКС. Оптимизация эффективности экстракционных материалов такого рода требует отдельных исследований.

Также следует отметить, что частицы ТВЭКС MN202/ТОДГА были практически несмачиваемы раствором. Помимо того, что ССП сам по себе является гидрофобным сорбентом, после импрегнации ТОДГА гидрофобность частиц увеличивалась, что проявлялось в удержании гранул MN202/ТОДГА на поверхности раствора неодима. Это, в свою очередь, также ограничивало массообмен между ТОДГА в порах сорбента и раствором. В то же время смачивание ТВЭКС на основе MN200 оставалось достаточным, чтобы частицы могли полностью погружаться в раствор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с помощью гравиметрического метода построены изотермы адсорбции ТОДГА на трех марках ССП в среде сверхкритического СО₂. Внесение модификаций в устройство сорбционной ячейки позволило получить результаты, незначительно отличающиеся от полученных ранее методом прямого анализа объемной фазы методом СФХ за счет минимизации эффекта дополнительного осаждения адсорбтива на сорбент при сбросе давления.

Анализ адсорбционных свойств ССП по отношению к ТОДГА показал:

1. При $T = 313$ К и $P = 20$ МПа образцы MN200 и MN202 позволяют адсорбировать ТОДГА, значения предельной адсорбции составили 0,55 и 0,59 ммоль/г, соответственно. В то же время адсорбция ТОДГА на образце MN270 не превышала 0,07 ммоль/г, что, вероятно, связано с малым размером пор матрицы.

2. В изохорных условиях ($\rho = 0,840$ г/мл) при повышении температуры с 313 до 348 К для образца MN200 константа адсорбционного равновесия снижается с 4,12 до 1,69 л/ммоль.

3. При снижении плотности среды с 0,840 до 0,626 г/мл при $T = 348$ К наблюдалось повышение предельной адсорбции ТОДГА на MN200 с 0,59 до 0,69 ммоль/г; при этом константа адсорбционного равновесия повышалась с 1,69 до 4,38 л/ммоль, что объясняется снижением количества конкурирующего адсорбата (CO_2) в системе, а также уменьшением растворимости ТОДГА в CO_2 в данных условиях.

ТВЭКС MN202/ТОДГА, несмотря на большую нагрузку по лиганду, по сравнению с MN200/ТОДГА не проявляет экстракционных свойств по отношению к Nd^{3+} , что, вероятно, связано с размером пор матрицы, недостаточным для образования в них крупного комплексного соединения. При этом ТВЭКС на основе MN200 показал удовлетворительные значения по количеству извлеченного Nd^{3+} .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Авторы благодарят Цюрупу М.П. (ИНЭОС РАН) за предоставленные образцы ССП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shu Q., Khayambashi A., Wang X., Wei Y. // Adsorpt. Sci. Technol. 2018. Vol. 36. No 3–4. P. 1049.
2. Hidayah N.N., Abidin S.Z. // Miner. Eng. 2017. Vol. 112. P. 103.
3. Tranter T.J. Solid-phase extraction technology for actinide and lanthanide separations in nuclear fuel reprocessing advanced separation techniques for nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment. Elsevier, 2011. 377 p.
4. Ansari S.A., Mohapatra P.K. // J. Chromatogr. A. 2017. Vol. 1499. P. 1.
5. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Borisov Y.A., Ilyin M.M., Klimova T.P., Mitsen K.V., Davankov V.A. // J. Sep. Sci. 2014. Vol. 37. No 7. P. 803.
6. Sasaki Y., Rapold P., Arisaka M., Hirata M., Kimura T., Hill C., Cote G. // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25. No 2. P. 187.
7. Wang Z., Huang H., Ding S., Hu X., Zhang L., Liu Y., Song L., Chen Z., Li S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 313. No 2. P. 309.
8. Irena Z. Int. Arch. Med. Microbiol. 2017. Vol. 1. № 1. P. 1.
9. Kostenko M., Parenago O. // Molecules. 2021. Vol. 27. No 1. P. 31.
10. <http://www.purolite.com/product/mn200>
11. <http://www.purolite.com/product/mn202>
12. <http://www.purolite.com/product/mn270>
13. Костенко М.О., Паренаго О.О., Синёв М.Ю., Зуев Я.И., Лажко А.Э. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. № 3. С. 60.

14. *Linstrom P.* NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69. National Institute of Standards and Technology, 1997.
 15. *Puccia V., Avena M.J.* // *Colloid Interface Sci. Commun.* 2021. Vol. 41. P. 100376.
 16. *Ushiki I., Ota M., Sato Y., Inomata H.* // *Fluid Phase Equilibria.* 2013. Vol. 344. P. 101.
-

SOLID PHASE EXTRACTANTS BASED ON TETRAOCTYL DIGLYCOLAMIDE AND HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE: FORMATION IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIA

M.O. Kostenko — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-7151-678X. E-mail: kostenko@supercritical.ru (*for reference*)

O.I. Galkina — Lomonosov Moscow State University, Department of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Moscow, Russia. ORCID: 7856384756385. E-mail: alecka1@icloud.com

O.O. Parenago — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-4329-3662. E-mail: oparenago@scf-tp.ru

In this study, the adsorption isotherms of N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) on three types of hypercrosslinked polystyrene (HCP) in supercritical CO₂ were measured by gravimetric analysis. It is shown that under equal conditions ($T = 313.15$ K, $P = 20$ MPa), MN200 and MN202 HCPs adsorb up to 0.55 mmol/g and 0.59 mmol/g TODGA respectively, which allows them to be applied as the ligand carrier. The adsorption of TODGA on MN270 under the same conditions did not exceed 0.07 mmol/g. Also the temperature and medium density effect on the TODGA adsorption on MN200 was evaluated. It is shown that isothermal decreasing of the CO₂ density can increase the saturated adsorption of TODGA.

The solid phase extractant (SPE) based on MN202 and TODGA did not show extraction properties towards Nd³⁺, which is probably due to the matrix insufficient pore size for the formation of comparatively large complex compound. At the same time, SPE based on MN200 showed a potential feasibility of its use.

Key words: adsorption, impregnation, supercritical fluid, N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide, solid phase extraction.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences. This research was performed using the equipment of the JRC PMR IGIC RAS.

The authors thank Tsyurupa M.P. for the provided samples of HCP.

REFERENCES

1. *Shu Q., Khayambashi A., Wang X., Wei Y.* // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2018. Vol. 36. No 3—4. P. 1049.
2. *Hidayah N.N., Abidin S.Z.* // *Miner. Eng.* 2017. Vol. 112. P. 103.

3. *Tranter T.J.* Solid-phase extraction technology for actinide and lanthanide separations in nuclear fuel reprocessing *Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment*. Elsevier, 2011. 377 p.
 4. *Ansari S.A., Mohapatra P.K. J.* // *Chromatogr. A*. 2017. Vol. 1499. P. 1.
 5. *Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Borisov Y.A., Ilyin M.M., Klimova T.P., Mitsen K.V., Davankov V.A.* // *J. Sep. Sci.* 2014. Vol. 37. No 7. P. 803.
 6. *Sasaki Y., Rapold P., Arisaka M., Hirata M., Kimura T., Hill C., Cote G.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2007. Vol. 25. No 2. P. 187.
 7. *Wang Z., Huang H., Ding S., Hu X., Zhang L., Liu Y., Song L., Chen Z., Li S.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 313. No 2. P. 309.
 8. *Irena Z.* // *Int. Arch. Med. Microbiol.* 2017. Vol. 1. No 1. P. 1.
 9. *Kostenko M., Parenago O.* // *Molecules*. 2021. Vol. 27. No 1. P. 31.
 10. <http://www.purolite.com/product/mn200>
 11. <http://www.purolite.com/product/mn202>
 12. <http://www.purolite.com/product/mn270>
 13. *Kostenko M.O., Parenago O.O., Sinev M.Yu., Zuev Ya.I., Lazhko A.E.* // *Sverhkriticheskie Fluidy: Teoriya i praktika*. 2022. No 3. P. 60 (*in Russ.*)
 14. *Linstrom P.* NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69. National Institute of Standards and Technology, 1997.
 15. *Puccia V., Avena /M.* // *J. Colloid Interface Sci. Commun.* 2021. Vol. 41. P. 100376.
 16. *Ushiki I., Ota M., Sato Y., Inomata H.* // *Fluid Phase Equilibria*. 2013. Vol. 344. P. 101.
-
-