

УДК 502.65:621.039.75:628.3

*Ю. В. Бондарь, С. В. Кузенко, Н. В. Александрова, Т. И. Коромысличенко**ГУ "Институт геохимии окружающей среды" НАН Украины, г. Киев***НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ВЫСОКОСОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ**

Синтезированы новые композитные волокна путем *in situ* осаждения слоя ферроцианида калия-никеля на поверхность модифицированных полиакрилонитрильных волокон. Результаты электронно-микроскопического и инфракрасного исследований подтвердили формирование ферроцианидного слоя на поверхности волокон. Синтезированные композитные волокна химически стабильны как в кислых, так и щелочных растворах. Как композитный адсорбент они характеризуются высокой селективностью по отношению к ионам цезия в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия и калия.

Ключевые слова: цезий-137, жидкие радиоактивные отходы, композитный адсорбент, полиакрилонитрильные волокна, ферроцианид калия-никеля, селективность, высокосолевые растворы.

В эпоху ядерной эры устойчивое развитие топливно-энергетического комплекса неразрывно связано с решением проблемы обращения с радиоактивными отходами, с изучением поведения радионуклидов в природной среде, а также проведением реабилитационных мероприятий на загрязненных территориях. Особую актуальность при решении поставленных проблем приобретает разработка и внедрение в практику новых сорбционных материалов для селективного извлечения радионуклидов из загрязненных природных и технологических вод.

На территории Украины определяющий вклад в суммарную активность поверхностных вод, а также жидких радиоактивных отходов (ЖРО) вносят радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr . В поверхностных водах содержание ^{137}Cs , связанное с глобальным выпадением, как правило, невелико и варьирует в пределах $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Бк/л [1, 2], поэтому гамма-спектрометрическое определение этого радионуклида невозможно без предварительного концентрирования из больших объемов воды (более сотни литров) с использованием селективных сорбентов. Селективные сорбенты также необходимы для выделения ^{137}Cs из растворов с высоким содержанием в присутствии большого избытка конкурирующих ионов.

Среди известных природных и синтетических неорганических сорбентов наибольшую эффективность при выделении ионов цезия из загрязненных вод продемонстрировали нерастворимые двойные ферроцианиды (ФЦ) переходных металлов (Fe, Cu, Co, Ni, Zn и др.) с общей формулой $M_{2n}^I M_{(2-n)}^{II} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [3]. Высокая эффективность и селективность ферроцианидов сохранялась при извлечении цезия из вод с высокой минерализацией в широком диапазоне pH.

Однако, проведенные эксперименты по очистке ЖРО выявили существенные недостатки ферроцианидов, связанные с низкой механической стойкостью

и пептизацией (коллоидообразованием) мелкокристаллических ФЦ в водных растворах [3]. Чтобы преодолеть эти недостатки, был предложен синтез композитных адсорбентов путем осаждения / внедрения микрочастиц ФЦ на / в твердые матрицы.

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.

Группа доктора F. Šebesta из Чешского Технического Университета (Прага) разработала смолу KNiFC-PAN, которая представляет собой пористые микрогранулы на основе полиакрилонитрила с внедренными в них микрокристаллами ферроцианида калия-никеля [4]. Эта смола является коммерческим продуктом компании "TrisKem International" (Ренн, Франция) и реализуется на территории Украины через государственное научно-исследовательское учреждение "Чернобыльский центр по проблемам ядерной безопасности, радиоактивных отходов и радиозащиты".

Научно-производственное предприятие "Экосорб" (Екатеринбург, Россия) предлагает гранулированные целлюлозно-неорганические сорбенты "АНФЕЖ" и "Фежел" с активной ферроцианидной фазой. Проведенные эксперименты продемонстрировали простоту, удобство и малую стоимость анализов с этими адсорбентами [5, 6]. В Украине "АНФЕЖ" использовался для контроля качества воды на Днепровской станции водоподготовки.

Несмотря на то, что в Украине существует высокая потребность в адсорбентах как для проведения экспресс-анализов, так и для очистки ЖРО, 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 ионам цезия) и полезные технологические свойства полимерных волокон (химическая стойкость, высокая удельная поверхность волокнистой структуры).

В этой работе представлены результаты синтеза композитных волокон путем *in situ* осаждения активного слоя ферроцианида калия-никеля на поверхность модифицированных полиакрилонитрильных волокон; исследования химической стабильности синтезированных волокон в кислых и щелочных средах; изучения сорбции цезия (стабильного и радиоактивного ^{137}Cs) на синтезированные волокна из высокосолевых растворов в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия и калия.

Методика эксперимента. В качестве исходных волокон для синтеза композитных волокон были выбраны модифицированные полиакрилонитрильные (ПАН) волокна с карбоксильными группами. Их синтез и свойства детально описаны в [7]. Осаждение слоя ферроцианида калия-никеля (К-Ni ФЦ) на поверхность исходных волокон проводилось *in situ* по разработанной нами методике [8].

Морфологию волокон до и после синтеза исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6490 LV с энерго-дисперсионной приставкой INCA Wave (UK, Oxford), которую использовали для микроанализа. Перед исследованием образцы напыляли золотом.

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

Исследование сорбции как стабильного, так и радиоактивного цезия (^{137}Cs) на синтезированные волокна проводили в статических условиях. В первой серии экспериментов в ряд пробирок помещали синтезированные волокна (0,05 г), добавляли 15 мл раствора CsCl с начальной концентрацией стабильного цезия C_0 и выдерживали заданное время. Раствор отфильтровывали через бумажный фильтр “синяя лента” и определяли в нем равновесную концентрацию цезия C_p .

Концентрацию цезия определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (модель AA-8500, Nippon Jarrell Ash Co Ltd., Япония).

Адсорбцию (a_{Cs} , мг/г) рассчитывали по формуле

$$a_{\text{Cs}} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{W},$$

где C_0 , C_p — исходная и равновесная концентрации цезия в исследуемом растворе, соответственно, мг/л; V — объем раствора, л; W — масса адсорбента, г.

Эффективность адсорбции (ε , %), или степень извлечения цезия из раствора, определяли как

$$\varepsilon = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100.$$

Все используемые реагенты были марки “хч” или “осч”. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

Во второй серии экспериментов в исследуемый раствор вносили заданное количество радиоактивного цезия в виде раствора нитрата ^{137}Cs . После установления радиохимического равновесия (24 ч) в подготовленный раствор (15 мл) добавляли композитные волокна (0,05 г) и после сорбции (24 ч) в фильтрате определяли активность ^{137}Cs радиометрическим методом. Коэффициент распределения ^{137}Cs K_d (л/г) рассчитывали по формуле

$$K_d = \frac{(A_0 - A_p)}{A_p} \cdot \frac{V}{W},$$

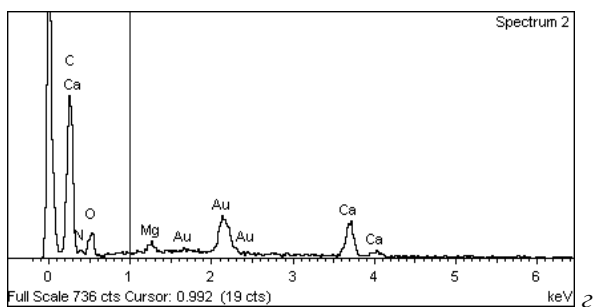
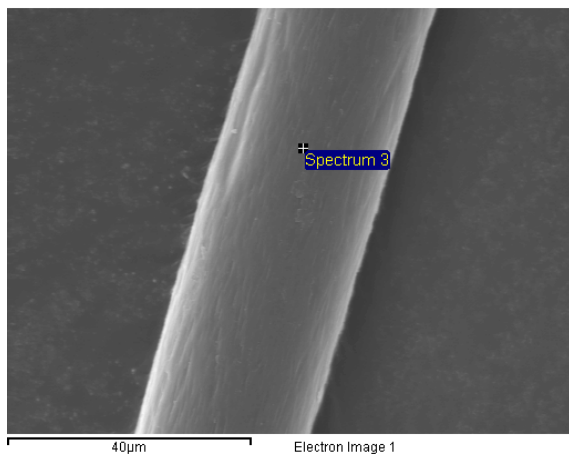
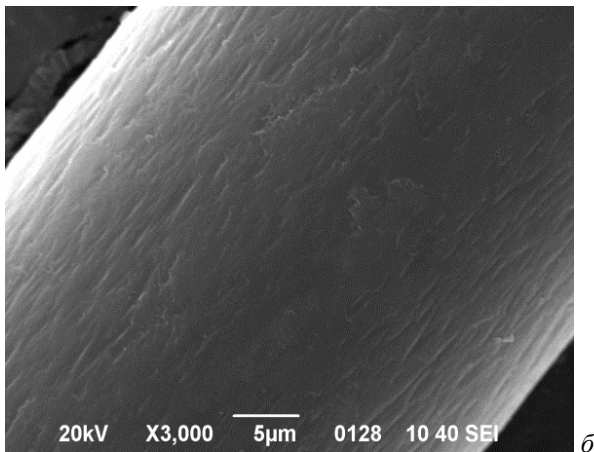
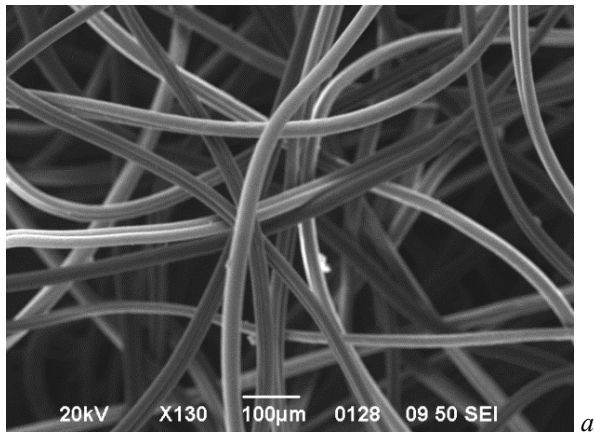
где A_0 и A_p — исходная и равновесная активность радионуклида, соответственно, Бк.

Химическую стабильность композитных волокон определяли в кислых (pH ~2) и щелочных (pH ~12) растворах, которые готовили путем добавления нескольких капель концентрированной кислоты (HCl) или щелочи (NaOH) к исходному раствору хлорида цезия.

Результаты и обсуждения. Исходными волокнами для синтеза композитных волокон с *in situ* осажденным слоем ферроцианида калия-никеля служили модифицированные полиакрилонитрильные волокна с карбоксильными группами [7].

Известно, что полиакрилонитрил обладает химической стойкостью в разбавленных растворах кислот и щелочей, в широком перечне органических растворителей, в окислительных и восстановительных условиях, к тому же полиакрилонитрил может быть легко модифицирована с получением разнообразных ионообменных групп. Поэтому ПАН в виде гранул, пленок и волокон широко используется для синтеза разнообразных полимерных и композитных адсорбентов [4, 9, 10].

Микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), выявили гладкую текстуру исходных ПАН волокон (рис. 1, а, б). Результаты микроанализа (рис. 1, в) в отмеченной точке (рис. 1, в) показали наличие в составе волокон, кроме основных элементов (С, N, O), характерных для ПАН, присутствие Са и Mg.



После *in situ* осаждения слоя ферроцианида калия-никеля кремовый цвет исходных ПАН волокон изменился на оливковый. Результаты микроанализа (рис. 2, б) в отмеченной области (рис. 2, а) на поверхности волокна показали в осажденном слое присутствие элементов, соответствующих составу ферроцианида калия-никеля — С, О, N, Fe, К, Ni. На СЭМ-изображении композитного волокна видно, что ферроцианидный слой осаждается на поверхности волокон в виде плотного равномерного слоя (рис. 2, а).

Образование ферроцианидного слоя на поверхности волокон подтверждается также данными ИК-Фурье спектроскопии. В спектрах композитных волокон (рис. 3, 2) присутствует интенсивная полоса поглощения при волновом числе 2090 см^{-1} , соответствующая области валентных колебаний C-N группы, координированной с металлом указывает на наличие комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Одной из основных проблем при синтезе композитных адсорбентов с ферроцианидной фазой является обеспечение механической (отсутствие дезинтеграции ферроцианидных частиц до коллоидного состояния) и химической (отсутствие растворения ферроцианидной фазы в агрессивных средах) стабильности композита. Для ферроцианидных композитов механическая и химическая стабильность, как правило, взаимосвязаны.

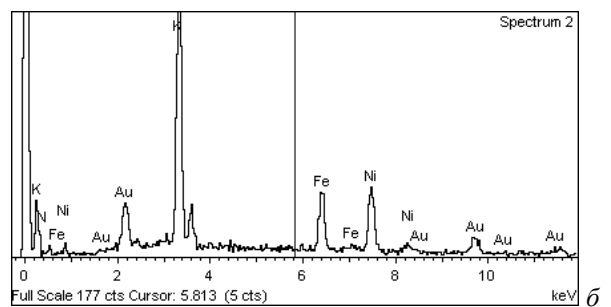
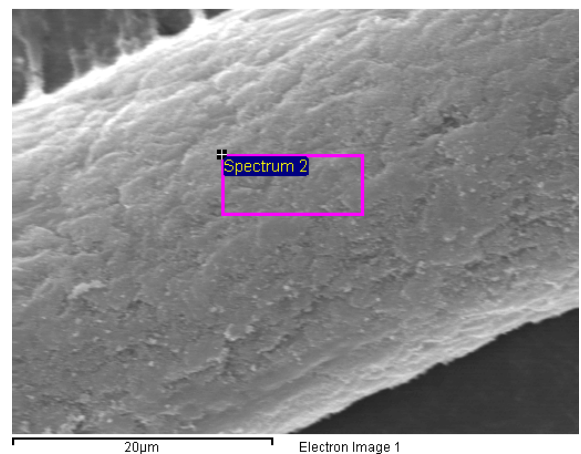


Рис. 1. Микрофотографии исходных полиакрилонитрильных волокон (а, б) и результаты микроанализа (з) в отмеченной точке (в)

Рис. 2. Результаты микроанализа (б) и СЭМ-изображение выделенного участка (а) композитного волокна

В синтезированных нами композитных волокнах химическая связь между полимерной основой волокна и неорганической фазой осуществляется через карбоксильные группы, расположенные на поверхности исходных ПАН волокон [7, 8]. Такая связь должна придавать композитам высокую механическую и химическую стабильность.

Была исследована химическая стабильность синтезированных композитных волокон в кислых (pH ~2) и щелочных (pH ~12) растворах путем сопоставления результатов адсорбции после одно- и десятидневных адсорбционных экспериментов (рис. 4). Если композитные волокна являются химически нестабильными, то адсорбция после 10 дней их нахождения в агрессивной среде будет меньше однодневной адсорбции вследствие разложения ферроцианидного слоя и выделения ранее адсорбированного цезия в раствор. Поскольку адсорбция как в кислых, так и щелочных растворах после однодневных экспериментов практически не отличается от адсорбции после десятидневных экспериментов, то можно сделать вывод о хорошей химической стабильности синтезированных композитных волокон как в кислых, так и щелочных средах.

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 [3].

Нерастворимые ферроцианиды проявляют высокую селективность по отношению к ионам цезия. Ряд селективности имеет вид: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ \approx H^+ > Li^+$ [3]. Это означает, что в мультикомпонентных растворах, содержащих наряду с цезием ионы щелочных металлов, ФЦ преимущественно извлекают ионы цезия.

Чтобы судить о способности синтезированного нами адсорбента селективно извлекать ионы цезия

из мультикомпонентных растворов, содержащих конкурирующие ионы калия и натрия, были проведены исследования по сорбции Cs из высоко-солевых растворов на основе рапы из лимана Куяльник (ЛК), Одесса.

Рапа ЛК имеет хлоридный натриево-магниевый состав. По результатам исследований рапы ЛК с 14 станций отбора проб, проведенных в 2005 году [12], ее основными составляющими являются следующие компоненты, мг/л: анионы Cl^- — 60 529...86 550, HCO_3^- — 229...337, SO_4^{2-} — 3 183...44 10; катионы $Na^+ + K^+$ — 22 951...34 644, Mg^{2+} — 4 957...7 470, Ca^{2+} — 1 425...2 012. Присутствуют также и другие микрокомпоненты, мг/л: бром — 200...800, фтор — 0,03...0,25, бор — 9,4...24,2; а также Pb, Cd, Cu, Zn, V, Cr, Hg, кремневая кислота, фенолы, гуминовые кислоты, жирные кислоты, полисахариды. Суммарная минерализация рапы — 94...132 г/л, pH — 7,2...7,8.

Были приготовлены три раствора (pH ~7) на основе рапы ЛК с разными концентрациями цезия и разными соотношениями цезия к сумме ионов натрия и калия, в которых были произведены измерения адсорбции a_{Cs} и эффективности адсорбции ϵ цезия на синтезированные композитные волокна из высоко-солевых растворов после 24 ч сорбции (рис. 5).

Видно, что с увеличением величины начальной концентрации цезия в растворе значение адсорбции возрастает (рис. 5, а), а эффективность адсорбции уменьшается (рис. 5, б). Так, из раствора с начальной концентрацией ионов цезия $C_0=89$ мг/л, которая в 1 330 раз меньше концентрации конкурирующих ионов натрия и калия, произошла практически полная (96 %) сорбция цезия, в то время как при $C_0=223$ мг/л эффективность адсорбции уменьшилась до 46 %. Такая тенденция интересна тем, что позволяет рассматривать синтезированные волокна перспективными для сорбции ^{137}Cs как из природных вод (особенно, морских), так и из низкоактивных ЖРО с высокой концентрацией конкурирующих щелочных ионов.

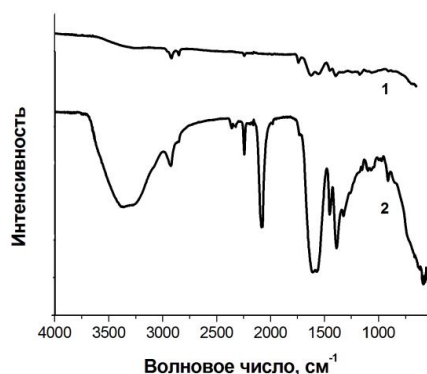


Рис. 3. ИК спектры исходных ПАН волокон (1) и композитных волокон с осажденным слоем К-Ni ФЦ (2)

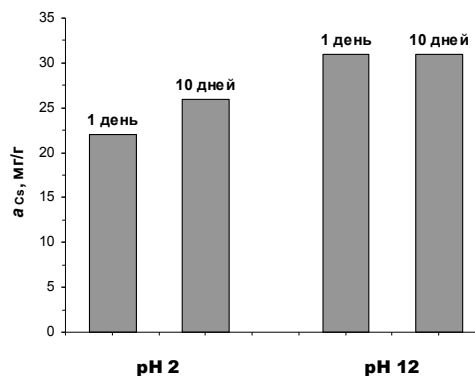
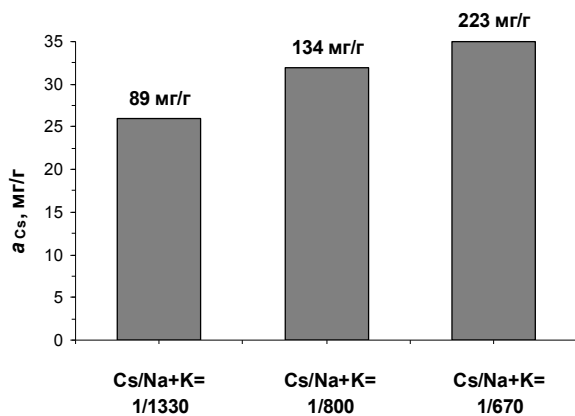
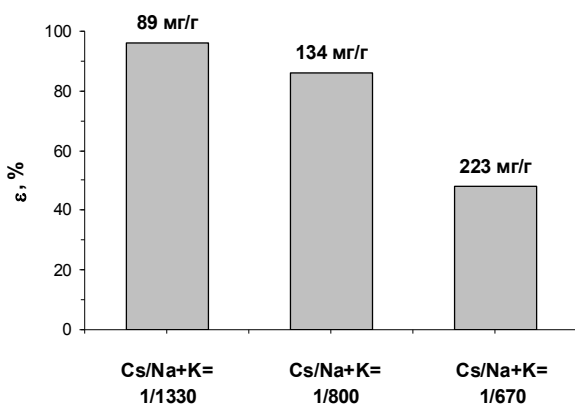


Рис. 4. Адсорбция цезия на синтезированные волокна из кислых и щелочных растворов после одно- и десятидневного экспериментов ($C_0=223$ мг/л, 23 °С, при периодическом встряхивании растворов)



a



б

Рис. 5. Адсорбція (а) і ефективність адсорбції (б) цезія на синтезовані композитні волокна із високосолевих розчинів на основі рапи ЛК

Для підтвердження цих висновків був проведений експеримент по сорбції радіонукліда ^{137}Cs на синтезовані композитні волокна. Активність вихідного розчину (15 мл) складала $1,35 \cdot 10^4$ Бк. Після адсорбції ^{137}Cs на синтезовані композитні волокна активність фільтрата знизилась до $2,75 \cdot 10^2$ Бк. Розраховані значення коефіцієнта розподілу ($K_d=14,4$ л/г) і ефективності сорбції ($\epsilon=98\%$) свідчать про високу ефективність використання синтезованих композитних волокон для адсорбції радіонукліда ^{137}Cs із високосолевих розчинів.

Висновки

Розглянуто перспективний метод синтезу нових композитних волокон шляхом *in situ* осаження шару ферроціаніда калію-нікелю на поверхню модифікованих поліакрилонітрильних волокон. Результати електронно-мікроскопічного та інфрачервоного досліджень підтверджують формування ферроціанідного шару на поверхні волокон.

Композитні волокна показали високу хімічну стабільність як в кислих, так і щелочних розчинах. Синтезовані волокна характеризуються високою селективністю по відношенню до іонів цезія в присутстві великого надлишку конкуруючих іонів натрію і калію.

Синтезовані волокна можуть бути рекомендовані для експрес-визначення радіоізотопів цезія в природних і промислових водах, а також для очищення низкоактивних ЖРО з високим вмістом конкуруючих іонів натрію і калію.

Список использованной литературы

1. Радіоекологічне вивчення водойм міської зони Києва / В. Г. Клепус, Ю. М. Ситник, О. Є. Каглян і др. // Наукові записки. Серія: біологія, спец. випуск: гідроекологія. — Тернопільський педуніверситет, 2001. — Т. 4, № 15. — С. 17—18.
2. Кузьменко М. І. Радіонукліди та їх екологічне значення у водоймах України / М. І. Кузьменко, Д. І. Гудков, І. В. Паньков // Наукові записки. Серія: біологія, спец. випуск: гідроекологія. — Тернопільський педуніверситет, 2001. — Т. 4, № 15. — С. 19—21.
3. Хімія ферроціанідів / И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер, Ю. Я. Харитонов и др. — М.: Наука, 1971. — 320 с.
4. 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 / F. Šebesta // J. Radioanal. Nucl. Chem. — 1997. — V. 220, № 1. — P. 77—88.
5. Ремез В. П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе. III. Концентрирование радиоцезия сорбентом АНФЕЖ / В. П. Ремез // Сорбц. хромат. процессы. — 2009. — Т. 9, № 6. — С. 783—788.
6. Remez V. P. The experience of using Anfezh sorbent for recovery of radioactive caesium from sea water / V. P. Remez, E. V. Zheltonozhko, Yu. A. Sapozhnikov // J. Radiation Protection Dosimetry. — 1998. — V. 75, No 1—4. — P. 77—78.
7. Исследование строения хелатных волокнистых ионитов методом ИК спектроскопии / В. И. Грачек, Г. Н. Лысенко, З. И. Акулич и др. // ЖОХ. — 2009. — V. 79, № 3. — С. 360—365.
8. Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric / Y. Bondar, S. Kuzenko, D.-H. Han et al. // Nanoscale Res. Lett. — 2014. — V. 9, Art. No. 180. — 6 p.
9. Šebesta F. Phase II Report on the Evaluation of Polyacrylonitrile (PAN) as a Binding Polymer for Absorbents Used to Treat Liquid Radioactive Wastes / F. Šebesta, J. John, A. Motl // SAND96-1088. — 1996.

10. Evaluation of AMP-PAN composite for adsorption of Cs⁺ ions from aqueous solution using batch and fixed bed operations / A. Nilchi, R. Saberi, M. Moradi et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. — 2012. — V. 292, № 2. — P. 609—617.
11. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. — М. : Мир, 1991. — 536 с.
12. Особенности ионно-солевого состава воды Куяльницкого лимана / А. А. Эннан, Г. Н. Шихалеева, С. К. Бабинец и др. // Вісник ОНУ. Хімія. — 2006. — Т. 11, № 1—2. — С. 67—74.

Получено 21.11.2014