ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Cezary A. KOZŁOWSKI[1], Witallis PELLOWSKI[2,3], Władysław WALKOWIAK[3]

SEPARACJA JONÓW Cs-137, Sr-90 I Co-60 ZA POMOCĄ KWASU DINONYLONAFTALENOSULFONOWEGO W PROCESIE TRANSPORTU PRZEZ CIEKŁE MEMBRANY

Streszczenie. Zbadano selektywność procesu wydzielania izotopów Cs-137, Sr-90 i Co-60 z roztworu $NaNO_3$ za pomocą polimerowej membrany inkluzyjnej (PIM) syntezowane z trójoctanu celulozy, eteru o-nitrofenylopentylowego i kwasu dinonylonaftalenosulfonowego (DNNS). Wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia DNNS w membranie efektywność wydzielania izotopów rosła, a selektywność transportu przez PIM malała w szeregu: Co(II) > Cs(I) > Sr(II), przy czym wartości współczynników wydzielania kationów Co(II) i Cs(I) wynoszą ponad 90% po czasie 72 godzin transportu przez PIM.

SEPARATION OF CESIUM-137, STRONTIUM-90 AND COBALT-60 IONS USING LIQUID MEMBRANES CONTAINING DINONYLNAPHTALENESULFONIC ACID

Summary. Competitive transport of trace radionuclides ions, i.e. Cs-137, Sr-90, and Co-60 from $NaNO_3$ aqueous solutions across polymer inclusion membranes containing dinonylnaphtalenesulfonic acid (DNNS) as ionic carrier provide the selectivity order Co(II) > Cs(I) > Sr(II). The carrier, i.e. DNNS, for metal cations transport was incorporated into polymer inclusion membranes composed of cellulose triacetate as a support and o-nitrophenyl pentyl ether as a plasticizer. The effective transport of Cs(I), Sr(II) and Co(II) ions across membrane containing 0.5 M carrier and also using volume of source / receiving phase reduction equal to 10 : 1 was studied.

[1] Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, ul. Armii Krajowej 13, 42-200 Częstochowa, e-mail: c.kozlowski@wsp.czest.pl
[2] Wyższa Szkoła Oficerska im. T. Kościuszki, Wydział Inżynierii Wojskowej, ul. Obornicka 108, 51-114 Wrocław, pellowski@wso.wroc.pl
[3] Politechnika Wrocławska, Instytut Chemii Nieorg. i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, ul. Smoluchowskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: walkowiak@ichn.ch.pwr.wroc.pl

1. Wprowadzenie

Radioaktywne ścieki to roztwory wodne zawierające takie gamma i beta promieniotwórcze izotopy, jak: Co-60, Zn-65, Sr-90, Tc-99, Ru-106, Sb-125, Cs-137, Ce-144, Eu-152 i Am-241 [1]. Zawartość tych izotopów promieniotwórczych w ściekach jak, również ich zasolenie są zmienne. Niemniej z reguły są to roztwory bardzo rozcieńczone z punktu widzenia stężeń jonów poszczególnych metali związanych z wyżej wymienionymi izotopami, a stężone z punktu widzenia stężeń czynnika zasolającego; najczęściej są to roztwory azotanowe o stężeniu $NaNO_3$ (0,1 ÷ 1,0 M). Kwasowość tych roztworów wynosi w granicach pH = 4 ÷ 6.

Lamb i wsp. [2] badali transport jonów strontu(II) i ołowiu(II) z wodnych roztworów soli tego metalu przez polimerową membranę inkluzyjną zawierającą kwas dinonylonaftalenosulfonowy (DNNS) i dicykloheksano-18-korona-6 jako przenośniki jonów oraz eter orto-nitrofenylooktylowy (ONPOE) jako plastyfikator. Uzyskano wysoką selektywność takiego układu membranowego.

Arena i wsp. [3] badali selektywny transport jonów cezu i strontu przez PIM zawierającą pochodne kaliks[4]arenów jako przenośniki jonów i eter ONPOE jako plastyfikator. Wykazano, że dodatek kwasu dinonylonaftalenosulfonowego zwiększa o 50 razy szybkość transportu strontu przez PIM zawierającą kaliks[4]aren i kwas dinonylonaftalenosulfonowy w porównaniu z membraną zawierającą jedynie kaliks[4]aren jako przenośnik jonów. Wysoką selektywność separacji jonów Cs(I)/Na(I) i Sr(II)/Na(I) obserwowano dla transportu przez PIM z kaliks[4]aren-korona-6 oraz pochodną kaliks[4]arenu.

Z kolei Lee ze wsp. [4] separując jony Sr^{2+} od Ca^{2+} za pomocą DC-18-korona-6 oraz DNNS wykazali, że w przypadku przenośnika makrocyklicznego, przy stężeniu 0,10 M, współczynnik przepuszczalności jonów strontu był 50 razy większy dla jonów strontu aniżeli dla jonów wapnia. Po 10 godzinach transportu przez membranę z trójoctanu celulozy (CTA) zawierającą 0,10 M DC18C6 i DNNS wydzielono 90% jonów Sr(II) i 50% jonów Ca(II). Najnowsza praca przeglądowa dotycząca efektu synergicznego kwasów alkilosulfonowych podczas separacji jonów metali przy użyciu eterów koronowych została opublikowana przez Bonda i wsp. [5].

Biorąc pod uwagę właściwości promieniotwórcze Cs-137, Sr-90 i Co-60, a zwłaszcza okresy ich połowicznego zaniku i energie emitowanego promieniowania gamma lub beta, a także ich wysoką radiotoksyczność, za celowe uznano zbadanie selektywnego transportu wymienionych izotopów przez polimerowe membrany inkluzyjne zawierające jako przenośnik jonów kwas dinonylonaftalenosulfonowy.

2. Metodyka badawcza

2.1. Odczynniki i wskaźniki izotopowe

Roztwory wodne użyte do transportu przez membrany przygotowywano z następujących związków nieorganicznych: $NaNO_3$, HNO_3, HCl, $CsNO_3$ (Fluka), $Co(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ (Aldrich). Roztwory te sporządzano z wody podwójnie destylowanej, której średnie przewodnictwo właściwe wynosiło 0,5 μS w temperaturze 20°C. Do pomiarów zmian stężenia wydzielanych jonów, tj. Cs(I), Sr(II) i Co(II), wykorzystano metodykę wskaźników radioizotopowych stosując gamma promieniotwórcze izotopy, tj. Co-60, Sr-85 i Cs-137. Ze względu na emisję przez Sr-90 jedynie promieniowania β, w badaniach zastosowano w jego miejsce izotop Sr-85, który emituje fotony γ możliwe do zanalizowania za pomocą spektrometru promieniowania gamma (Canberra Ind.). Producentem ww. izotopów był Ośrodek Produkcji i Dystrybucji Izotopów w Świerku k. Otwocka. Przygotowany do badań roztwór modelowy (faza zasilająca) zawierał 0,10 M roztwór $NaNO_3$ oraz kationy Cs^+, Sr^{2+} i Co^{2+} w formie izotopów promieniotwórczych Cs-137, Sr-85 i Co-60, których stężenie molowe wynosiło odpowiednio $1{,}5\cdot 10^{-8}$, $2{,}6\cdot 10^{-8}$ i $3{,}2\cdot 10^{-8}$ M.

Do syntezy polimerowych membran inkluzyjnych użyto jako przenośników jonów kwas dinonylonaftalenosulfonowy – (Fluka), jako plastyfikator eter orto-nitrofenylooktylowy – (Fluka), a w roli matrycy polimerowej zastozowano trójoctan celulozy – (Fluka). Rozpuszczalnikiem tych związków organicznych był chlorek metylenu (cz.d.a., POCh, Gliwice).

2.2. Preparatyka polimerowych membran inkluzyjnych

Do syntezy polimerycznych membran inkluzyjnych (PIM) użyto następujących roztworów: roztwór 1,25 g trójoctanu celulozy (CTA) w 100 cm^3 chlorku metylenu, 10% obj. roztwór plastyfikatora, którym był ONPPE w chlorku metylenu oraz 0,10 M roztwór przenośnika jonów w chlorku metylenu. Stężenie molowe przenośnika jonów w membranie było przeliczane na objętość plastyfikatora. Mieszano roztwór CTA z roztworem plastyfikatora i roztworem przenośnika jonów. Tak sporządzony roztwór wylewano na przyklejony szklany pierścień o średnicy wewnętrznej 4 cm do płaskiej szklanej płytki. Membrana powstawała poprzez odparowanie rozpuszczalnika w czasie 12 godzin, a następnie była moczona w wodzie destylowanej w czasie 12 godzin. Grubość otrzymanych polimerycznych membran inkluzyjnych mierzona była za pomocą ultrametru (typ A 2002M, Inco-Veritas, Warszawa), wynosiła 20 μm.

2.3. Transport przez polimerowe membrany inkluzyjne i wielkości go opisujące

Transport jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne badano w naczyńku pomiarowym składającym się z dwóch cel (50 cm^3) odseparowanych membraną o efektywnej powierzchni 4,9 cm^2. Roztwory w obu połówkach naczyńka, tzn. wodna faza zasilająca i wodna faza odbierająca, były mieszane ze stałą szybkością 600 obr/min. Podczas transportu jonów metali przez PIM pobierano próbki (2,0 cm^3) roztworów z fazy zasilającej i odbierającej i analizowano stężenia (poprzez pomiar aktywności właściwej) za pomocą spektrometru promieniowania gamma. Badania transportu jonów metali prowadzono również w ten sposób, że zmieniano stosunek objętości wodnej fazy zasilającej do objętości wodnej fazy odbierającej. W tym celu używano modułu membranowego oraz pompy perystaltycznej (typ PP1B-05A, Zalimp, Warszawa) pracującej z prędkością przepływu 100 cm^3 na 1 minutę. Pomiary transportu jonów metali przez PIM prowadzono w temperaturze 22 ± 2°C.

Transport jonów metali przez membranę opisywany był wg kinetyki pierwszorzędowego procesu:

$$\ln(c/c_0) = -kt, \tag{1}$$

gdzie c_0 – stężenie początkowe jonów metalu w fazie zasilającej (M), c – stężenie jonów metalu w fazie zasilającej (M) a k - stała szybkości, godz.$^{-1}$.

Z tego równania obliczać można stałą szybkości (k), a następnie strumień początkowy transportu (J_0):

$$J_0 = (A/V)\,k\,c_0, \tag{2}$$

gdzie J_0 - strumień dla t = 0, mol/m^2s, A – powierzchnia membrany, m^2, V – objętość fazy zasilającej, m^3.

Drugą wielkością opisującą proces transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne jest współczynnik przepuszczalności (P), który określano z zależności:

$$P = (V/A)\,k. \tag{3}$$

Do ilościowego opisu procesu rozdzielania jonów metali w procesie transportu przez PIM obliczano również współczynniki selektywności definiowane jako:

$$S_{M1/M2} = J_{0,M1}/J_{0,M2}, \tag{4}$$

gdzie, $J_{0,M1}$ - strumień początkowy dla jonów metalu M_1, $J_{0,M2}$ - strumień początkowy dla jonów metalu M_2.

Do ilościowej charakterystyki efektywności usuwania jonów metalu z wodnej fazy zasilającej obliczano współczynnik odzyskania jonów metalu z fazy zasilającej (ang.: Recovery Factor - RF) zdefiniowany równaniem:

$$RF = ([M]_{0,s} - [M]_{t,s})/[M]_{0,s} \cdot 100\%, \tag{5}$$

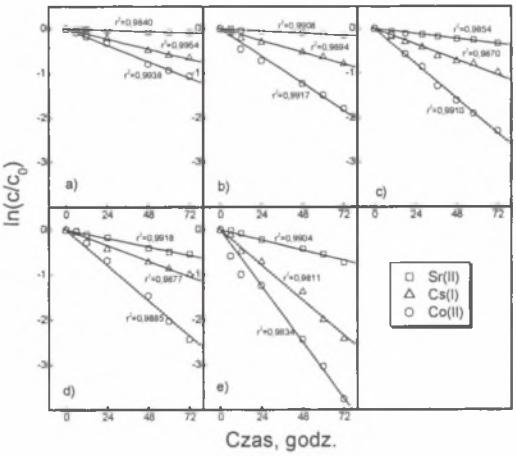
gdzie $[M]_{0,s}$ - początkowe stężenie metalu w fazie zasilającej, $[M]_{t,s}$ - stężenie metalu w fazie zasilającej po czasie t. Miarą zdolności układu do zatężenia jonów w fazie odbierającej, w stosunku do ich początkowego stężenia w fazie zasilającej, jest współczynnik zatężenia, CF (ang.: Concentation Factor - CF):

$$CF = [M]_{t,r} / [M]_{0,s}, \tag{6}$$

gdzie $[M]_{t,r}$ - stężenie metalu w fazie odbierającej po czasie t.

3. Transport przez PIM za pomocą DNNS

Najważniejszym czynnikiem określającym transport jonów metali przez ciekłą membranę są właściwości przenośnika jonów, przy czym oprócz jego własności hydrofilowo-lipofilowych ważną rolę spełnia moc ekstrahenta kwasowego determinująca tworzenie kompleksu przenośnik – jon metalu w fazie organicznej. Zastosowany w transporcie jonów Cs(I), Sr(II) i Co(II) DNNS jest twardym kwasem w myśl klasyfikacji Persona, co determinuje jego własności separacyjne [6]. Na rys. 1 przedstawiono krzywe kinetyczne transportu badanych jonów przez PIM zawierający DNNS o stężeniach w zakresie 0,10 ÷ 0,05 M.



Rys. 1. Zależność $\ln(c/c_0)$ od czasu transportu jonów Cs(I), Sr(II) i Co(II) przez PIM zawierający DNNS o stężeniach: a) 0,10 M, b) 0,20 M, c) 0,30 M, d) 0,40 M, e) 0,50 M

Fig. 1. Relationship of $\ln(c/c_0)$ vs. time for Cs(I), Sr(II) and Co(II) transport across PIMs with different DNNS concentration

Najszybciej transportowane były jony kobaltu(II), następnie cezu(I) i strontu(II), przy czym efektywność procesu wzrastała wraz ze stopniem wysycenia ciekłej fazy membrany inkluzyjnej. Wartość pH fazy zasilającej podczas transportu przez PIM zawierający DNNS

po okresie 24 godzin stabilizowała się na poziomie 2,5. Jony metali były jednak nadal przenoszone poprzez reakcję protonowania – deprotonowania przebiegającą w gradiencie pH, z uwagi na niską wartość stałej protonowania tego kwasowego przenośnika [7]. Na podstawie wyznaczonych wartości stałych szybkości, z liniowych przebiegów $\ln(c/c_0)$ w funkcji czasu procesu transportu przez PIM z DNNS wyznaczono kinetyczne parametry transportu oraz jego selektywność (tabela 1). Przy niskich stężeniach przenośnika w membranie własności separacyjne są większe w porównaniu z transportem przez membrany, gdzie następuje nasycenie przenośnikiem ciekłej fazy organicznej (plastyfikator) PIM. Maksymalna wartość strumienia początkowego wyznaczona dla jonów Co(II) wynosiła 10 pmol/m^2·s.

Tabela 1

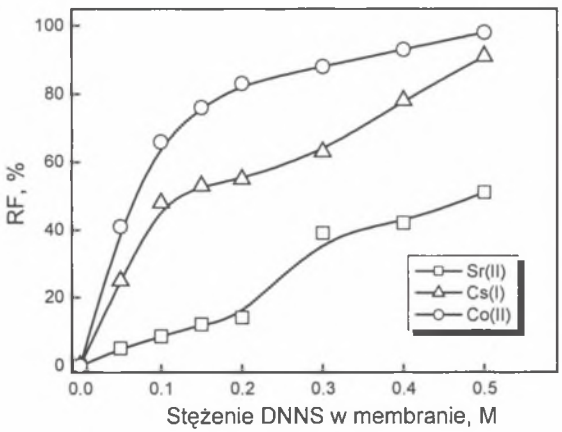
Parametry kinetyczne i selektywność transportu jonów Cs(I), Sr(II) i Co(II) przez PIM za pomocą kwasu 3,7-dinonylonaftalenosulfonowego

Stężenie DNNS, M	Jony Metali	Stała szybkości, k, godz.$^{-1}$	Współczynnik przepuszczalności P, μm/s	Strumień początkowy, J_0, pmol/m^{2}s	Szeregi i współczynniki selektywności
0,050	Cs(I)	0,00372	0,093	0,93	Co(II) > Cs(I) > Sr(II) 2,4 6,4
	Sr(II)	0,00136	0,034	0,34	
	Co(II)	0,00875	0,219	2,19	
0,10	Cs(I)	0,00948	0,263	2,63	Co(II) > Cs(I) > Sr(II) 1,6 11,2
	Sr(II)	0,00136	0,038	0,38	
	Co(II)	0,01535	0,426	4,26	
0,15	Cs(I)	0,01069	0,297	2,97	Co(II) > Cs(I) > Sr(II) 1,9 11,4
	Sr(II)	0,00180	0,050	0,50	
	Co(II)	0,02057	0,571	5,71	
0,20	Cs(I)	0,01123	0,312	3,12	Co(II) > Cs(I) > Sr(II) 2,3 5,5
	Sr(II)	0,00211	0,058	0,58	
	Co(II)	0,02585	0,718	7,18	
0,30	Cs(I)	0,01440	0,403	4,03	Co(II) > Cs(I) > Sr(II) 2,2 6,9
	Sr(II)	0,00468	0,130	1,30	
	Co(II)	0,03240	0,900	9,00	
0,40	Cs(I)	0,02527	0,732	7,32	Co(II) > Cs(I) > Sr(II) 1,4 4,8
	Sr(II)	0,00788	0,219	2,19	
	Co(II)	0,04315	1,042	10,42	
0,50	Cs(I)	0,03366	0,935	9,35	Co(II) > Cs(I) > Sr(II) 1,6 5,4
	Sr(II)	0,00972	0,270	2,70	
	Co(II)	0,05256	1,460	14,60	

Jony Sr(II) były najwolniej transportowane (maksymalny J_0 dla 0,5 M DNNS wynosił 1,0 pmol/m^2·s), przy czym w zakresie 0,1 ÷ 0,3 M DNNS szybkość przenoszenia jonów

Sr(II) była o rząd wielkości mniejsza w porównaniu z transportem jonów Co(II). Na rys. 2 przedstawiono współczynniki odzyskiwania poszczególnych jonów metali z fazy zasilającej po 72 godzinach transportu przez PIM zawierający DNNS w zakresie stężeń 0,05 ÷ 0,5 M.

Najefektywniej były wydzielane jony Co(II) i Cs(I) - ponad 90% - w transporcie przez PIM zawierający 0,5 M DNNS, przy czym w tym procesie zmniejszono stężenie jonów Sr(II) o połowę jej wartości początkowej. Największe różnice w wartościach RF dla wydzielanych jonów zaobserwowano, gdy membrana zawierała 0,20 i 0,30 M DNNS.



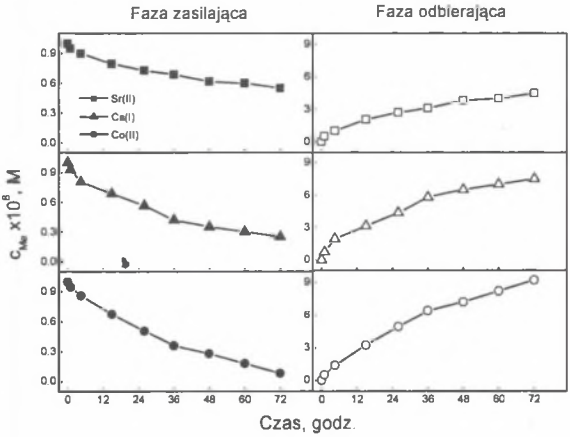
Rys. 2. Współczynnik odzyskania RF (%) jonów metali z fazy zasilającej podczas transportu przez PIM zawierający DNNS po okresie 72 godzinach transportu

Fig. 2. The recovery factors for competitive transport of Cs-137, Sr-90 and Co-60 ions through PIM containing DNNS after 72 hours of process

4. Selektywne zatężanie jonów Cs-137, Sr-90 i Co-60 przez PIM

Wykonano również badania selektywnego transportu jonów Cs-137, Sr-90 i Co-60 przez polimerowe membrany inkluzyjne wykorzystując zestaw pomiarowy umożliwiający zatężanie jonów. Przy zastosowaniu redukcji objętości fazy zasilającej do odbierającej z 500 cm^3 do 50 cm^3 zatężano badane jony wykorzystując moduł membranowy. Jako przenośnik jonów użyto DNNS o stężenie 0,50 M, przy którym z wcześniejszych badań wykazano, że nastąpiło całkowite wysycenie fazy przenośnikowej. Proces zatężania prowadzono przez okres 72 godzin nie zmieniając kwasowości fazy zasilającej, która po upływie 24 godzin ustabilizowała się przy wartości pH równym 2,5. Wzrost stężenia jonów badanych metali w fazie odbierają-

cej wynosił dla jonów kobaltu(II), strontu(II) i cezu(I) odpowiednio 9,2, 4,5 i 7,5 pM po upływie 72 godzin czasu trwania procesu (rys. 3). Współczynniki zatężenia wyznaczone na podstawie przebiegu zmian stężenia jonów metali w fazach zasilającej i odbierającej po 24, 48 i 72 godz. transportu zestawiono w tabeli 2.



Rys. 3. Stężenia jonów Cs(I), Sr(II) i Co(II) w fazie zasilającej i odbierającej podczas zatężania w procesie PIM z 0,5 M DNNS. V_s (cm^3) : V_r (cm^3) = 500 : 50

Fig. 3. Cs(I), Sr(II) and Co(II) ions concentration in transport across PIM with volume ratio of source/receiving phase = 500 : 50

W przypadku jonów Cs(I) i Co(II) obniżono stężenia tych metali w fazie zasilającej po 72 godz. procesu do wartości wynoszącej dla Cs(I) - 0,25 pM, a Co(II) - 0,08 pM. Najwolniej transportowane jony Sr(II) pozostawały w fazie zasilającej, a ich stężenie po procesie wynosiło 0,55 pM. Selektywność tego układu membranowego określono tylko w stosunku do jonów Sr(II), pomimo zastosowania silnie kwaśnego przenośnika. Zaletą tak prowadzonego procesu membranowego jest jego wysoka efektywność pomimo braku kontroli kwasowości fazy zasilającej ustabilizowanej przy wartości ok. 2.

Tabela 2

Współczynniki zatężania (CF) jonów metali podczas transportu przez PIM zawierający 0,5M DNNS wyznaczone po 24, 48 i 72 godzinach procesu,gdzie V_s : V_r = 500 : 50

Jony metali	24 godz.	48 godz.	72 godz.
Sr(II)	1,04	1,31	1,52
Cs(I)	1,91	5,02	6,04
Co(I)	3,01	6,01	8,03

5. Podsumowanie

Szybkość transportu jonów Cs(I), Sr(II) i Co(II) przez PIM zawierający DNNS maleje w szeregu Co(II) > Cs(I) > Sr(II). Uzyskane wysokie wartości współczynników odzyskania wynoszące dla jonów Co(II) i Cs(I) ponad 95% sugerują, iż taki układ membranowy można praktycznie zastosować do wydzielenia śladowych ilości radioizotopów (szczególnie Cs-137 i Co-60). Proces ten może być z powodzeniem zastosowany w praktyce przemysłowej do utylizacji ciekłych odpadów promieniotwórczych również z uwagi na wyznaczone wysokie wartości współczynników zatężania wynoszące ok. 6 ÷ 8.

Literatura

1. Bond A.H., Dietz M.L., Rogers R.D.: Metal-ion separation and preconcentration. Progress and Opportunities. ACS Symposium Series 716, Washington DC 1999.
2. Nazarenko A.Y., Lamb J. D.: Selective transport of lead(II) and strontium(II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkylnaphthlenesulfonic acid. J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., 1997, t. 29, s. 247.
3. Arena G., Contino A., Margi A., Sciotto D., Lamb J.D.: Selective transport of cesium and strontium ions through polymer inclusion membranes containing calixarenes as carriers. Supramolecular Chemistry, 1998, t. 10, s. 5.
4. Lee C.W., Hong K.H., Lee M.H., Cho Y.H., Choi G.S., Choi Y.W., Moon S.H.: Separation and preconcentration of strontium from calcium in aqueous samples by supported liquid membrane containing crown ether, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2000, t. 193, s. 767.
5. Bond A.H., Dietz M.L., Chiarizia R.: Incorporating size selectivity into synergistic solvent extraction: a review of crown ether-containing systems. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, t. 39, s. 3442.
6. McDowell W.J., Moyer B.A., Case G.N., Case. F.I.: Selectivity in solvent extraction of metal ions by organic cation exchangers synergized by macrocycles: factors relating to macrocycle size and structure. Solvent Extr. Ion Exch., 1986. t. 4, s. 217.
7. Otu E., Westland. A.D.: Solvent extraction with sulphonic acids. Solvent Extr. Ion Exch., 1991, t. 9, s. 875.

Abstract

Transport of cesium-137, strontium-90 and cobalt-60 ions across polymer inclusion membranes using dinonylnaphtalenesulfonic acid as the carrier has been studied. The carrier, i.e. dinonylnaphtalenesulfonic acid for metal cations transport was incorporated into polymer inclusion membranes composed of cellulose triacetate as a support and o-nitrophenyl pentyl ether as a plasticizer. Competitive transport of trace radionuclides ions, i.e. Cs-137, Sr-90, and Co-60 from $NaNO_3$ aqueous solutions across polymer inclusion membranes containing dinonylnaphtalenesulfonic acid as carrier provide the selectivity order Co(II) > Cs(I) > Sr(II). The fastest transport and separation of cesium-137, strontium-90 and cobalt-60 ions was realized by adding 0.5 M DNNS to the membrane phase with volume of source / receiving phase reduction equal to 10 : 1, and at high hydrochloric acid concentration in receiving phase. Co(II) and Cs(I) was removed from the source phase with high efficiency, i.e. from 98 to 92%, and with concentration factor after 72 hours of process was equal to 8 and 6, respectively.