

СИНТЕЗ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМБІНОВАНИХ ЦЕЛЮЛОЗНО-НЕОРГАНІЧНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ЦЕЗІЮ-137

В.В. Галиш¹, М.Т. Картель¹, В.В. Мілютін²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, v.galysh@gmail.com

²Інститут фізичної хімії і електрохімії ім. О.Н. Фрумкіна Російської академії наук,
Ленінський пр. 31, 119071, Москва

Розроблено спосіб одержання нових комбінованих целюлозно-неорганічних сорбційних матеріалів на основі вибіленого бавовняного волокна і фероціанідів d-металів (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). Визначено параметри процесу модифікування, що дозволяють одержати зразки сорбентів з високою сорбційною здатністю щодо цезію і високими кінетичними характеристиками. За сорбційною здатністю щодо цезію синтезовані сорбенти розташовані у такій послідовності: ВБВ-[ФЦ]Ni \approx ВБВ-[ФЦ]Co > ВБВ-[ФЦ]Cu \approx ВБВ-[ФЦ]Fe > ВБВ-[ФЦ]Zn. Методом рентгенофазового аналізу визначено склад синтезованих целюлозно-неорганічних сорбентів.

Вступ

Основним джерелом забруднення навколишнього середовища радіонуклідами залишається атомна промисловість. На сьогоднішній день в Україні діють 4 атомні електростанції (АЕС) (Рівненська, Запорізька, Південноукраїнська та Хмельницька) і за кількістю енергетичних реакторів вона займає 10 місце у світі. В процесі експлуатації реакторів АЕС утворюються значні обсяги низькоактивних відпрацьованих розчинів, які містять радіоактивні елементи. Особливо небезпечні для екосистем радіоелементи, які мають періоди напіврозпаду в десятки років. Саме до таких елементів відноситься ^{137}Cs з періодом напіврозпаду в 30,2 років. Цезій-137 є основним дозоутворюючим радіонуклідом продуктів ділення урану та плутонію і характеризується високими міграційними властивостями та токсичністю [1]. Все це призводить до екологічних проблем і зумовлює необхідність пошуку нових шляхів їх вирішення. Для видалення цезію з водних розчинів доцільно використовувати сорбційні методи з використанням селективних сорбентів. Відомо, що фероціаніди перехідних металів ([ФЦ]Me) характеризуються високою селективністю щодо цезію [2]. Оскільки в індивідуальному стані [ФЦ]Me є високодисперсними мікрокристалічними речовинами, це викликає певні труднощі їхнього використання для дезактивації радіоактивних вод [3]. Для вирішення цієї проблеми проводять іммобілізацію [ФЦ]Me на різних носіях [4 – 7]. Як носій [ФЦ]-фази можна використовувати вибілене бавовняне волокно (ВБВ). Це дозволяє покращити не лише його експлуатаційні характеристики, оскільки з'являється можливість в подальшому використовувати одержані матеріали як фільтри та мембрани на основі паперу, тканих або нетканих матеріалів, а й кінетичні властивості.

Мета роботи – розробка способу одержання комбінованих целюлозно-неорганічних сорбентів на основі ВБВ і [ФЦ]Me для концентрування цезію.

Експериментальна частина

Для одержання целюлозно-неорганічних сорбційних матеріалів як носій (матрицю) використовували ВБВ наступного складу: целюлоза – 99,5%; лігнін – 0,45%; зола – 0,05%. Хімічний склад волокна визначали за стандартними методиками [8].

Імобілізацію [ФЦ]-фази на поверхні носія проводили витримуванням ВБВ в розчинах [ФЦ]Me (Me – Fe³⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) різної концентрації (2 – 4 г/л) за підвищеної температури (70 – 90 °С). Молярне співвідношення Me/[Fe(CN)₆]⁴⁻ завжди залишалося сталим і складало 1,5. Для приготування вихідних розчинів необхідних концентрацій використовували гексаціаноферат калію і сульфати заліза, нікелю, кобальту, міді і цинку марок «х.ч.» та дистильовану воду за ГОСТ 6709-72. Вивчення процесів сорбції радіонукліда ¹³⁷Cs на одержаних сорбційних матеріалах проводили з модельних розчинів в статичних умовах шляхом безперервного перемішування наважки сорбенту масою 0,050 г з 20 см³ модельного розчину до досягнення рівноважної концентрації. Питома активність ¹³⁷Cs у вихідному розчині складала 10⁵ Бк/л. Сорбцію радіоцезію здійснювали з розчину з концентрацією ~2·10⁻⁹ моль/л, а звичайного цезію – з розчину з початковою концентрацією 0,5 г/л при різних співвідношеннях «рідка/тверда фаза» (V_p/m_c). Концентрацію та питому активність радіонукліда ¹³⁷Cs в розчинах визначали прямим радіометричним методом з використанням двоканального гамма-аналізатора марки NRG-603 ("Тесла", Чехія). Сорбційну здатність синтезованих целюлозно-неорганічних сорбентів щодо мікрокількостей ¹³⁷Cs оцінювали за значеннями показників ефективності вилучення (Еф, %) і коефіцієнта розподілення (K_d, мл/г), а звичайного цезію – за значенням показника статичної обмінної ємності (СОЄ, мк-екв/г):

$$K_d = [(A_0 - A_p) / A_p] (V_p / m_c),$$

$$E\phi = (1 - A_0 / A_p) \cdot 100,$$

$$COE = (C_0 - C_p) (V_p / m_c),$$

де A₀, A_p – питома активність радіонукліда ¹³⁷Cs у вихідному розчині та рівноважному стані відповідно, Бк/дм³; C₀, C_p – концентрація катіонів цезію у вихідному розчині та рівноважному стані відповідно, г/л; V_p – об'єм розчину, см³; m_c – наважка сорбенту, г.

Дослідження кінетики сорбції ¹³⁷Cs на синтезованих сорбентах проводили шляхом відбору через певні проміжки часу проб розчину об'ємом 1 см³, в яких визначали питому активність радіонукліда і розраховували значення ступеня досягнення рівноваги (F) у момент часу τ:

$$F(\tau) = E_\tau / E_\infty,$$

де E_τ, E_∞ – ємність сорбенту за цезієм в момент часу τ і при повному насиченні відповідно, Бк/г. Значення E_∞ визначали в незалежному досліді, проведеному за тих же умов і тривалості контакту 2 доби.

ІЧ-спектри зразків реєстрували на спектрофотометрі Specord M80 (Carl Zeiss) в діапазоні 4000 – 300 см⁻¹. Підготовка целюлозних зразків і солей [ФЦ]Me для досліджень полягала у розтиранні матеріалів з KBr (співвідношення 1:9 для вихідного і модифікованого ВБВ та 1:100 для [ФЦ]Me) з подальшим пресуванням у таблетки.

Рентгенограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у відфільтрованому Cu Kα випромінюванні.

Обговорення результатів

Вплив технологічних параметрів процесу модифікування ВБВ на вміст неорганічної складової і сорбційні властивості одержуваних целюлозно-неорганічних сорбентів вивчали на прикладі [ФЦ]Cu за рН середовища 6,0. Встановлено, що збільшення концентрації модифікатора у вихідному розчині для модифікування з 2 до 4 г/л в межах однієї температури приводить до зростання вмісту неорганічної складової в одержаних зразках сорбційних матеріалів майже вдвічі (рис. 1а). Така ж закономірність

спостерігається і за умов підвищення температури процесу модифікування з 70 до 90 °С в межах однієї концентрації, оскільки збільшення температури сприяє частковому набуханню ВБВ та проникненню реагентів до мікрофібрил целюлози. За умов підвищення зазначених параметрів процесу також відбувається покращення сорбційних властивостей синтезованих целюлозно-неорганічних сорбентів щодо радіонукліда ^{137}Cs (рис. 1б, в).

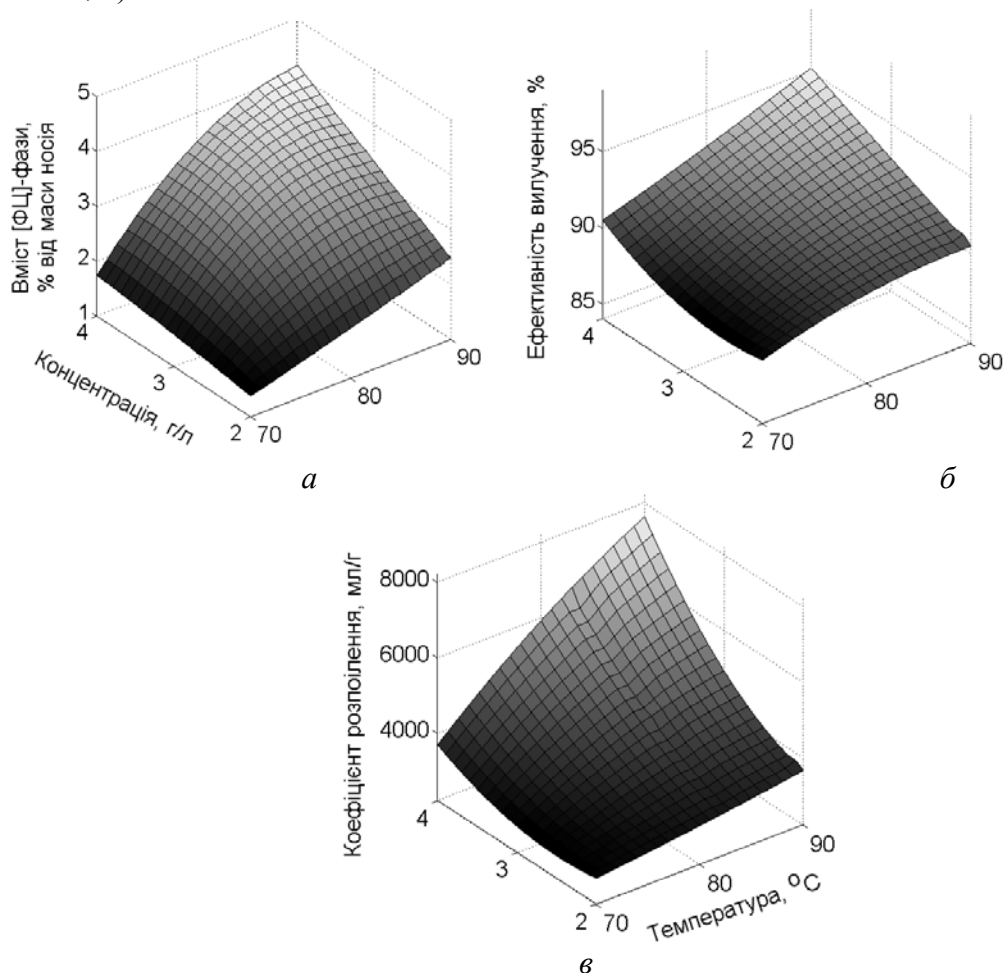


Рис. 1. Залежність вмісту неорганічної складової (а) і сорбційних властивостей (б, в) від концентрації модифікатора та температури процесу модифікування.

Однак зі збільшенням маси [ФЦ]Ме спостерігається зменшення питомих ефективності вилучення цезію та коефіцієнта розподілення, що обумовлено зменшенням активних центрів зв'язування цезію на одиницю маси [ФЦ]Ме (рис. 2а, б).

Вивчення впливу рН вихідного розчину для модифікування на вміст неорганічної складової в сорбентах та їх сорбційні характеристики проводили за концентрації модифікатора у вихідному розчині 4 г/л. Експериментально встановлено, що максимальними сорбційними властивостями щодо цезію характеризуються зразки сорбентів, одержані за рН вихідного розчину 6,0 (рис. 3). Зі зміною рН з нейтрального до лужного в межах всіх досліджуваних концентрацій відбувається зменшення вмісту неорганічної складової в кінцевому продукті до 1%, відбувається зменшення значень коефіцієнта розподілення, однак ефективність вилучення цезію при цьому залишається досить високою.

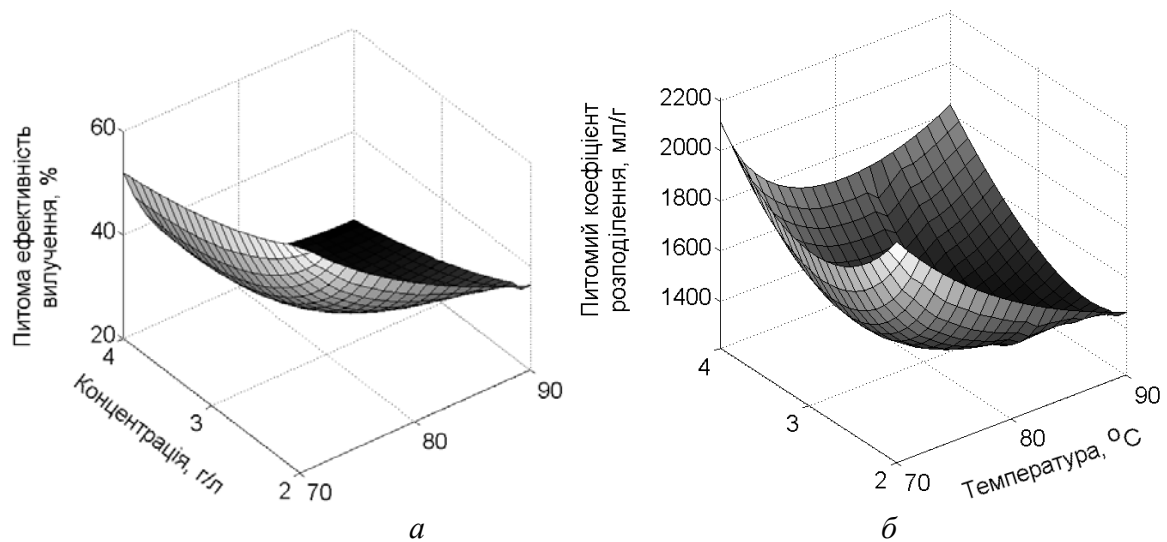


Рис. 2. Залежність питомих ефективності вилучення (а) та коефіцієнту розподілення (б) ^{137}Cs від концентрації модифікатора та температури процесу модифікування.

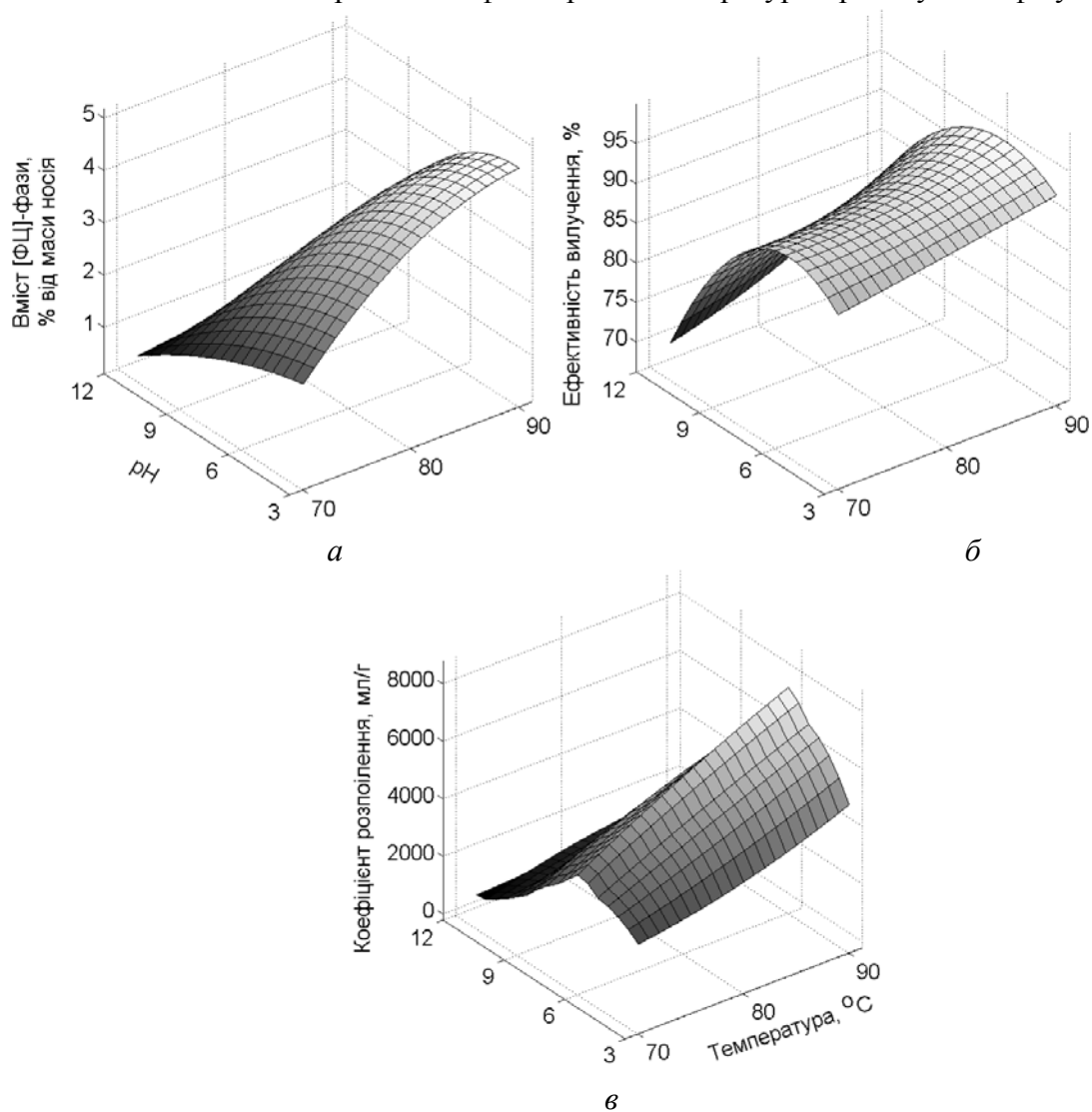


Рис. 3. Залежність вмісту неорганічної складової (а) та сорбційних властивостей (б, в) від рН вихідного розчину та температури процесу модифікування.

В той же час зменшення рН вихідного розчину до значення 3,0 приводить до збільшення вмісту [ФЦ]-фази в целюлозній матриці на 10%, однак сорбційні властивості при цьому залишаються нижчими порівняно з матеріалами, одержаними за рН вихідного розчину 6,0.

Наведені на рис. 4 дані, свідчать про те, що синтезовані у лужному середовищі [ФЦ]-солі характеризуються високими сорбційними властивостями на одиницю маси. Це пов'язано зі структурою [ФЦ]-сполук. У нейтральному та кислому середовищі відбувається утворення нормальних [ФЦ]Cu з повним заміщенням катіонів калію. У лужному середовищі відбувається окислювально-відновна реакція між гідроксид-іонами і катіонами міді з утворенням сполук міді (I), яка, вочевидь, інтенсифікується з підвищенням температури, в результаті чого відбувається збагачення неорганічної сполуки на катіони калію з утворенням змішаного [ФЦ]K-Cu. Сорбція цезію на змішаних [ФЦ]K-Cu відбувається двома шляхами: вбудовою у кристалічну ґратку та за іонообмінним механізмом [3].

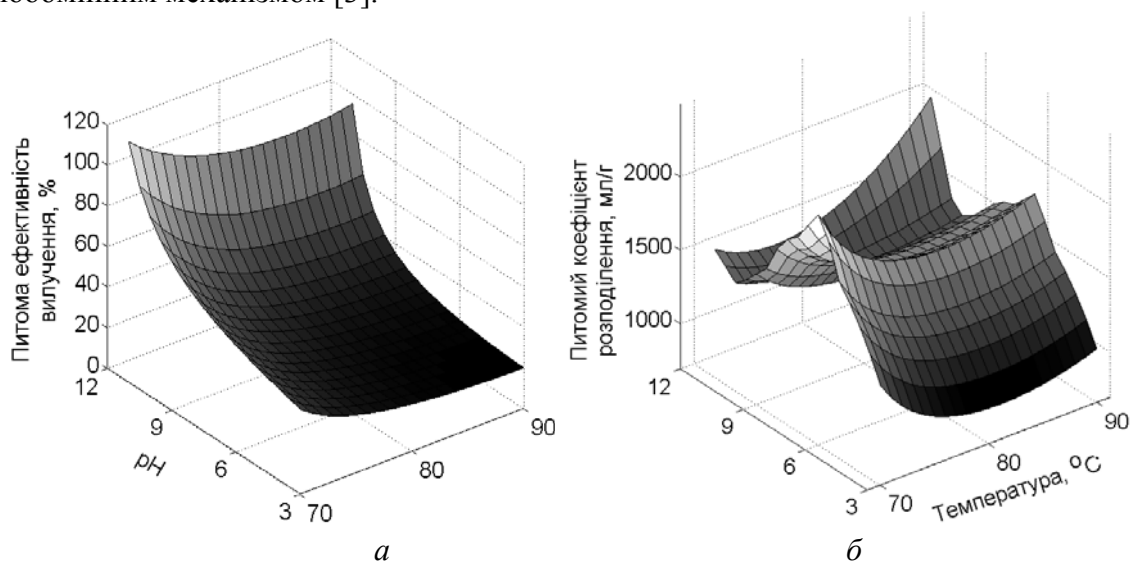


Рис. 4. Залежність питомих ефективності вилучення (а) та коефіцієнта розподілення (б) ^{137}Cs від рН вихідного розчину та температури процесу модифікування.

Сорбційна рівновага на матеріалі, синтезованому за рН 6,0, досягається вже протягом 30 – 40 хв контакту (рис. 5), що свідчить про високі кінетичні характеристики комбінованих целюлозно-неорганічних сорбентів.

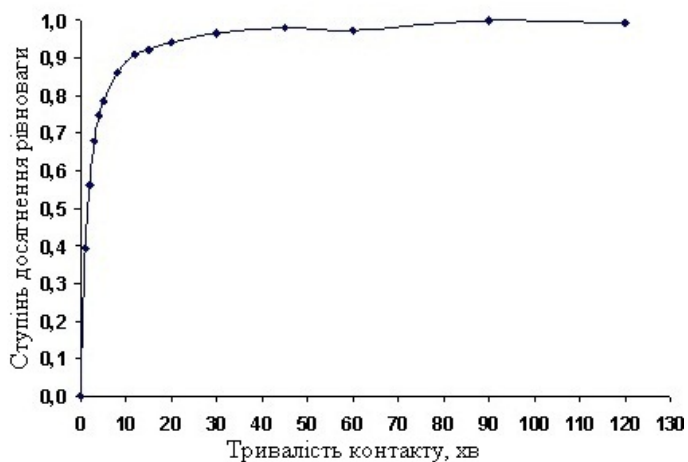


Рис. 5. Залежність досягнення ступеня рівноваги при сорбції ^{137}Cs від тривалості контакту.

Порівняння ефективності вилучення цезію на різних [ФЦ]-сорбентах показує, що при приблизно однаковому вмісті неорганічної складової (рис. 6а) отримані сорбенти характеризуються різними сорбційними властивостями щодо цезію (рис. 6 б, в). Максимальними значеннями коефіцієнта розподілення характеризуються сорбційні матеріали на основі [ФЦ]Ni та [ФЦ]Co ($5,3 \cdot 10^5$ та $2,6 \cdot 10^5$ мл/г відповідно), що вказує на їх високу селективність щодо іонів цезію. За сорбційною здатністю щодо цезію синтезовані сорбенти розташовуються у такий ряд:

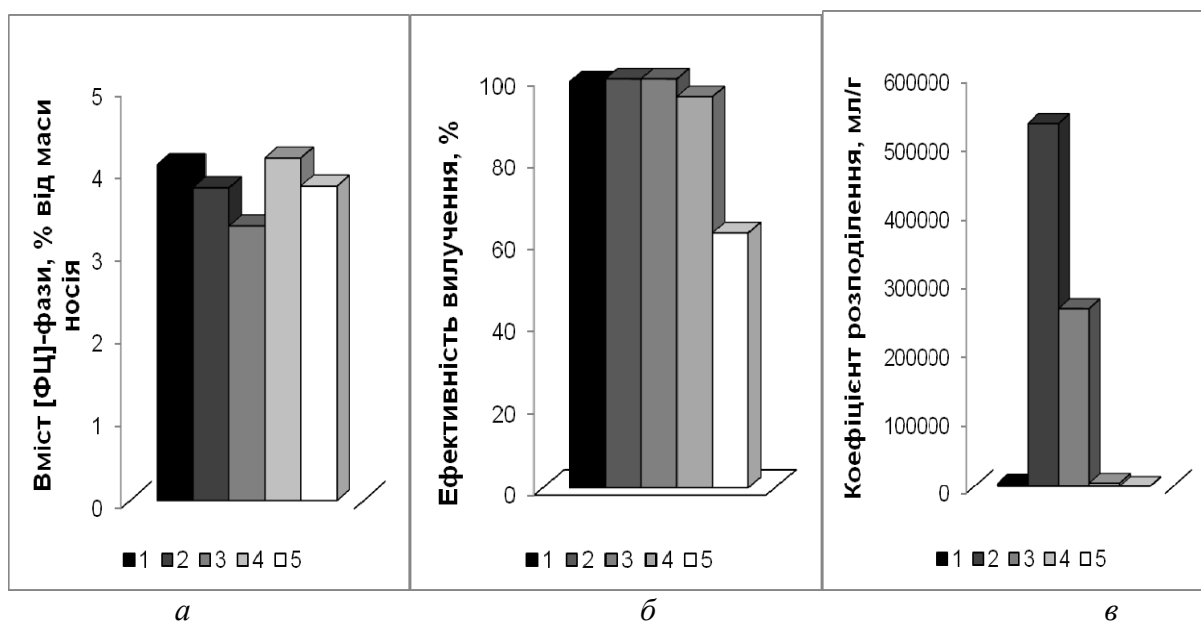
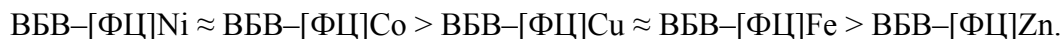


Рис. 6. Вміст неорганічної складової (а), ефективність вилучення (б) та коефіцієнт розподілення (в) ^{137}Cs синтезованих [ФЦ]-сорбентах: 1 – ВБВ-[ФЦ]Fe; 2 – ВБВ-[ФЦ]Ni; 3 – ВБВ-[ФЦ]Co; 4 – ВБВ-[ФЦ]Cu; 5 – ВБВ-[ФЦ]Zn.

В табл.1 наведені результати дослідження сорбційних властивостей синтезованих [ФЦ]-сорбентів щодо радіоактивного та звичайного цезію при різних співвідношеннях V_p/m_c . Одержані результати свідчать про те, що в області мікроконцентрацій значення коефіцієнта розподілення за ^{137}Cs в широкому діапазоні співвідношень V_p/m_c для всіх досліджених сорбентів залишаються приблизно постійними. В області звичайних концентрацій значення статичної обмінної ємності за цезієм для всіх досліджених зразків залишаються невисокими, однак спостерігається повна кореляція між сорбційними характеристиками щодо ^{137}Cs і та катіонів цезію.

На рис. 7 представлені ІЧ-спектри вихідних [ФЦ]Me та іммобілізованих на ВБВ. Результати показують, що ІЧ-спектри індивідуальних [ФЦ]Me характеризується трьома основними коливаннями аніону $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: $\nu(\text{CN})$ при $2085 - 2100 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{Fe-CN})$ при $585 - 606 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu(\text{Fe-C})$ при $464 - 499 \text{ cm}^{-1}$, а також коливаннями кристалічної води : $\nu(\text{OH})$ при $3368 - 3625 \text{ cm}^{-1}$ і $\delta(\text{HOH})$ при $1610 - 1614 \text{ cm}^{-1}$.

Аналіз ІЧ-спектрів синтезованих сорбентів (рис. 7б) свідчить про появу в спектрах досліджуваних зразків смуг $\nu(\text{CN})$ ($2085 - 2100 \text{ cm}^{-1}$), що відповідають $\nu(\text{CN})$ вихідних модифікаторів (рис. 7а).

Широкі смуги в області $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ для всіх досліджених целюлозних зразків вказують на наявність ОН-груп, залучених у водневі зв'язки [9], в той час як смуга при 1636 cm^{-1} відповідає $\delta(\text{HOH})$ кристалогідратної води. Смуги поглинання в спектрах всіх

досліджених целюлозних матеріалів, розташовані при 1030 і 1060 cm^{-1} , є характеристичними для $\nu(\text{C}-\text{O})$ зв'язків у вторинній і первинній спиртових групах елементарної ланки целюлози.

Таблиця 1. Сорбційні властивості целюлозно-неорганічних сорбентів щодо радіоактивного та звичайного цезію.

Сорбент	Сорбція ^{137}Cs (вихідна концентрація $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ моль/л)			Сорбція катіонів Cs^+ (вихідна концентрація 0,5 г/л)		
	V_p/m_c , $\text{cm}^3/\text{г}$	K_d , мл/г	$K_{d \text{ сеп}}$, мл/г	V_p/m_c , $\text{cm}^3/\text{г}$	COE , мк-екв/г	$\text{COE}_{\text{сеп}}$, мк-екв/г
ВБВ-[FC]Fe	1818	5100	$(4,3 \pm 0,7)10^3$	100	14,5	$13,8 \pm 0,7$
	909	4000		50	13,9	
	465	3900		33	13,1	
ВБВ-[FC]K-Co	1818	240000	$(2,6 \pm 0,8)10^5$	100	38,9	$38,7 \pm 1,4$
	870	190000		63	37,2	
	475	350000		38	40,1	
ВБВ-[FC]K-Ni	1818	480000	$(5,3 \pm 1,0)10^5$	98	59,1	$62,1 \pm 1,4$
	909	46000		66	62,7	
	470	650000		40	63,5	
ВБВ-[FC]Cu	1818	5500	$(5,2 \pm 1,3)10^3$	99	20,4	$21,8 \pm 1,4$
	909	6400		50	23,3	
	465	3800		33	21,8	
ВБВ-[FC]Zn	1820	631	560 ± 80	88	10,9	$11,7 \pm 0,7$
	870	478		44	12,4	
	476	573		28	11,6	

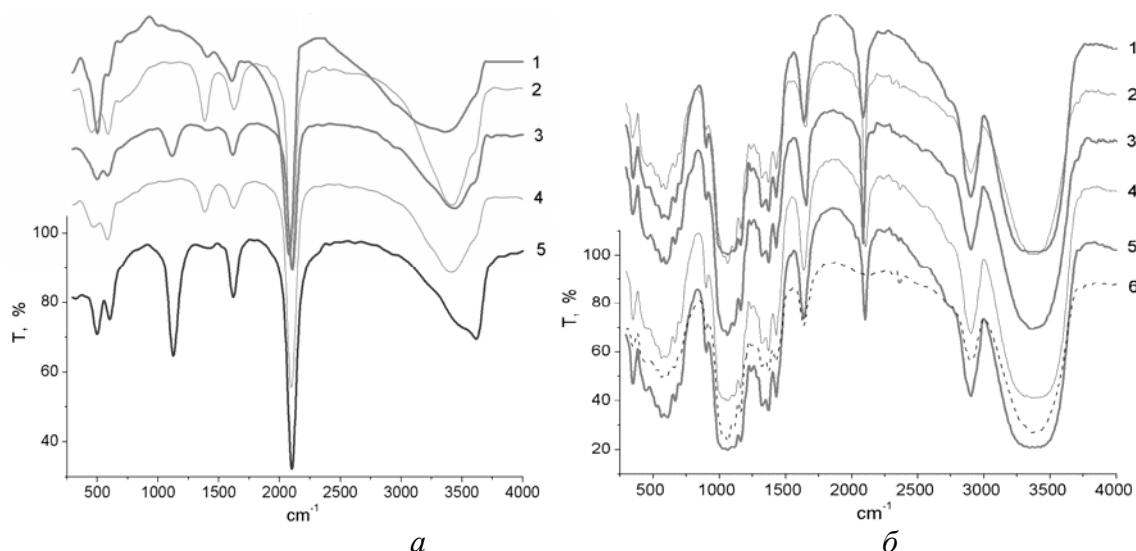


Рис. 7. ІЧ спектри вихідних [ФЦ]Me (а) та іммобілізованих на ВБВ (б): 1 – [ФЦ]Fe; 2 – [ФЦ]Ni; 3 – [ФЦ]Co; 4 – [ФЦ]Cu; 5 – [ФЦ]Zn; 6 – вихідне ВБВ.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що на стадії приготування вихідних розчинів (за однакових умов і з однаковим відношенням $\text{Me}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)

відбувається утворення змішаних [ФЦ]К-Ni, [ФЦ]К-Co, [ФЦ]К-Cu і [ФЦ]К-Zn (табл. 2). Однак у випадку Fe³⁺ відбувається повне заміщення K⁺ з утворенням нормального [ФЦ]Fe.

Таблиця 2. Результати рентгенофазового аналізу

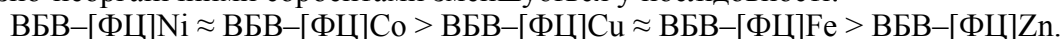
Характеристика вихідного розчину		Характеристика целюлозно-неорганічних сорбентів	
Склад	Ідентифікована фаза	Ідентифікована фаза	Ступінь кристалічності целюлозного носія, %
Fe ³⁺ /K ₄ [Fe(CN) ₆]	Fe ₄ ([Fe(CN) ₆]) ₃	Fe ₄ ([Fe(CN) ₆]) ₃	69
Ni ²⁺ /K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₂ Ni[Fe(CN) ₆]	K ₂ Ni[Fe(CN) ₆]	64
Co ²⁺ /K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₂ Co[Fe(CN) ₆]	K ₂ Co[Fe(CN) ₆]	65
Cu ²⁺ /K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₂ Cu[Fe(CN) ₆]	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	69
Zn ²⁺ /K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	Zn ₂ [Fe(CN) ₆]	67

При подальшому застосуванні змішаних [ФЦ]К-Cu і [ФЦ]К-Zn в процесі модифікування ВБВ за температури 90 °С відбувається повне заміщення катіонів калію з утворенням нормальних [ФЦ]Cu і [ФЦ]Zn. У той же час в процесі синтезу целюлозно-неорганічних сорбентів відбувається зменшення ступеня кристалічності целюлозного носія в середньому на 10%. Середній розмір кристалітів [ФЦ]Me, розрахований за формулою Шеррера, становить порядка 8 нм.

Висновки

Таким чином, розроблено спосіб одержання целюлозно-неорганічних сорбентів на основі вибіленого бавовняного волокна та фероціанідів *d*-металів, які характеризуються високими сорбційними характеристиками щодо радіоцезію.

Ефективність вилучення цезію з модельних розчинів одержаними комбінованими целюлозно-неорганічними сорбентами зменшується у послідовності:



Література

1. Василенко И.Я., Василенко О.И. Радиоактивный цезий // Энергия: экономика, техника, экология. – 2001. – №7. – С. 16 – 22.
2. Milyutin V.V., Gelis V.M., Klindukhov V.G., Obruchikov A.V. Coprecipitation of microamounts of Cs with ferrocyanides of various metals // Radiochemistry. – 2004. – 46, № 5. – P. 444 – 445.
3. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
4. Сиракян М.А., Вардересян Г.Ц., Гаспарян Н.К. Использование модифицированного вспученного перлита для локализации радионуклидов // Изв. НАН РА и ГИУА. – 2009. – Т.І.ХІІ, №3. – С. 278 – 285.
5. Sangvich T., Sukwarotwat V., Wiacek R.J., Grudzien R.M. et al. Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica // J.Hazardous Materials. – 2010. – №182. – P. 225 – 231.
6. Ding D., Zhao Y., Yang S., Shi W. et al. Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue – walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies // Water Research. – 2013. – №47. – P. 2563 – 2571.

7. Meena B., Mehenderge S., Rao D.D. et al. Application of Cu-FeHCF coated acrylic fiber for the separation of Cs isotopes in drinking water to determine fallout ^{137}Cs // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2012. – №294. – P. 237 – 240.
8. Оболенская А.В., Ельцина З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
9. Щербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения, надмолекулярная структура и химический состав порошковых образцов // Химия растительного сырья. – 2012. – №2. – С. 5-14.

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦЕЗИЯ-137

В.В. Гальш¹, Н.Т. Картель¹, В.В. Милютин²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, v.galysh@gmail.com

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук, Ленинский пр. 31, 119071, Москва

Разработан способ получения новых комбинированных целлюлозно-неорганических сорбционных материалов на основе беленого хлопкового волокна и ферроцианидов d-металлов (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). Определены параметры процесса модифицирования, позволяющие получить образцы сорбентов с высокой сорбционной способностью по отношению к цезию и высокими кинетическими характеристиками. По сорбционной способности по отношению к цезию синтезированы сорбенты расположены в такой последовательности: БХВ-[ФЦ]Ni \approx БХВ-[ФЦ]Co > БХВ-[ФЦ]Cu \approx БХВ-[ФЦ]Fe > БХВ-[ФЦ]Zn. Методом рентгенофазового анализа определен состав синтезированных целлюлозно-неорганических сорбентов.

SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES OF COMBINED CELLULOSE- INORGANIC SORBENTS FOR THE CONCENTRATION OF CESIUM-137

V.V. Galysh¹, M.T. Kartel¹, V.V. Milyutin²

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine v.galysh@gmail.com

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of
Sciences, Leninskiy avenue 31, 119071 Moscow

The method of obtaining of new combined cellulose-inorganic sorption materials based on bleached cotton fiber and ferrocyanide of d-metals (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) was developed. The parameters of the modification process, allowing to obtain the samples of sorbents with high sorption capacity with respect to cesium and high kinetic characteristics, were defined. By sorption ability with respect to cesium synthesized sorbents are arranged in such sequence: BCF-[ФЦ]Ni \approx BCF-[ФЦ]Co > BCF-[ФЦ]Cu \approx BCF-[ФЦ]Fe > BCF-[ФЦ]Zn. The composition of the synthesized cellulose-inorganic sorbents was determined by X-ray diffraction.