

КОМБІНОВАНІ СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ БАВОВНЯНОГО ВОЛОКНА ТА ФЕРОЦІАНІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

В.В. Галиш¹, М.Т. Картель¹, А.А. Ніколайчук¹, І.Н. Андрусина²

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

²Державна установа «Інститут медицини праці Національної академії медичних наук
України» вул. Саксаганського 75, 03033, Київ

Одержано комбіновані сорбенти на основі бавовняного волокна та фероціанідів перехідних металів. Вивчено вплив концентрації фероціаніду і температури процесу модифікування на вміст неорганічної складової в кінцевому продукті. Визначені параметри процесу модифікування, що дозволяють одержувати зразки сорбентів зі стійким утриманням фероціанідної фази. Ефективність вилучення цезію з модельних розчинів одержаними комбінованими матеріалами зменшується у послідовності: Cu^{2+} - Fe^{3+} - Zn^{2+} - Ni^{2+} - Co^{2+} .

Вступ

Фероціаніди перехідних металів ($\text{Me}[\text{ФЦ}]$) - мікрокристалічні і високодисперсні речовини, які характеризуються високою селективністю щодо іонів цезію, а також хімічною і термічною стійкістю [1]. З метою покращення експлуатаційних характеристик $\text{Me}[\text{ФЦ}]$ проводять їх іммобілізацію на пористих носіях. Відомі способи одержання ФЦ-сорбентів на основі активованого вугілля, силікагеля, оксидів титану та алюмінію. Одним з можливих варіантів, що є мало вивченим, є одержання ФЦ-сорбентів на основі целюлозних матеріалів.

Відомий спосіб синтезу сорбентів на основі целюлози полягає у висушуванні целюлозних фільтрів типу «червона стрічка» в середовищі колоїдного розчину $\text{Cu}[\text{ФЦ}]$, $\text{Co}[\text{ФЦ}]$, $\text{Ni}[\text{ФЦ}]$, в результаті чого кінцеві продукти характеризуються високою пептизацією $\text{Me}[\text{ФЦ}]$ -фази, що здатна вимиватися у водних середовищах [2]. Необхідною умовою використання лігноцелюлозних матеріалів є їх попередня обробка у декілька стадій [3] (екстракція сировини органічними розчинниками, лужна та кислотна обробка) з метою видалення компонентів нецелюлозного характеру, що вимагає додаткового обладнання та ресурсовитрат.

Привабливість вибіленого бавовняного волокна (ВБВ) як матриці для $\text{Me}[\text{ФЦ}]$ -фази обумовлена досить високим вмістом целюлози (близько 98%) і відсутністю смол, жирів, восків, що лімітують проникнення реагентів до міжклітинного простору.

Мета роботи – розробка способу одержання комбінованих сорбційних матеріалів на основі ВБВ і $\text{Me}[\text{ФЦ}]$ зі стійким утриманням неорганічної фази в об'ємі целюлозної матриці призначених для концентрування цезію.

Експериментальна частина

Для одержання сорбційних матеріалів як носій (матрицю) використовували ВБВ. Хімічний склад волокна визначали за стандартними методиками [4]. Результати досліджень наведено в табл. 1.

Одержання комбінованих сорбентів на основі целюлозного волокна проводили у дві стадії. Перша стадія полягає у модифікуванні вихідної сировини розчинами $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрацією 1-8 г/л за температур 20-130 °С. Тривалість та співвідношення «тверда речовина/рідина» при цьому залишалися сталими і складали 60 хв та 1:30 відповідно. Для приготування вихідних розчинів використовували $\text{K}[\text{ФЦ}]$

марки «х.ч.» та дистильовану воду за ГОСТ 6709-72. Друга стадія полягає в обробці одержаних зразків целюлози розчинами, що містять катіони металів з наступним діапазоном концентрацій (г/л): Cu^{2+} 0,26 - 2,05; Fe^{3+} 0,21 - 0,83; Co^{2+} 0,41 - 1,60; Ni^{2+} 0,40 - 1,62; Zn^{2+} 0,49 - 1,94. Модифікування проводили за температури 20°C протягом 20 хв. Для приготування розчинів із зазначеним вмістом катіонів металів використовували сульфати міді та цинку, хлорид заліза, нітрати кобальту та нікелю марки «х.ч.».

Таблиця 1. Хімічний склад вибіленого бавовняного волокна

Компоненти	Вміст, % від маси сухої сировини
Целюлоза	99,5
Лігнін	0,45
Смоли, жири, воски	відсутні
Зольність	0,05

Для одержаних сорбційних матеріалів визначали вміст неорганічної складової у відповідності до прийнятих методик [4]. З метою вивчення стійкості утримання $\text{Me}[\text{ФЦ}]$ -фази зразки сорбційних матеріалів витримували у кислому (рН 3,0), нейтральному (рН 6,8) та лужному середовищах (рН 8,0) протягом 4 год.

Вивчення процесів сорбції цезію на модифікованому ВБВ проводили в статичних умовах. З цією метою готували модельні розчини з використанням хлориду цезію марки «х.ч.». Зразки одержаних сорбентів витримували у розчинах з концентрацією цезію 100 мг/л до досягнення рівноважної концентрації; співвідношення «тверда речовина/рідина» яке при цьому складало 1:100. Концентрації металів у вихідних розчинах і розчинах після сорбції визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою на приладі «Optima 2100 DV» [5].

Сорбційну здатність одержаних матеріалів до цезію оцінювали за показниками - ефективність вилучення (E_f , %) та коефіцієнт розподілення (K_d , мл/г):

$$E_f = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100,$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_1}{C_1} \cdot \frac{V}{m} \cdot 1000$$

де C_0 , C_1 – концентрації катіонів цезію у вихідному розчині та рівноважному стані відповідно, мг/л; V – об'єм розчину, л; m – наважка сорбенту, г.

Обговорення результатів

Вміст неорганічної складової у ВБВ, модифікованому $\text{Me-K}[\text{ФЦ}]$ за двоступеневою схемою, в значній мірі залежить від умов проведення першої стадії обробки, а саме, від концентрації $\text{K}[\text{ФЦ}]$ у розчині і температури процесу.

Вивчення впливу температури модифікування на властивості сорбентів проводили за концентрації $\text{K}[\text{ФЦ}]$ в розчині 2 г/л. Залежність вмісту неорганічної складової від температури в отриманих зразках комбінованих сорбентів показані на рис. 1.

Встановлено, що підвищення температури модифікування до 130 °C приводить до збільшення вмісту неорганічної складової в кінцевому продукті в середньому на 10%, однак значно впливає на стійкість її утримання в об'ємі целюлозного волокна, що пов'язано зі структурою волокна і доступністю функціональних груп целюлози. За температури процесу 20 °C вибілене бавовняне волокно здатне адсорбувати обмежену кількість $\text{Me-K}[\text{ФЦ}]$. Для одержаних за зазначеної температури зразків спостерігається явище пептизації, обумовлене відсутністю доступу реагуючих речовин до глибинних шарів целюлозного волокна і, як наслідок, налипанням частин $\text{Me-K}[\text{ФЦ}]$ на поверхні

волокна, які здатні вимиватися у водних середовищах. Залишкова кількість неорганічної складової в зразках сорбційних матеріалів після витримування у розчинах за різних значень рН залишається приблизно однаковою для ФЦ відповідних металів, що може бути викликано стійким утриманням Me-K[ФЦ]-складової, яка безпосередньо зв'язана з поверхнею волокна.

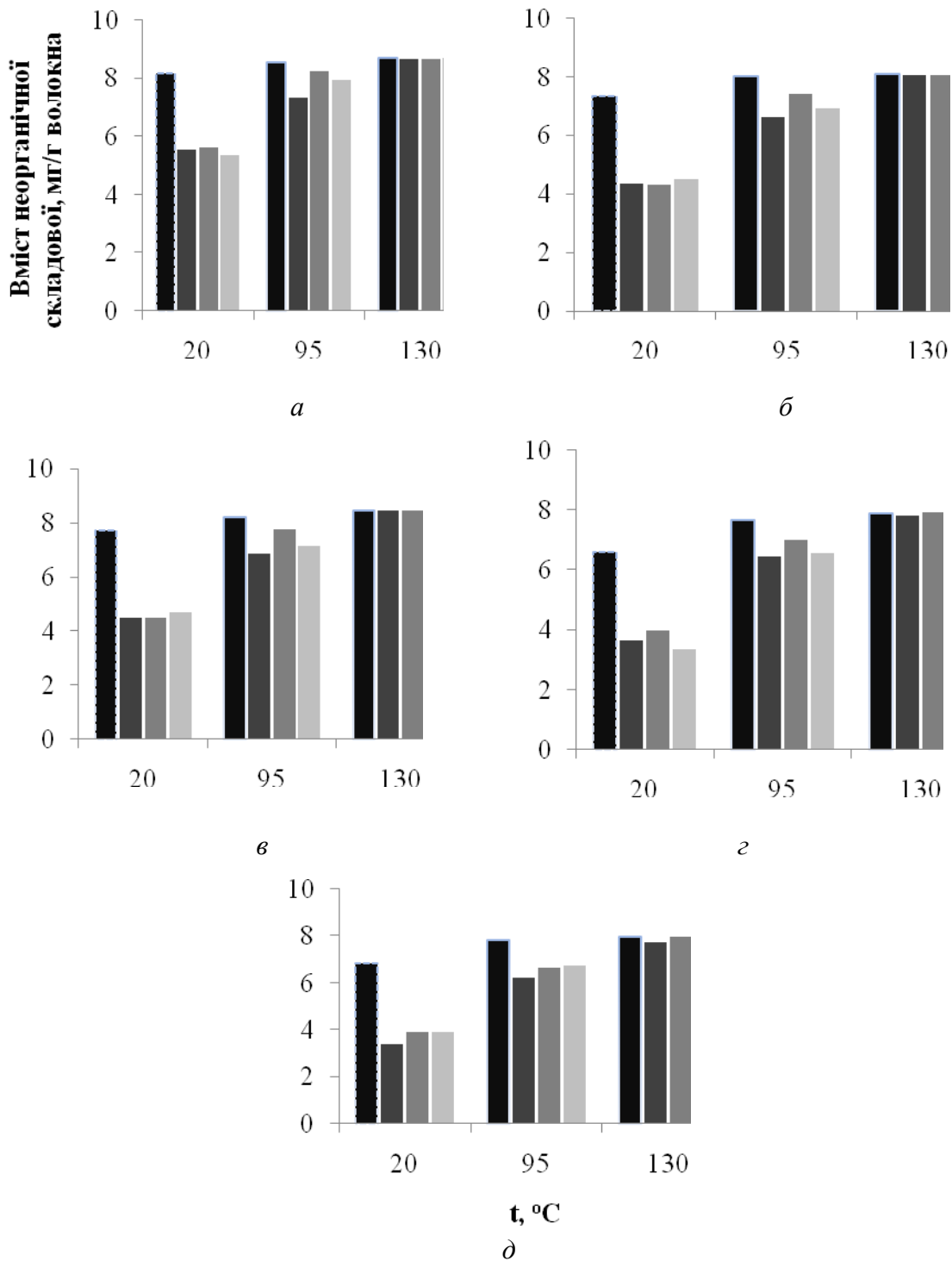


Рис. 1. Залежність вмісту неорганічної складової від температури модифікування у зразках сорбційних матеріалів: а) - Cu-K[ФЦ]; б) - Fe-K[ФЦ]; в) - Zn-K[ФЦ]; г) - Ni-K[ФЦ]; д) - Co-K[ФЦ]; ■ – вихідні зразки; залишковий вміст неорганічної

складової після витримування у відповідних середовищах: ■ – рН 3,0; ■ – рН 6,8; □ – рН 8,0.

Підвищення температури процесу модифікування до 130 °С сприяє частковому набуханню ВБВ та проникненню реагентів до мікрофібрил целюлози. Одержані за зазначеної температури сорбційні матеріали характеризуються стійким утриманням Ме-К[ФЦ]-фази в діапазоні рН 3,0 - 8,0. Тому подальші дослідження, пов'язані з вивченням впливу концентрації Ме-К[ФЦ] на вміст неорганічної складової в сорбентах та їх сорбційні характеристики, проводили за температури 130 °С.

Результати досліджень (табл. 2) свідчать, що підвищення концентрації Ме-К[ФЦ] у розчині закономірно приводить до зростання вмісту неорганічної складової в одержаних зразках сорбційних матеріалів. За умов підвищення концентрації розчину для модифікування до 4 г/л відбувається іммобілізація Ме-К[ФЦ] на бавовняному волокні за участю максимальної кількості гідроксильних груп. Саме тому одержані зразки характеризуються стійким утриманням Ме-К[ФЦ]-фази в об'ємі целюлозної матриці.

Таблиця 2. Вплив концентрації Ме-К[ФЦ] на вміст неорганічної складової та сорбційні властивості одержаних матеріалів

Умови обробки		Неорганічна складова, мг/г волокна	Еф, %
Концентрація $K_4[Fe(CN)_6]$, г/л	Концентрація металів, г/л		
1	$Cu^{2+} = 0,26$	5,66	26,91
	$Fe^{3+} = 0,21$	4,24	26,08
	$Co^{2+} = 0,20$	3,60	23,37
	$Ni^{2+} = 0,20$	3,62	24,94
	$Zn^{2+} = 0,24$	5,4	25,45
2	$Cu^{2+} = 0,51$	8,72	59,13
	$Fe^{3+} = 0,42$	8,11	56,12
	$Co^{2+} = 0,41$	7,99	49,89
	$Ni^{2+} = 0,40$	7,88	51,41
	$Zn^{2+} = 0,49$	8,46	54,82
4	$Cu^{2+} = 1,03$	15,25	78,9
	$Fe^{3+} = 0,83$	13,98	76,45
	$Co^{2+} = 0,81$	13,93	71,46
	$Ni^{2+} = 0,81$	13,33	74,08
	$Zn^{2+} = 0,97$	14,16	74,31
8	$Cu^{2+} = 2,05$	21,15	22,20
	$Fe^{3+} = 1,66$	18,55	20,80
	$Co^{2+} = 1,62$	17,74	17,41
	$Ni^{2+} = 1,62$	17,60	20,45
	$Zn^{2+} = 1,94$	19,95	20,57

Експериментальним шляхом встановлена доцільність проведення реакції іонообмінного заміщення K^+ на катіони перехідних металів з метою одержання комбінованих сорбентів, що дозволяє покращити сорбційні властивості зазначених матеріалів стосовно цезію. Значення K_d сорбентів на основі ВБВ, модифікованого розчином К[ФЦ] концентрацією 4 г/л, складає лише 1300 мл/г, тоді як комбінований

сорбент, модифікований Cu-K[ФЦ], характеризується значенням K_d на рівні 1917 мл/г (рис. 2). Сорбційні матеріали на основі змішаних Fe-K[ФЦ] і Zn-K[ФЦ] мають приблизно однакові сорбційні властивості (різниця в значеннях K_d менше 1%) за зазначеної концентрації. Часткове заміщення K^+ на Co^{2+} дозволяє покращити сорбційні властивості комбінованих матеріалів лише на 7%.

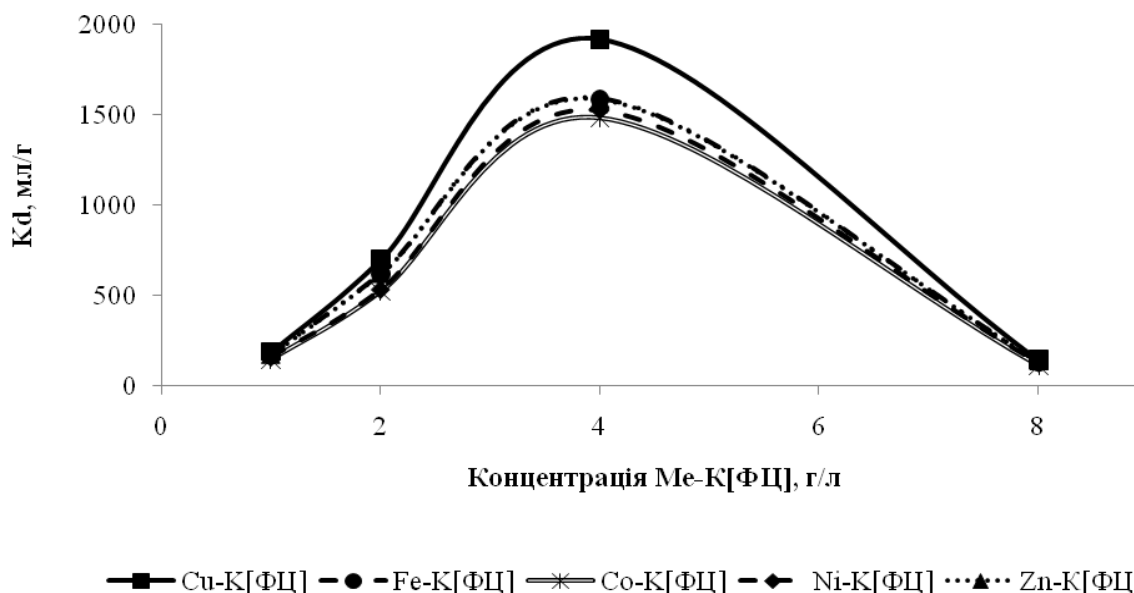


Рис. 2. Залежність ефективності вилучення цезію з модельних розчинів від концентрації Me-K[ФЦ] у вихідних розчинах.

При подальшому збільшенні концентрації Me-K[ФЦ] у розчині до 8 г/л спостерігається погіршення сорбційних властивостей одержуваних модифікованих матеріалів, що, вочевидь, є наслідком сорбції додаткової кількості іонів Me[ФЦ] на поверхні целюлозного волокна і збільшення розмірів частинок, що, в свою чергу, призводить до зменшення кількості активних сорбційних центрів.

Висновки

Розроблено методику одержання нових комбінованих сорбційних матеріалів на основі ВБВ, модифікованого Me[ФЦ], що являють собою змішані Cu-K[ФЦ], Fe-K[ФЦ], Co-K[ФЦ], Ni-K[ФЦ], Zn-K[ФЦ], фази яких сформовані в об'ємі целюлозного носія.

Підібрані параметри процесу модифікування ВБВ, що дозволяє одержувати зразки сорбційних матеріалів зі стійким утриманням Me-K[ФЦ]-фази в об'ємі целюлозної матриці.

Ефективність вилучення цезію з модельних розчинів одержаними комбінованими сорбентами зменшується у послідовності: Cu^{2+} - Fe^{3+} - Zn^{2+} - Ni^{2+} - Co^{2+} .

Література

1. Тананаев И.В., Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов, В.Г. Кузнецов, А.П. Корольков. Химия ферроцианидов. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
2. Егорин А.М., Авраменко В.А., Братская С.Ю. Синтез и свойства материалов на основе целлюлозы и ферроцианидов переходных металлов, для анализа цезийсодержащих растворов // V конф. молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. “Химия и технология радиоактивных элементов, радиоэкология и радиационная химия. Физикохимия – 2010”, Москва. – 1 – 30 ноября, 2010. – С. 77.

3. Кочева Л.С., Броваров О.В., Шуктомова И.И., Рачкова Н.Г., Карманов А.П. Модификация растительного сырья с целью получения биосорбентов // II Всерос. Конф. "Химия и технология растительных веществ", Казань. – 24 – 27 июня, 2002. – с. 139.
4. Оболенская А.В., Ельцина З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
5. Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою у воді. ДСТУ ISO 11885:1996. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 14 с.

КОМБИНИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА И ФЕРРОЦИАНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.В. Галиш¹, Н.Т. Картель¹, А.А. Николайчук¹, И.Н. Андрусихина²

¹*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина*

²*Государственное учреждение «Институт медицины труда Национальной академии
медицинских наук Украины» ул. Саксаганского 75, Киев, 03033, Украина*

Получены комбинированные сорбенты на основе хлопкового волокна и ферроцианидов переходных металлов. Изучено влияние концентрации ферроцианида и температуры процесса на содержание неорганической составляющей в конечном продукте. Определены параметры процесса модифицирования, позволяющие получать образцы сорбентов с устойчивым удержанием ферроцианидной фазы. Эффективность извлечения цезия из модельных растворов полученными комбинированными материалами уменьшается в последовательности: Cu^{2+} - Fe^{3+} - Zn^{2+} - Ni^{2+} - Co^{2+} .

COMBINED SORBENTS BASED ON COTTON FIBER AND FERROCYANIDES TRANSITION METALS

V.V. Galysh¹, M.T. Kartel¹, A.A. Nikolaychuk¹, I.N. Andrusishina²

¹*Chuico Institute of surface Chemistry, National Academy of Science of Ukraine
General Naumov street 17, Kiev, 03164, Ukraine*

²*State Institution "Institute of Occupational Medicine, National Academy of Medical Sciences
of Ukraine" Sacsaganskogo street 75, Kiev, 03033, Ukraine*

Combined sorbents based on cotton fiber and ferrocyanide of transition metals were obtained. The influence of the concentration of ferrocyanide and temperature of modification process on the inorganic component content in the final product were studied. The parameters of the modification process which allows to obtain samples of sorbents with stable content of ferrocyanide phase. Efficiency of removal of cesium from the model solutions by the obtained combined materials decreases in the order: Cu^{2+} - Fe^{3+} - Zn^{2+} - Ni^{2+} - Co^{2+} .