

УДК 504:621.039.735

Бондарь Ю. В., Кузенко С. В.

ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

СИНТЕЗ ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИТНОГО АДсорбЕНТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД

Синтезирован новый композитный адсорбент путем in situ осаждения слоя K-Ni гексацианоферрата на поверхность модифицированных полиакрилонитрильных волокон. Данные электронно-микроскопического, инфракрасного и рентгенофазового исследований подтвердили образование гексацианоферратного слоя на поверхности волокон. Синтезированные композитные волокна были опробованы для адсорбции ионов цезия из щелочных растворов. Адсорбент показал высокую скорость сорбции и селективность по отношению к ионам цезия в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия.

Введение

Селективное удаление ионов ^{137}Cs из жидких радиоактивных отходов и количественное определение радионуклида в объектах окружающей среды приобретает в последние годы большое значение. Было найдено, что нерастворимые гексацианоферраты (II) двухвалентных переходных металлов могут селективно связывать ионы цезия даже из высокосолевых растворов в широком диапазоне pH [1]. Однако, нерастворимые гексацианоферраты (ГЦФ) синтезируют обычно в виде ультрадисперсных частиц, которые малопригодны для практического использования в связи с их низкой механической стойкостью и пептизацией в водных растворах. Чтобы преодолеть эти недостатки был предложен синтез композитных адсорбентов путем осаждения /или внедрения ультрачастиц ГЦФ на/в твердые матрицы.

Полимерные волокна с ионообменными группами являются перспективными твердыми матрицами для синтеза композитных адсорбентов с ультрадисперсными частицами ГЦФ. Как полагают, такие композиты будут объединять уникальные свойства ультрадисперсных частиц ГЦФ (высокая скорость химических реакций, селективность к ионами цезия) и полезные технологические свойства полимерных волокон (химическая стойкость, высокая удельная поверхность волокнистой структуры, высокая гидравлическая проницаемость).

Особый интерес представляют полиакрилонитрильные (ПАН) волокна. Известно, что полиакрилонитрил обладает химической стойкостью в разбавленных растворах кислот и щелочей, в широком перечне органических растворителей, в окислительных и восстановительных условиях. Было показано, что ПАН растворяется в концентрированных минеральных кислотах (8M HNO₃, 5M H₃PO₄, 5M H₂SO₄) и устойчив в щелочных растворах до pH 13. При pH > 13 полимерная матрица ПАН подвержена гидролизу, который усиливается с увеличением pH и температуры [2]. Большим преимуществом ПАН является возможность его модификации с получением разнообразных ионообменных групп. Дополнительным неоспоримым преимуществом является невысокая стоимость ПАН волокон.

Известны работы по синтезу гранулированных композитных адсорбентов путем внедрения уже готовых ГЦФ частиц в ПАН матрицу на стадии формирования полимерных гранул для адсорбции ионов цезия из загрязненных вод [2-5]. Целью данного исследования был синтез композитного адсорбента на основе модифицированных полиакрилонитрильных волокон путем in situ осаждения слоя K-Ni гексацианоферрата на поверхность волокон, исследование процесса сорбции цезия на синтезированный адсорбент из щелочных растворов, а также изучение эффективности сорбции ионов цезия в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия.

Материалы и методы исследования

Синтез композитного адсорбента. В качестве подложки для синтеза композитного адсорбента были использованы модифицированные ПАН волокна ФИБАН Х1 (ИФОХ НАНБ, Минск) [6]. Синтез композитного адсорбента осуществляли согласно разработанной нами методике [7].

Исследование морфологии волокон до и после синтеза проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки JEOL JSM-6490LV. Инфракрасные спектры детектировали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum 100 (PerkinElmer) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в области 400–4000 см⁻¹. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 в Cu-K_α-излучении. Съемка велась при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 10 до 90 градусов в режиме пошагового сканирования.

Адсорбция ионов цезия. Изучение процесса сорбции ионов цезия на синтезированный нами композитный адсорбент проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз 1:150. Растворы с начальными концентрациями цезия 41-780 мг/л готовили с использованием соли хлорида цезия. В серию пробирок помещали навески адсорбента (0.1 г), заливали их раствором в объеме 15 мл с начальной концентрацией C₀ и выдерживали требуемое время. Раствор отделяли от сорбента фильтрованием через стеклянный фильтр и определяли в нем текущую концентрацию C_s с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (модель АА-8500, Nippon Jarrell Ash Co Ltd., Япония).

Количество адсорбированного Cs, A_{Cs} (мг/г), в момент отбора пробы было рассчитано по формуле:

$$A_{Cs} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W}, \quad (1)$$

где C₀ и C_t – начальная и конечная концентрации цезия в исследуемом растворе (мг/л), V – объем раствора (л) и W – вес адсорбента (г).

Эффективность (или степень) извлечения цезия из раствора в условиях равновесия, E (%), определяли как:

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

где C_p – равновесная концентрация цезия в растворе.

Все используемые реагенты были марки ХЧ или ОСЧ. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

Сорбционные эксперименты проводили в щелочном растворе при pH 9,2 (боратный буфер), который готовили путем растворения соли тетрабората натрия в воде (концентрация 0.05 М).

Результаты и их обсуждение

В результате синтеза были получены композитные волокна с осажденным слоем калий-никель гексацианоферрата (К-Ni ГЦФ). Кремевый цвет исходных волокон изменился на зеленовато-оливковый.

Центрами зарождения неорганической фазы служат ионообменные группы исходных волокон. Через них также осуществляется физико-химическая связь между волокнами и частицами ГЦФ, что придает К-Ni ГЦФ слою хорошую механическую и коллоидную устойчивость [7]. На электронно-микроскопических снимках исходных волокон ФИБАН Х1 (рис.1а) можно видеть, что они имеют округлую форму и гладкую текстуру (рис.1а). После осаждения слоя К-Ni ГЦФ на поверхность волокон проявляется микрокристаллическая структура осажденного слоя (рис. 1б,с).

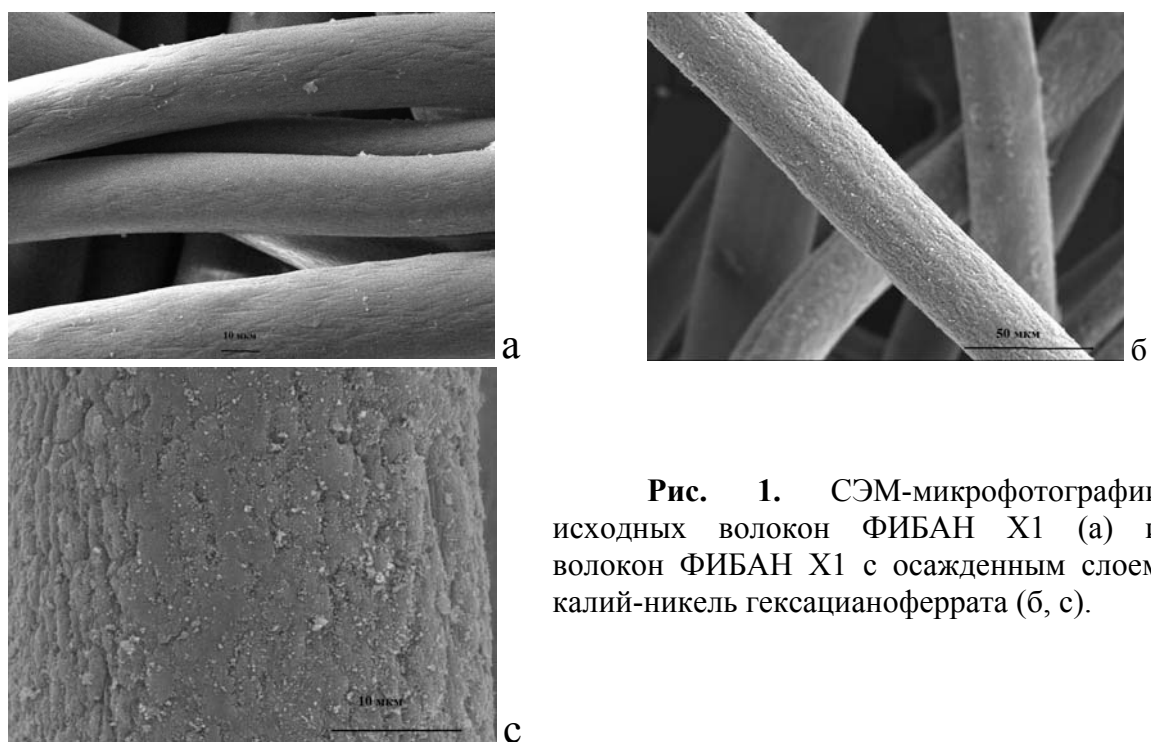


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии исходных волокон ФИБАН Х1 (а) и волокон ФИБАН Х1 с осажденным слоем калий-никель гексацианоферрата (б, с).

В ИК спектре волокон с осажденным слоем К-Ni ГЦФ (рис. 2) присутствует интенсивная полоса поглощения при 2090 см^{-1} , соответствующая области валентных колебаний С-N цианогруппы, координированной с металлом (в данном случае с железом), которая указывает на наличие комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и подтверждает образование гексацианоферратного слоя на поверхности исходных волокон.

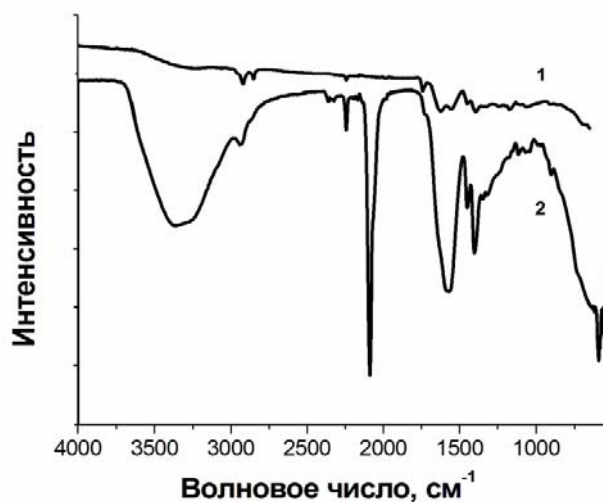


Рис. 2. ИК спектры исходных ФИБАН Х1 волокон (1) и волокон с осажденным слоем К-Ni ГЦФ (2).

Образование К-Ni ГЦФ слоя на поверхности волокон ФИБАН Х1 также подтверждается данными рентгенофазового исследования (рис. 3). На рисунке 3а представлена типичная рентгеновская дифрактограмма К-Ni гексацианоферрата [9], а полученные нами дифрактограммы ФИБАН Х1 волокон и волокон с осажденным слоем К-Ni ГЦФ показаны на рисунке 3 б.

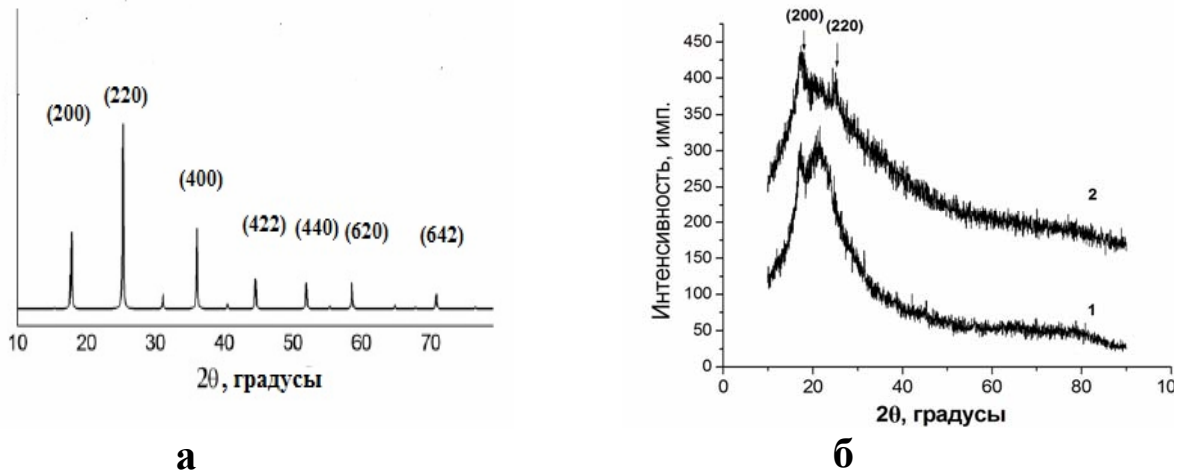


Рис. 3. Типичная рентгеновская дифрактограмма K-Ni гексацианоферрата (а); дифрактограммы волокон ФИБАН Х1 (б 1) и волокон с осажденным слоем K-Ni ГЦФ (б 2).

Согласно представленным результатам (рис. 3б), пики дифракции композитных волокон (массовая доля K-Ni ГЦФ фазы не превышает 7%) представляют собой наложение пиков дифракции исходных волокон и K-Ni ГЦФ фазы. Можно видеть, что на дифрактограмме композитных волокон появилось два новых пика при $2\theta = 17.5^\circ$ и 25.1° , которые указывают на образование новой кристаллической фазы K-Ni ГЦФ на поверхности волокон ФИБАН Х1.

Были изучены важнейшие характеристики синтезированного адсорбента – время достижения равновесия и величины адсорбции. При адсорбции ионов цезия из щелочного раствора равновесие в системе установилось в течение первых 30 минут (рис. 4), что указывает на высокую скорость сорбции.

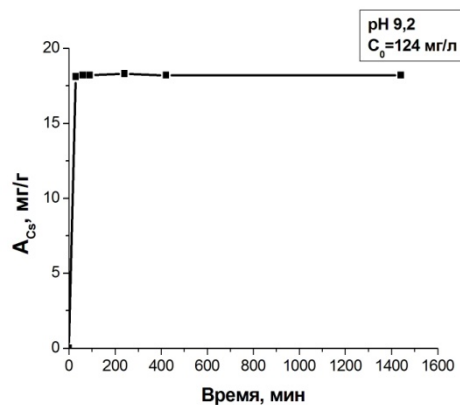


Рис. 4. Зависимость адсорбции ионов цезия на синтезированный композитный адсорбент от времени.
 $C_0 = 124$ мг/л, pH = 9.2, 23°C , при периодическом встряхивании раствора.

Было найдено, что в условиях равновесия количество адсорбированного цезия зависит от начальной концентрации цезия в растворе (рис. 5). В широком диапазоне C_0 – от 46 до 780 мг/л – эта зависимость линейная. С увеличением C_0 происходит увеличение адсорбции. Максимальное значение, 78 мг/г, было получено при $C_0 = 780$ мг/л. Расчеты показали, что эффективность извлечения Cs также зависит от C_0 . Однако, с увеличением C_0 эффективность извлечения уменьшается. Так, при $C_0 = 46$ мг/л E составляет 98,0 %, при $C_0 = 59$ мг/л – 97,6.%, а при $C_0 = 780$ мг/л, E уменьшается до 66,0 %.

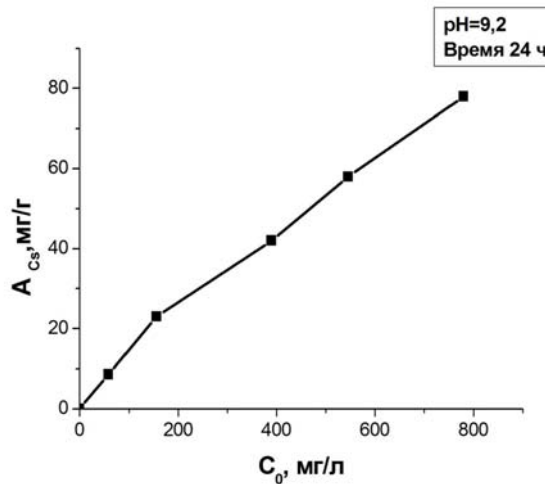


Рис. 5. Зависимость адсорбции от начальной концентрации цезия в растворе. Время сорбции – 24 ч, pH – 9.2, 23 °С, при периодическом встряхивании раствора.

Чтобы судить о способности синтезированного нами адсорбента селективно извлекать цезий из мультикомпонентных растворов были проведены исследования по сорбции Cs из растворов, содержащих высокие концентрации конкурирующих ионов Na. Натрийсодержащие растворы готовили путем добавления нескольких капель концентрированного раствора NaNO_3 в раствор боратного буфера. Результаты, представленные на рисунке 6, свидетельствуют о высокой селективности синтезированного адсорбента к ионам цезия. Можно видеть, что при соотношении ионов в растворе $\text{Na/Cs}=1333$ адсорбент поглотил более 99% цезия.

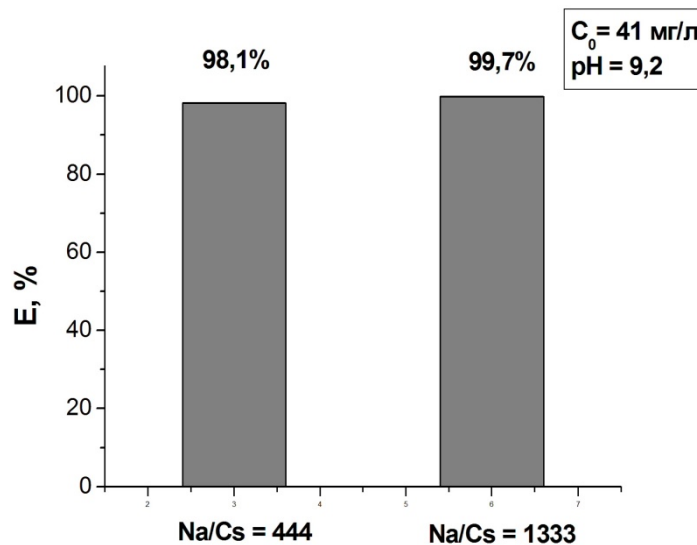


Рис. 6. Эффективность извлечения ионов цезия из растворов, содержащих избыток ионов натрия.

Время сорбции – 24 ч, pH – 9.2, 23 °С, при периодическом встряхивании раствора.

Выводы

Синтезирован композитный адсорбент путем *in situ* осаждения слоя K-Ni гексацианоферрата на поверхность модифицированных полиакрилонитрильных волокон. Формирование слоя K-Ni гексацианоферрата на поверхности волокон подтверждено

результатами електронно-мікроскопічного, інфрачервоного і рентгенофазового досліджень.

Синтезований адсорбент характеризується високою швидкістю сорбції: зв'язування іонів цезію відбувається в перші 30 хвилин сорбції. Кількість адсорбованого цезію лінійно зростає з підвищенням початкової концентрації цезію в розчині, а ступінь вилучення цезію зменшується. Синтезований адсорбент високоселективний по відношенню до іонів цезію в присутності великого надлишку конкуруючих іонів натрію.

1. Тананаєв І.В., Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов, В.Г. Кузнецов, А.П. Корольков. Хімія ферроціанідів. – М.: Наука. 1971. – 320 с.

2. Nilchi A., Atashi H., Javid A.H., Saber R. Preparations of PAN-based adsorbents for separation of cesium and cobalt from radioactive wastes // Appl. Radiat. Isotopes. – 2007. – **65**, № 5. – P. 482–487

3. Šebesta F. Composite sorbents of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix I. Methods of modification of properties of inorganic ion-exchangers for application in column packed beds // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1997. – **220**, № 1. – P. 77–88.

4. Moon J-K., Kim K-W., Jung C-H., et al. Preparation of organic-inorganic composite adsorbent beads for removal of radionuclides and heavy metal ions // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2000. – **246**, № 2. – P. 299-307

5. Nilchi A., Saberi R., Moradi M., et al. Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate–PAN composite ion exchanger from aqueous solution // Chem. Eng. J. – 2011. – **172**, № 1. – P. 572– 580

6. Грачек В.И., Лысенко Г.Н., Акулич З.И., Исакович О.И., Шункевич А.А. Исследование строения хелатных волокнистых ионитов методом ИК спектроскопии // ЖОХ. – 2009. – **79**, № 3. – С.360-365.

7. Bondar Y., Kuzenko S., Han D-H., Cho H-K. Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric // Nanoscale Res. Lett. - 2014, **9**:180

8. Накамото К. Инфрачерные спектры неорганических и координационных соединений М.: Мир. 1991. - 536 с.

9. Chang C-Y., Chau L-K., Hu W-P., et al. Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium // Micropor. Mesopor. Mat. – 2008. – **109**, № 1-3. – P. 505–512

Бондар Ю.В., Кузенко С.В. СИНТЕЗ ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИТНОГО АДСОРБЕНТУ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИДАЛЕННЯ ЦЕЗІЮ ІЗ ЗАБРУДНЕНИХ ВОД

*Синтезовано новий композитний адсорбент шляхом *in situ* осадження шару K-Ni гексаціаноферату на поверхню модифікованих поліакрилонітрильних волокон. Дані електронно-мікроскопічного, інфрачервоного та рентгенофазового досліджень підтвердили утворення гексаціанофератного шару на поверхні волокон. Синтезовані композитні волокна були випробувані для адсорбції іонів цезію з лужних розчинів. Адсорбент показав високу швидкість сорбції і селективність по відношенню до іонів цезію у присутності великого надлишку конкуруючих іонів натрію.*

Bondar Yu., Kuzenko S. SYNTHESIS OF FIBROUS COMPOSITE ADSORBENT FOR SELECTIVE REMOVAL OF CAESIUM FROM CONTAMINATED WATERS

*New composite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate *in situ* deposited on the modified polyacrylonitrile fibers' surface is synthesized. Data of scanning electron microscope, infrared and X-ray diffraction investigations confirmed the formation of the hexacyanoferrate layer. The synthesized composite fibers were tested for adsorption of caesium ions from alkaline solutions. The composite adsorbent has demonstrated a rapid adsorption process and selectivity in Cs ion removal from model solutions with high concentration of competitive sodium ions.*