

В. В. Галиш, В. В. Мілютін, О. Ю. Чуніхін,
академік НАН України М. Т. Картель

Модифікування лігноцелюлозних комплексів сполуками фероціаніду міді: вплив розміру кластерів на селективність сорбції радіоцезію

Показано можливість отримання нових комбінованих сорбентів лігноцелюлозно-неорганічного типу на основі лігноцелюлозного комплексу з абрикосових кісточок та фероціаніду міді. Встановлено залежність між концентрацією модифікатора у вихідному розчині, вмістом в отриманих сорбентах та розміром його агрегатів, а також сорбційною здатністю щодо ^{137}Cs . Визначено, що збільшення концентрації фероціаніду міді спричинює підвищення вмісту неорганічної складової в об'ємі носія та сорбційних властивостей отриманих комбінованих матеріалів щодо радіоцезію, однак питомі показники сорбційної здатності при цьому істотно зменшуються. Максимальними значеннями ефективності вилучення ^{137}Cs (94%) і коефіцієнта розподілення (7000 мл/г) характеризуються зразки сорбенту з вмістом фероціанідної фази в об'ємі носія 4,5%, проте максимальна ефективність використання маси модифікатора при сорбції радіонукліда відповідає зразкам лігноцелюлозно-неорганічних матеріалів з вмістом фероціаніду міді на рівні 2–2,5%.

Фероціаніди перехідних металів ($[\text{FC}]\text{Me}$) — неорганічні речовини полімерного типу, які характеризуються високою селективністю щодо іонів цезію, а також хімічною і термічною стійкістю [1]. Оскільки в індивідуальному стані $[\text{FC}]\text{Me}$ є високодисперсними мікрокристалічними речовинами, це викликає певні труднощі їхнього використання для дезактивації радіоактивних вод. Для подолання вказаних труднощів проводять іммобілізацію $[\text{FC}]\text{Me}$ на різних пористих носіях [2–6]. Сорбційні властивості комбінованих $[\text{FC}]\text{Me}$ -сорбентів значною мірою залежать як від структурно-сорбційних характеристик носія, так і умов проходження процесу модифікування, в результаті чого відбувається формування $[\text{FC}]\text{Me}$ -фази в об'ємі органічного або неорганічного носія.

Мета роботи — дослідження можливості модифікування лігноцелюлозного комплексу з абрикосових кісточок розчинами фероціаніду міді ($[\text{FC}]\text{Cu}$) для отримання комбінованих сорбентів лігноцелюлозно-неорганічного типу з високою сорбційною здатністю щодо радіонуклідів цезію.

Отримання лігноцелюлози (ЛЦ) з кісточок абрикосу проводили кислотно-лужним способом, який полягав у гідролізі вихідної сировини 3,0 н. розчином хлороводневої кислоти впродовж 60 хв при температурі 100 °С з подальшою лужною активацією матеріалу 0,3 н. розчином карбонату натрію впродовж 60 хв при 100 °С. Розчинами $[\text{FC}]\text{Cu}$ з концентрацією 1–5 г/л модифікували ЛЦ при 90 °С впродовж 60 хв. Молярне співвідношення $\text{Cu}^{2+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ завжди залишалося сталим і становило 1,5. Для приготування вихідних розчинів модифікаторів необхідних концентрацій використовували гексаціаноферат калію і сульфат міді марок “х. ч.” та дистильовану воду за ГОСТ 6709-72.

ІЧ-спектри зразків реєстрували на спектрофотометрі Specord M80 (“Carl Zeiss”, Німеччина) у діапазоні від 4000 до 300 cm^{-1} . Підготовка вихідних кісточок, ЛЦ й ЛЦ- $[\text{FC}]\text{Cu}$

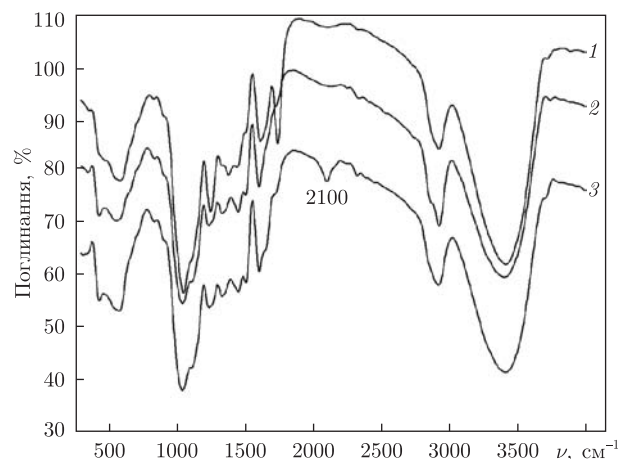


Рис. 1. ІЧ-спектри: 1 — абрикосові кісточки; 2 — ЛЦ; 3 — ЛЦ-[ФЦ]Cu

зразків та вихідної солі — модифікатора для досліджень полягала в розтиранні матеріалів з KBr у співвідношенні 1 : 100 з подальшим пресуванням у таблетки.

Рентгенограми зразків солей — модифікаторів реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у відфільтрованому Cu K α випромінюванні.

Розмір частинок [ФЦ]Cu у розчинах для модифікування визначали методом фотонної кореляційної спектроскопії на лазерному кореляційному спектрометрі “ZetaSizer-3” (“Malvern Instruments”, Великобританія), обладнаному He-Ne лазером ЛГН-111 ($P = 25$ мВт, $\lambda = 633$ нм), діапазон вимірювання приладу — від 1 нм до 20 мкм.

Вивчення процесів сорбції радіонукліда ^{137}Cs на отриманих сорбційних матеріалах проводили з модельних розчинів у статичних умовах шляхом безперервного перемішування наважки сорбенту масою 0,050 г з 20 мл модельного розчину (0,1 моль/л нітрату натрію, $^{137}\text{Cs} \sim 10^5$ Бк/дм 3) до досягнення рівноважної концентрації. Питому активність радіонукліда ^{137}Cs у розчинах визначали прямим радіометричним методом з використанням двоканалного гамма-аналізатора марки NRG-603 (“Тесла”, Чехія). Сорбційну здатність синтезованих целюлозно-неорганічних сорбентів щодо ^{137}Cs оцінювали за величинами показників ефективності вилучення (E_v , %) та коефіцієнта розподілення (K_p , мл/г):

$$E_v = \frac{1 - A_0}{A_p} \cdot 100, \quad K_p = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \frac{V_p}{m_c},$$

де A_0 , A_p — питома активність радіонукліда ^{137}Cs у вихідному розчині та рівноважному стані відповідно, Бк/дм 3 ; V_p — об’єм розчину, мл; m_c — наважка сорбенту, г.

Лігноцелюлозний матеріал отримували з абрикосових кісточок методом кислотно-лужної обробки. В результаті кислотного гідролізу вихідної сировини та часткової лужної делігніфікації відбувається збільшення питомої поверхні матеріалу з 3,5 до 6,5 м 2 /г за рахунок розчинення й видалення смол, жирів, воску, неорганічної складової, низькомолекулярних геміцелюлоз, часткової деполімеризації целюлози та розщеплення лігнуглеводневих зв’язків.

Смуга поглинання при 1740 см $^{-1}$ зникає у модифікованого за кислотно-лужною схемою ЛЦ зразка (як видно з рис. 1), що може свідчити про перетворення кетонної групи (C=O) лігніну в енольний гідроксил (C-OH) [7]. Внаслідок цього смуга поглинання в спектрі ЛЦ,

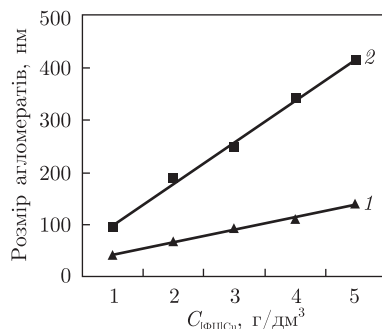


Рис. 2. Залежність розмірів агломератів [ФЦ]Cu від концентрації модифікатора: 1 — у вихідному розчині; 2 — у розчині після нагрівання

яка розташована при 1245 см^{-1} і є характеристичною для валентних коливань С—О зв'язків, стає більш інтенсивною у порівнянні з вихідною сировиною. Також бачимо, що завдяки видаленню з вихідного матеріалу в процесі модифікування частини полісахариду відбувається зменшення інтенсивності поглинання в області $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. С=С валентні скелетні коливання ароматичного кільця структурних одиниць лігніну ($1440, 1508, 1604\text{ см}^{-1}$) в ЛЦ при цьому стають більш вираженими. Широкі смуги поглинання в області $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ для обох зразків вказують на наявність валентних коливань ОН-груп (фенольних і спиртових), залучених у водневій зв'язки. Смуги поглинання в спектрах зразків в інтервалі $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ відповідають симетричним та асиметричним валентним коливанням С—Н у метильних й метиленових групах лігніну та полісахариду.

Подальше модифікування матриці ЛЦ розчинами [ФЦ]Cu різної концентрації при підвищеній температурі дозволило отримати зразки комбінованих сорбентів. З наведеного ІЧ-спектра видно, що в досліджуваному зразку після іммобілізації [ФЦ]Me-фази з'являється смуга поглинання при 2100 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням CN-груп. Жодних змін або зсувів у спектрі, які б вказували на хімічну взаємодію модифікатора з поверхнею органічної матриці, не спостерігається, тобто іммобілізація неорганічної фази відбувається в порах ЛЦ.

За результатами рентгенофазового аналізу вихідних солей модифікатора встановлено, що в процесі приготування вихідних модифікуючих розчинів з концентраціями 1–5 г/дм³ при співвідношенні $\text{Cu}^{2+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \approx 1,5$ утворюються змішані солі $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з кубічною структурою. Середній розмір кристалітів [ФЦ]K-Cu, розрахований за формулою Шеррера, становить приблизно 8–10 нм, що відповідає літературним даним [1]. Результати дослідження розміру частинок [ФЦ]Me у вихідному розчині для модифікування методом ФКС свідчать про те, що частинки [ФЦ]K-Cu у даному розчині існують не у вигляді окремих кристалітів, а у вигляді груп кристалітів — агломератів. Вже при концентрації модифікатора у свіжоприготовленому вихідному розчині 1 г/дм³ розчин для модифікування характеризується наявністю вказаних агломератів з переважаючим розміром 41 нм. Враховуючи розміри окремих кристалітів у межах 8–10 нм, можна стверджувати, що до складу утворених при зазначеній концентрації частинок [ФЦ]Me входить приблизно 4–5 кристалітів. Експериментальним шляхом встановлено, що збільшення концентрації модифікатора у вихідному розчині з 1 до 5 г/дм³ призводить до укрупнення неорганічних частинок, внаслідок чого переважаючий розмір утворених [ФЦ]K-Cu агломератів збільшується до 145 нм (крива 1 на рис. 2). Кількість кристалітів в агломераті при цьому збільшується до 15–18. З рис. 2 бачимо, що залежність розмірів агломератів [ФЦ]K-Cu від концентрації модифіка-

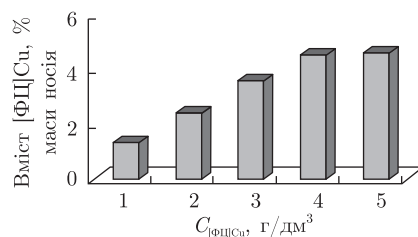


Рис. 3. Залежність вмісту неорганічної складової в об'ємі лігноцелюлозно-неорганічних матеріалів від концентрації модифікатора у вихідному розчині

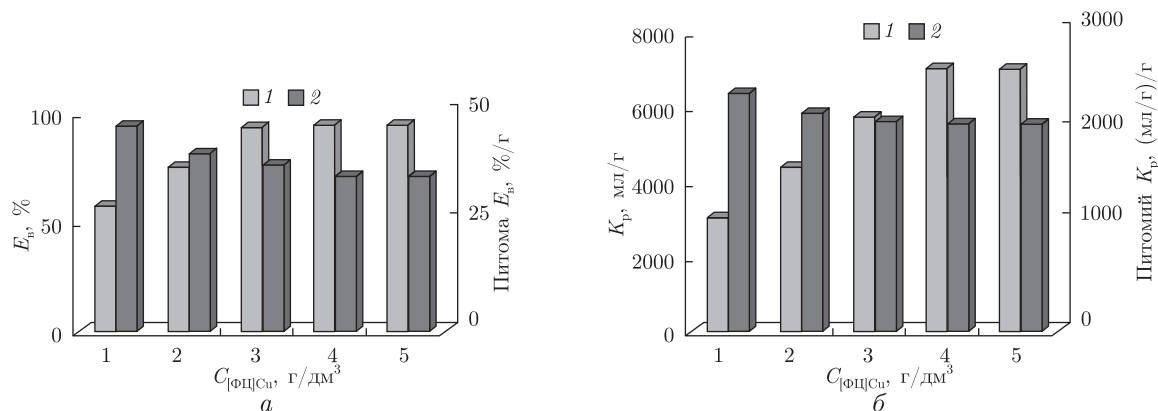


Рис. 4. Залежність сорбційних властивостей синтезованих сорбентів щодо ^{137}Cs від концентрації модифікатора у вихідному розчині: *a* — ефективність вилучення (1) та питома ефективність вилучення (2); *б* — коефіцієнт розподілення (1) та питома коефіцієнт розподілення (2)

тора у вихідному розчині для модифікування носіїв практично лінійний характер у межах досліджених концентрацій.

Подальше нагрівання розчинів змішаних [ФЦ]К-Сu солей в процесі модифікування матриці ЛЦ при підвищеній температурі супроводжується повним заміщенням K^+ на катіони Cu^{2+} у солях модифікаторів з утворенням нормальних солей $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Розмір кристалітів при цьому не змінюється. Крім того, нагрівання розчинів [ФЦ]К-Сu сприяє подальшій агломерації неорганічної складової (див. криву 2 на рис. 2), внаслідок чого розміри частинок [ФЦ]Сu для всіх досліджених концентрацій збільшуються в середньому в 3 рази.

Встановлено, що збільшення концентрації [ФЦ]Сu у вихідному розчині для модифікування з 1 до 4 г/дм³ приводить до зростання вмісту неорганічної складової в отриманих зразках сорбційних матеріалів на 70% (рис. 3), значення ефективності вилучення ^{137}Cs та коефіцієнта розподілення при цьому зростають вдвічі (рис. 4). Як було показано, розмір, а отже, і маса агломератів [ФЦ]Ме у розчині зі збільшенням концентрації солі модифікатора зростає лінійно, тому закономірним є те, що залежність вмісту неорганічної фази в об'ємі матриці ЛЦ від концентрації модифікатора у розчині (1–4 г/дм³) також носить лінійний характер. Максимальна ефективність вилучення мікрокількостей цезію з водних розчинів (94,6%) (див. *a* на рис. 4) та максимальний коефіцієнт розподілення (7020 мл/г) (див. *б*) досягається сорбентами з вмістом неорганічної складової 4,5% маси ЛЦ. Встановлено, що подальше підвищення концентрації [ФЦ]Сu у вихідному розчині до 5 г/дм³ майже не впливає на вміст [ФЦ]Ме-фази в об'ємі ЛЦ.

Враховуючи те, що середній розмір агломератів [ФЦ]Me у розчині при концентрації модифікатора 5 г/дм³ становить близько 414 нм (тобто на 20% більше, ніж при концентрації 4 г/дм³), можна зробити висновок, що при вказаній концентрації на поверхні ЛЦ відбувається іммобілізація меншої кількості неорганічних агломератів, що, вочевидь, пов'язано з особливостями поруваної структури самого природного полімерного носія. Сорбційні властивості щодо ¹³⁷Cs при цьому також не змінюються.

Результати віднесення значень ефективності вилучення ¹³⁷Cs з водних розчинів та коефіцієнта розподілення до маси [ФЦ]Cu у відповідних зразках ЛЦ-[ФЦ]Cu свідчать про те, що зі збільшенням маси неорганічної фази спостерігається зменшення питомих значень цих показників (див. рис. 4). Тобто зі збільшенням розмірів неорганічних [ФЦ]-агломератів в об'ємі органічного носія ефективність використання маси [ФЦ]Cu при сорбції цезію зменшується. Максимальною питомою сорбційною здатністю щодо цезію характеризуються зразки комбінованих сорбентів з вмістом неорганічної складової 1,3% маси носія та розмірами агломератів [ФЦ]Cu в об'ємі носія 95 нм. Подальше збільшення розмірів неорганічних агломератів в об'ємі матриці ЛЦ супроводжується зменшенням питомої сорбційної здатності отриманих комбінованих сорбентів щодо ¹³⁷Cs вдвічі. Це можна пояснити тим, що укрупнення частинок модифікатора супроводжується зменшенням питомої поверхні [ФЦ]Cu-фази, а значить, і кількості активних центрів сорбції, які обумовлюють селективність неорганічної компоненти комбінованого сорбенту до радіоцезію.

Таким чином, розглянуто умови модифікування лігноцелюлозного комплексу з абрикосових кісточок розчинами фероціанідів міді з метою отримання нових комбінованих сорбентів з високою сорбційною здатністю щодо радіоцезію. Встановлено залежність між концентрацією модифікатора у вихідному розчині для модифікування та розміром його агломератів, вмістом в об'ємі лігноцелюлозної матриці та сорбційною здатністю щодо ¹³⁷Cs. Визначено, що хоча збільшення вмісту фероціанідної фази в об'ємі носія і забезпечує певне підвищення ефективності вилучення та селективності (коефіцієнта розподілення), однак питомі показники сорбційної здатності вказаних сорбентів щодо ¹³⁷Cs при цьому істотно зменшується. А тому немає сенсу в приготуванні комбінованих сорбентів з високим вмістом фероціанідної складової, тим більш, що надлишок фероціаніду може вимиватися у водних розчинах. Вочевидь, масовий вміст фероціаніду 2–2,5% у складі матриці ЛЦ уявляється оптимальним для створення комбінованих сорбентів для ефективного вилучення радіоцезію з розчинів.

1. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я., Кузнецов В. Г., Корольков А. П. Химия ферроцианидов. – Москва: Наука, 1971. – 320 с.
2. Сиракянцян М. А., Вардерсян Г. Ц., Гаспарян Н. К. Использование модифицированного вспученного перлита для локализации радионуклидов // Изв. НАН Республики Армения и Гос. инж. ун-та Армении. – 2009. – **1**, № 3. – С. 278–285.
3. Галиш В. В., Картель М. Т., Мильотин В. В. Синтез та сорбційні властивості комбінованих целюлозно-неорганічних сорбентів для концентрування цезію-137 // Поверхность. – 2013. – **5**(20). – С. 135–143.
4. Ding D., Zhao Y., Yang S. et al. Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue – walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies // Water Res. – 2013. – **47**. – P. 2563–2571.
5. 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 ¹³⁷Cs // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2012. – **294**. – P. 237–240.
6. Sangvich T., Sukwarotwat V., Wiacek R. J. et al. Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica // J. Hazardous Mater. – 2010. – **182**. – P. 225–231.

7. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. – Москва: Лесн. пром-сть, 1978. – 368 с.

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України, Київ
Інститут фізичної хімії і електрохімії
ім. О. Н. Фрумкіна РАН, Москва
Інститут біохімії ім. О. В. Палладіна
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 04.06.2014

В. В. Гальш, В. В. Милютин, А. Ю. Чунихин,
академик НАН Украины **Н. Т. Картель**

Модифицирование лигноцеллюлозных комплексов соединениями ферроцианида меди: влияние размера кластеров на селективность сорбции радиоцезия

Показана возможность получения новых комбинированных сорбентов лигноцеллюлозно-неорганического типа на основе лигноцеллюлозного комплекса, полученного из абрикосовых косточек, и ферроцианида меди. Установлена зависимость между концентрацией модификатора в исходном растворе, содержанием в полученных комбинированных сорбентах и размером его агрегатов, а также сорбционной способностью по отношению к ^{137}Cs . Определено, что увеличение концентрации ферроцианида меди приводит к повышению содержания неорганической составляющей в объеме носителя и сорбционных свойств полученных комбинированных материалов по отношению к радиоцезию, однако удельные показатели сорбционной способности при этом существенно уменьшаются. Максимальными значениями эффективности извлечения ^{137}Cs (94%) и коэффициента распределения (7000 мл/г) характеризуются образцы сорбента с содержанием ферроцианидной фазы в объеме носителя 4,5%, однако максимальная эффективность использования массы модификатора при сорбции радионуклида соответствует образцам лигноцеллюлозно-неорганических материалов с содержанием ферроцианида меди на уровне 2–2,5%.

V. V. Galysh, V. V. Milyutin, O. Yu. Chunikhin,
Academician of the NAS of Ukraine **M. T. Kartel**

Modification of lignocellulose complexes with copper ferrocyanide compounds: influence of the cluster size on the selectivity of radiocesium sorption

The possibility to obtain new combined sorbents of the lignocellulose-inorganic type based on a lignocellulose complex, obtained from apricot stones, and copper ferrocyanide is shown. The dependence between the modifier concentration in the initial solution, its content in obtained combined sorbents, the size of its agglomerates, and the sorption capacity with respect to ^{137}Cs is determined. It is determined that increasing the concentration of copper ferrocyanide increases the content of the inorganic component in the carrier volume and increases the sorption properties of the obtained combined materials with respect to radiocesium; but the specific parameters of sorption capacity are decreased substantially at the same time. The sorbent samples with the content of the ferrocyanide phase are 4.5% in the carrier volume of characterized by the maximum values of recovery rate (94%) and distribution coefficient (7000 ml/g), but the maximum efficiency of using the mass of a modifier for the radionuclide sorption corresponds to the samples of lignocellulose-inorganic materials with the content of copper ferrocyanide of about 2–2.5%.