



УДК 544.546+544.723.21

Ю. В. Бондарь

**Синтез нового адсорбента на основе
полиакрилонитрильных волокон с осажденным слоем
ферроцианида калия–меди для селективного
извлечения цезия из загрязненных вод**

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Г. В. Лисиченко)

Синтезирован новый композитный адсорбент путем in situ осаждения слоя ферроцианида калия–меди на поверхность модифицированных полиакрилонитрильных волокон. Синтезированный адсорбент показал высокую скорость сорбции и селективность по отношению к ионам цезия при сорбции из высокоминерализованных растворов.

Устойчивое развитие топливно-энергетического комплекса неразрывно связано с решением проблемы обращения с радиоактивными отходами, изучением поведения радионуклидов в природной среде, а также с проведением реабилитационных мероприятий на загрязненных территориях. Особую актуальность при решении поставленных задач приобретает разработка и внедрение в практику новых сорбционных материалов для селективного извлечения радионуклидов из загрязненных природных и технологических вод, изучение их физико-химических и сорбционных свойств.

Среди известных природных и синтетических неорганических сорбентов наибольшую эффективность при выделении радиоизотопов цезия (Cs-134, Cs-137) продемонстрировали нерастворимые двойные ферроцианиды (ФЦ) переходных металлов (Fe, Cu, Co, Zn и др.) с общей формулой $M_{2n}^I M_{2-n}^{II} [Fe(Cn)_6]$ [1]. Высокая эффективность и селективность ферроцианидов сохранялась при извлечении Cs из высокоминерализованных растворов в широком диапазоне pH. Однако проведенные эксперименты по очистке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) выявили существенные недостатки ферроцианидов, связанные с низкой механической стойкостью и пептизацией мелкокристаллических ФЦ в водных растворах [1]. Чтобы преодолеть эти недостатки был предложен синтез композитных адсорбентов путем осаждения или внедрения микрочастиц ФЦ на/в твердые матрицы.

В качестве матриц исследовались как неорганические (силикагель [2], цеолиты [3], гидроксиды титана и циркония [4, 5], глины [6] и др.), так и органические материалы [7–9]. Выбор матрицы определялся, как правило, активностью загрязненных вод и стратегией последующего обращения с использованными адсорбентами.

© Ю. В. Бондарь, 2015

Для определения (и выделения) радиоизотопов цезия в природных и промышленных водах, в питьевой и морской воде, в молоке и других растворах как в лабораторных, так и полевых условиях было разработано и внедрено в коммерческую практику несколько видов композитных органо-неорганических адсорбентов с ферроцианидной фазой. Компания TrisKem International (Ренн, Франция) предлагает гранулированный композитный адсорбент на основе полиакрилонитрила с микрочастицами ферроцианида калия–никеля [10]. Научно-производственное предприятие «Экосорб» (Екатеринбург, Россия) предлагает гранулированный целлюлозно-неорганический сорбент АНФЕЖ[®] с активной фазой ферроцианида калия–железа [11, 12]. Проведенные эксперименты продемонстрировали простоту, удобство и малую стоимость анализов с этими адсорбентами.

Несмотря на то, что в Украине существует высокая потребность в адсорбентах как для проведения экспресс анализов, так и для очистки ЖРО от Cs-137, промышленный выпуск селективных адсорбентов не налажен.

С экономической точки зрения и возможности промышленного выпуска недорогих адсорбентов для экспресс-определения радиоизотопов цезия в природных и промышленных водах, а также для очистки низкорadioактивных ЖРО перспективными являются композитные адсорбенты на основе полимерных волокон. Такие композиты будут объединять уникальные свойства микрочастиц ФЦ (высокая скорость химических реакций, селективность по отношению к ионами цезия) и полезные технологические свойства полимерных волокон (химическая стойкость, высокая удельная поверхность волокнистой структуры).

Цель данной работы — разработка недорогого и коммерчески реализуемого метода синтеза композитного адсорбента на основе модифицированных полиакрилонитрильных волокон с активным слоем ферроцианида калия–меди, исследование кинетики сорбции цезия на синтезированный адсорбент, а также определение эффективности сорбции цезия из высокоминерализованных растворов в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия и калия

Материалы и методы. В качестве подложки для синтеза композитного адсорбента использовались модифицированные полиакрилонитрильные (ПАН) волокна с карбоксильными группами [13], выпускаемые в ИФОХ НАНБ, Минск. Осаждение слоя ферроцианида калия–меди на поверхность волокон проводилось по разработанной нами методике [9].

Инфракрасные спектры детектировались на ИК фурье-спектрометре Spectrum 100 (PerkinElmer) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Процесс сорбции ионов стабильного цезия на синтезированный композитный адсорбент изучался в статических условиях. Растворы цезия готовили с использованием соли хлорида цезия. В серию пробирок помещали адсорбент (0,05 г), добавляли 15 мл раствора с начальной концентрацией цезия C_0 и выдерживали требуемое время. Раствор отфильтровывали и определяли в нем текущую концентрацию цезия C_t с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (модель АА-8500, Nippon Jarrell Ash Co Ltd., Япония).

Адсорбция, или количество адсорбированного цезия, A_{Cs} , мг/г, рассчитывалась по формуле:

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

где C_0 и C_t — начальная и конечная концентрации цезия в исследуемом растворе, мг/л; V — объем раствора, л; W — вес адсорбента, г.

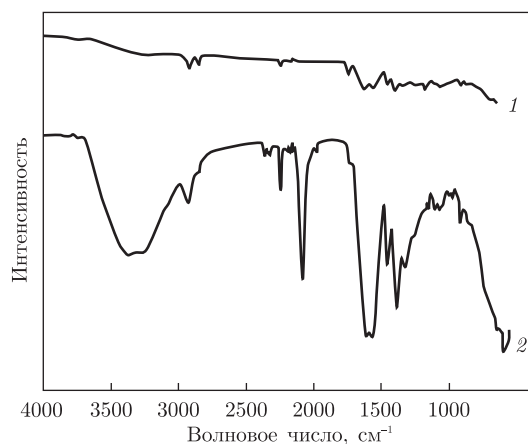


Рис. 1. ИК спектры исходных модифицированных ПАН волокон (1) и композитных волокон с осажденным слоем К-Сu ФЦ (2)

Эффективность адсорбции, или степень извлечения цезия из раствора в условиях равновесия, E , %, определялась 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 применялись дистиллированная вода. Кинетические эксперименты проводились в щелочном растворе при рН 9,2 (боратный буфер), который готовился путем растворения соли тетрабората натрия в воде (концентрация 0,05 М). Химическая стойкость композитных волокон определялась в кислых (рН \sim 2) и щелочных (рН \sim 12) растворах, которые готовили путем добавления нескольких капель концентрированной кислоты (НСl) или щелочи (NaOH) к раствору соли цезия.

Результаты и обсуждения. В качестве основы были выбраны композитные ПАН волокна с *in situ* осажденным слоем ферроцианида калия-меди (К-Сu ФЦ). После синтеза исходный кремовый цвет ПАН волокон изменился на темно-коричневый.

Образование ферроцианидного слоя на поверхности волокон подтвердилось данными ИК фурье-спектрометрии. В спектрах волокон с осажденным слоем К-Сu ФЦ (рис. 1, спектр 2) присутствует интенсивная полоса поглощения при 2090 см^{-1} , соответствующая области валентных колебаний C-N группы, координированной с металлом, что указывает на наличие комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Исследовалась кинетика сорбции — время достижения равновесия при адсорбции ионов цезия из щелочного раствора. Полученные результаты (рис. 2) свидетельствуют, что равновесие в системе устанавливается в течение первых 15 мин; это указывает на высокую скорость сорбционного процесса.

Несмотря на большое количество твердых подложек, используемых для получения композитных ферроцианидных адсорбентов, было показано, что коллоидно-устойчивой является лишь та ферроцианидная фаза, которая химически связана с подложкой.

Исследовалась устойчивость синтезированных композитных волокон в кислых (рН \sim 2) и щелочных (рН \sim 12) растворах путем сопоставления результатов адсорбции после

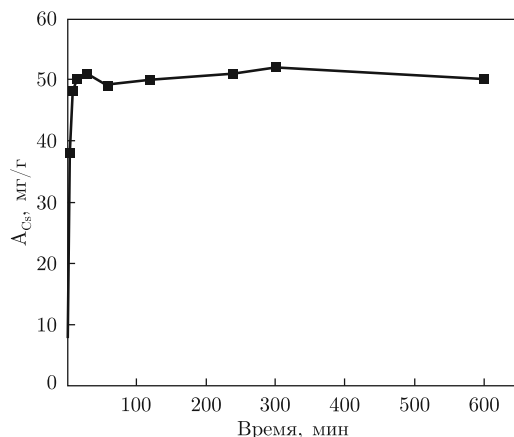


Рис. 2. Зависимость адсорбции ионов цезия на синтезированный композитный адсорбент от времени: C_0 — 223 мг/л, рН — 9,2, 23 °С при периодическом встряхивании растворов

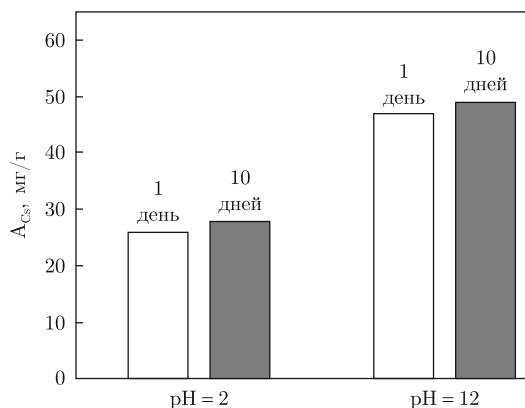


Рис. 3. Адсорбция цезия на синтезированный адсорбент в кислых и щелочных растворах после одно- и десятидневного экспериментов: C_0 — 223 мг/л, 23 °С при периодическом встряхивании растворов

одно- и десятидневных адсорбционных экспериментов. Если композитный адсорбент является химически неустойчивым, то адсорбция после 10 дней нахождения адсорбента в агрессивной среде будет меньше однодневной адсорбции вследствие разложения ферроцианидного слоя и появления ранее адсорбированного цезия в растворе. Полученные результаты представлены на рис. 3. Так как адсорбция как в кислых, так и щелочных растворах после однодневных экспериментов практически не отличается от адсорбции после десятидневных экспериментов, можно сделать вывод о хорошей химической устойчивости синтезированного композитного адсорбента как в кислых, так и щелочных растворах.

Механизм сорбции цезия нерастворимыми ферроцианидами обсуждался во многих публикациях. Полагают, что для ферроцианидов переходных металлов с общей формулой $M_{2n}^I M_{2-n}^{II} [Fe(Cn)_6]$ адсорбция цезия происходит путем ионного обмена катиона M^I (K^+ , Na^+ , H^+ или NH_4^+) на цезий [1].

Нерастворимые ферроцианиды проявляют высокую селективность по отношению к ионам цезия. Ряд селективности имеет вид: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ \approx H^+ > Li^+$ [1]. Это означает, что в мультикомпонентных растворах, содержащих наряду с цезием ионы щелочных металлов, ФЦ преимущественно извлекают ионы цезия.

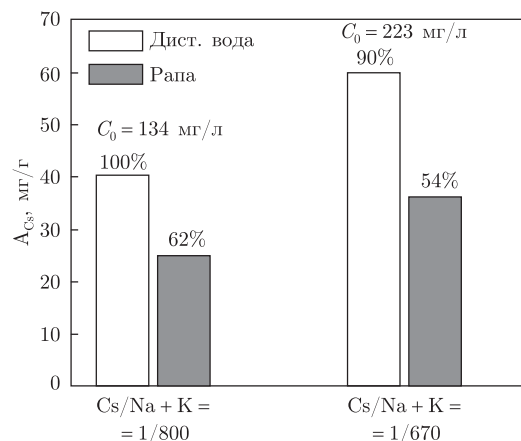


Рис. 4. Адсорбция и эффективность адсорбции цезия на синтезированный композитный адсорбент из дистиллированной воды и высокоминерализованных растворов (рапа из лимана Куяльник) при соотношениях ионов цезия к сумме ионов натрия и калия в рапе 1/800 и 1/670

Чтобы судить о способности синтезированного нами адсорбента селективно извлекать ионы цезия из мультикомпонентных растворов, содержащих конкурирующие ионы калия и натрия, проводились исследования по сорбции Cs из дистиллированной воды и высокоминерализованных растворов — воды (рапы) из лимана Куяльник (Одесса). Как в дистиллированную воду, так и рапу были предварительно добавлены известные количества соли цезия, при этом уровень pH исследуемых растворов имел близкие значения (6,8–7,1).

Вода (рапа) лимана Куяльник (ЛК) имеет хлоридный магниево-натриевый состав. По результатам исследований рапы ЛК из 14 станций отбора проб, проведенных в 2005 г. [15], основными анионами являются хлорид-, бикарбонат- и сульфат-ионы; катионами — ионы натрия, калия, магния и кальция (табл. 1). Содержание микрокомпонентов в воде лимана варьирует в пределах, мг/л: бром — 200–800, фтор — 0,03–0,25, бор — 9,4–24,2. Присутствуют также Pb, Cd, Cu, Zn, V, Cr, Hg, кремневая кислота, фенолы, гуминовые кислоты, жирные кислоты, полисахариды. По нашим данным, естественное содержание ионов цезия в рапе ЛК составляет менее 0,01 мг/л.

Проводились эксперименты с начальными концентрациями цезия в исследуемых растворах 134 мг/л (соотношение ионов цезия к сумме ионов натрия и калия в рапе $\approx 1/800$) и 223 мг/л (Cs/Na+K в рапе $\approx 1/670$). На рис. 4 представлены результаты расчета адсорбции (A_{Cs} , мг/г) и эффективности адсорбции (E , %) из дистиллированной воды и рапы ЛК. Можно видеть, что с увеличением начальной концентрации цезия в растворе адсорбция увеличивается, а эффективность адсорбции уменьшается. Так, из дистиллированной воды при начальной концентрации ионов цезия $C_0 = 134$ мг/л произошла полная сорбция цезия, а при $C_0 = 223$ мг/л эффективность адсорбции уменьшилась до 90%. Такая же тенденция наблюдается и для высокоминерализованных растворов.

Таблица 1. Вариации основного состава и суммарной минерализации воды лимана Куяльник

Содержание основных ионов, мг/л						pH	Концентрация Ca^{2+} , %
$Na^+ + K^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-		
22951–	1425–	4957–	60529–	3183–	229–	7,2–	94–
34644	2012	7470	86550	4410	337	7,8	132

Следовательно, эффективность адсорбции цезия из высокоминерализованных растворов ниже, чем эффективность адсорбции из дистиллированной воды, тем не менее представленные результаты свидетельствуют о высокой селективности синтезированного адсорбента по отношению к ионам цезия. Так, при адсорбции из рапы, в условиях, когда концентрация конкурирующих ионов натрия и калия в 800 раз выше концентрации ионов цезия, произошла адсорбция 62% растворенного цезия.

Таким образом, рассмотрен недорогой и коммерчески реализуемый метод синтеза нового композитного адсорбента для селективного извлечения ионов цезия из загрязненных вод путем *in situ* осаждения слоя ферроцианида калия–меди на поверхность модифицированных полиакрилонитрильных волокон. Формирование слоя К–Сн ФЦ на поверхности волокон подтверждено результатами ИК анализа. Синтезированный адсорбент характеризуется высокой скоростью адсорбции: связывание ионов цезия происходит в течение первых 15 мин сорбции. Композитный адсорбент показал высокую химическую устойчивость как в кислых, так и щелочных растворах. Адсорбент высокоселективен по отношению к ионам цезия в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия и калия.

1. *Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я. и др.* Химия ферроцианидов. – Москва: Наука, 1971. – 320 с.
2. *Козлова Г. А., Вольхин В. В., Зильберман М. В.* Получение и свойства композиционных сорбентов, включающих ферроцианиды переходного металла и силикагель // Химия и технология неорганических сорбентов. Межвуз. сб. науч. статей. – Пермь, 1979. – С. 95–97.
3. *Kazemian H., Zakeri H., Rabbani M. S.* Cs and Sr removal from solution using potassium nickel hexacyanoferrate impregnated zeolites // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2006. – **268**, No 2. – P. 231–236.
4. *Воронина А. В., Ноговицына Е. В., Бетенеков Н. Д.* Оценка статических характеристик ферроцианидов на основе гидратированного диоксида титана марки «Термоксид-5» // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – **6**, № 6 (Ч. 2). – С. 960–964.
5. *Шарыгин Л. М., Муромский А. Ю.* Неорганический сорбент для ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. – 2004. – **46**, № 2. – С. 171–175.
6. *Токаревський В. В., Лобач Г. О., Крип І. М. та ін.* Фероціанідні сорбенти на глинистій матриці у процесах сорбції радіонуклідів // Пробл. безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. – 2008. – Вип. 9. – С. 120–124.
7. *Valsala T. P., Roy S. C., Shah J. G. et al.* Removal of radioactive caesium from low level radioactive waste (LLW) streams using cobalt ferrocyanide impregnated organic anion exchanger // J. Hazard. Mater. – 2009. – **166**, No 2–3. – P. 1148–1153.
8. *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**, No 1. – P. 77–88.
9. *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**, No 1. – P. 180–185.
10. *Bombard A., Happel S., Šebesta F.* Выделение радиоизотопов цезия из природных проб и отходов: использование органико-неорганических композитных сорбентов AMP-PAN, KNiFC-PAN // http://www.triskem-international.com/iso_album/triskem_-_amp-pan_knifc-pan.pdf.
11. *Ремез В. П.* Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе. III. Концентрирование радиоцезия сорбентом АНФЕЖ® // Сорбц. хромат. процессы. – 2009. – **9**, № 6. – С. 783–788.
12. *Remez V. P., Zheltonozhko E. V., Sapozhnikov Yu. A.* The experience of using Anfezh sorbent for recovery of radioactive caesium from sea water // J. Radiation Protection Dosimetry. – 1998. – **75**, No 1–4. – P. 77–78.
13. *Грачек В. И., Лысенко Г. Н., Ажумич З. И. и др.* Исследование строения хелатных волокнистых ионитов методом ИК спектроскопии // Журн. орган. химии. – 2009. – **79**, № 3. – С. 360–365.
14. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.

15. Эннан А. А., Шихалеева Г. Н., Бабинец С. К. и др. Особенности ионно-солевого состава воды Куяльницкого лимана // Вісн. ОНУ. Хімія. – 2006. – 11, № 1–2. – С. 67–74.

*Институт геохимии окружающей среды
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 02.09.2014

Ю. В. Бондар

Синтез нового адсорбенту на основі поліакрилонітрильних волокон з осадженим шаром фероціаніду калію–міді для селективного видалення цезію із забруднених вод

*Синтезовано новий композитний адсорбент шляхом *in situ* осадження шару фероціаніду калію–міді на поверхню модифікованих поліакрилонітрильних волокон. Синтезований адсорбент показав високу швидкість сорбції і селективність по відношенню до іонів цезію при сорбції з високомінералізованих розчинів.*

Yu. V. Bondar

Synthesis of a new adsorbent based on polyacrylonitrile fibers coated by potassium–copper ferrocyanide for the selective removal of cesium from contaminated waters

*A new composite adsorbent is synthesized by the *in situ* deposition of a potassium–copper ferrocyanide layer on the surface of modified polyacrylonitrile fibers. The synthesized adsorbent has demonstrated a rapid adsorption and the selectivity in the cesium ion removal from highly mineralized solutions.*