

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723

СОРБЦИЯ U(VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКИ
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ВОЛОКНАМИ *Luffa cylindrica*

© 2020 г. А. Н. Туранов^{a,*}, В. К. Карандашев^{b,c}, Г. А. Емельченко^a, Ш. Су (S. Su)^d,
К. Лью (Q. Liu)^d, Д. Ванг (J. Wang)^d

^a Российская академия наук, Институт физики твердого тела, Черноголовка, Россия

^b Российская академия наук, Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов,
Черноголовка, Россия

^c Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

^d Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology, Ministry of Education, Harbin Engineering University,
Harbin, P.R. China (Харбинский инженерный университет, Харбин, 150001, КНР)

* e-mail: turanov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.06.2019 г.

После доработки 13.12.2019 г.

Принята к публикации 16.12.2019 г.

Волокна *Luffa cylindrica*, модифицированные лимонной кислотой, исследованы как новый биосорбент для извлечения урана(VI) из водных растворов. Изучено влияние pH водного раствора, времени контакта фаз и температуры на эффективность извлечения U(VI) в фазу сорбента. Кинетические зависимости в процессе сорбции урана(VI) описываются уравнением псевдо-второго порядка реакции. Изотерма адсорбции U(VI) описывается уравнением Ленгмюра, максимальная сорбционная емкость сорбента по урану составляет 204.3 мг/г. Показана возможность повторного использования сорбента в нескольких циклах сорбция – десорбция.

Ключевые слова: адсорбция, уран(VI), *Luffa cylindrica*, химическая модификация

DOI: 10.31857/S0044453720070298

Сорбционные методы широко используются для извлечения урана(VI) из водных растворов [1]. В качестве адсорбентов исследованы полимерные смолы, мезапористые силикагели, углеродные материалы с функциональными группами различной природы, получаемые путем химической модификации поверхности сорбента [2–17]. Однако широкое применение таких материалов ограничено их достаточно высокой стоимостью. В последнее время возрос интерес к использованию недорогих растительных материалов, таких как побочные продукты сельского хозяйства и деревообрабатывающей промышленности, в качестве адсорбентов для удаления ионов металлов из промышленных сточных вод [18]. Биосорбенты обладают рядом достоинств, таких как дешевизна, доступность, биоразлагаемость в окружающей среде. Они содержат гидроксильные, фенольные, карбонильные, карбоксильные и другие функциональные группы, которые могут участвовать в комплексообразовании с ионами металлов в процессе адсорбции. Однако, адсорбционная емкость таких материалов достаточно низкая. Для ее повышения проводят химическую модификацию исходных материалов различными

реагентами [19]. Поскольку карбоксильные функциональные группы обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам тяжелых металлов, введение –С(О)ОН-групп в матрицу целлюлозных материалов повышает их сорбционную способность. Доступным реагентом для проведения такой модификации является лимонная кислота (ЛК). При нагревании ЛК образуется реакционно-способный ангидрид, который реагирует с гидроксильными группами полисахаридных фрагментов сорбента [20]. Увеличение числа карбоксильных групп на поверхности биосорбента приводит к увеличению его сорбционной способности по отношению к ионам тяжелых металлов и катионных красителей [21, 22].

Показано, что перспективным биосорбентом является губка из плодов *Luffa cylindrica* (LC) [23]. Она представляет собой лигноцеллюлозный материал и ее волокна содержат 60% целлюлозы, 30% гемицеллюлозы и 10% лигнина [24, 25]. Структура этих волокон представляет собой микрочеточную архитектуру с непрерывными полыми микроканалами (макропоры диаметром 10–20 мкм), которые образуют сосудистые пучки и

дают многомодальную иерархическую систему пор [26].

Возможность использования LC в качестве биосорбента для удаления тяжелых металлов и красителей из водных растворов показана в [25, 27–29]. Для повышения сорбционной способности LC по отношению к U(VI) исследована возможность химической модификации LC этилендиаминтетрауксусной кислотой, полиакриловой кислотой и полиэтиленгликолем [30–34]. Актуальной задачей является развитие других более доступных методов модификации поверхности LC.

Цель настоящей работы – получение нового дешевого биосорбента из волокон *Luffa cylindrica* путем термохимической модификации лимонной кислотой и исследование сорбционных свойств этого материала по отношению к урану(VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы губки *Luffa cylindrica* были получены из Handan, China. Используемые в работе реактивы – лимонная кислота, NaOH, HNO₃, UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O и Pb(NO₃)₂ соответствовали марке “х.ч.” или “ч.д.а.”. Для приготовления растворов и для промывки сорбента использовали бидистиллированную воду.

Получение биосорбента. Исходную губку *Luffa cylindrical* (LC) сушили при 50°C в течение 12 ч, измельчали и фракцию 20–40 меш использовали для модификации. Модификацию исходного материала лимонной кислотой проводили согласно методике [35]. Волокна LC обрабатывали 0.1 М водным раствором NaOH при комнатной температуре и промывали водой до нейтральной реакции. Полученный материал перемешивали с 0.6 М водным раствором ЛК в течение 1 ч при комнатной температуре, отделяли от водной фазы фильтрацией и сушили при 50°C в течение 12 ч. Термохимическую этерификацию проводили при 120°C в течение 3 ч. После охлаждения сорбент промывали горячей водой для удаления избытка ЛК (до отсутствия помутнения фильтра при добавлении 0.1 М раствора Pb(NO₃)₂). Затем полученный продукт перемешивали с 0.1 М раствором NaOH при комнатной температуре в течение 2 ч и промывали водой до нейтральной реакции. После этого сорбент (LC-C) высушивали при 50°C до постоянного веса.

Морфологические характеристики исходного материала и полученного биосорбента LC-C исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием прибора INC250, Japan Electronic. Удельную поверхность сорбентов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Quantachrome QuadraSorb SI. Образцы для измерения

ИК-спектров готовили в таблетках из KBr. ИК-спектры образцов записывали в области 500–4000 см⁻¹ на Фурье-спектрофотометре AVATAR 360 FT-IR.

Распределение урана(VI) в сорбционных системах изучали в статических условиях при соотношении объема водного раствора и массы сорбента V/m в диапазоне 100–1000 мл/г. Исходный раствор U(VI) с концентрацией 1000 мг/л готовили растворением UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O в воде. Рабочие растворы U(VI) с концентрацией 1–600 мг/л готовили разбавлением исходного раствора. Требуемые значения pH водной фазы устанавливали добавлением растворов NaOH или HNO₃. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью вращения 60 об./мин в течение 3 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления равновесия в системе. Концентрацию урана(VI) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Electron, США). Концентрацию U(VI) в фазе сорбента, q_e (мг/г), определяли по уравнению материально баланса

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m, \quad (1)$$

где C_0 и C_e (мг/л) – исходная и равновесная концентрация U(VI) в водной фазе, V (мл) – объем водной фазы и m (г) – масса сорбента. Коэффициент распределения U(VI) (K_d , мл/г) рассчитывали как

$$K_d = [(C_0 - C_e)C_e^{-1}]V/m. \quad (2)$$

Погрешность определения K_d не превышала 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристики сорбента

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что поверхность образцов LC и LC-C является шероховатой и состоит из нитевидных волокон, которые обеспечивают ей высокую прочность и гибкость. Удельная поверхность исходного материала LC составляет 409 м²/г и снижается до 6.74 м²/г для LC-C. Подобное снижение величины удельной поверхности, наблюдавшееся при модификации других растительных материалов лимонной кислотой, было объяснено заполнением части пор продуктами термохимической реакции [22].

Инфракрасные спектры образцов LC и LC-C представлены на рис. 1. Интенсивные полосы около 3400 и 1051 см⁻¹ свидетельствовали о наличии гидроксильных групп в полисахаридной фракции LC. Полосы вблизи 2914 и 2853 см⁻¹ обу-

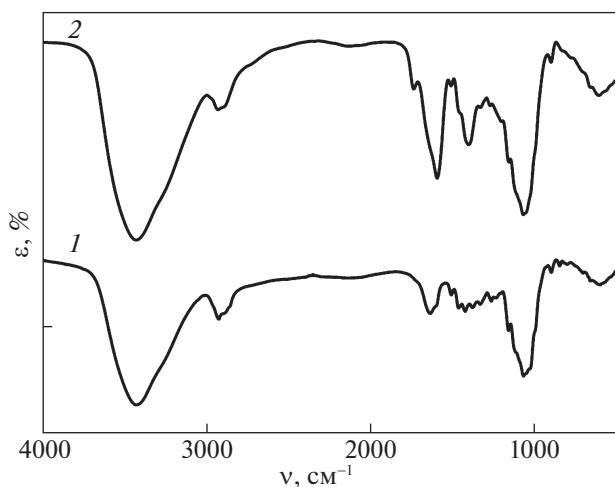


Рис. 1. ИК-спектры образцов LC (1) и LC-C (2).

словлены валентными колебаниями групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$. Пики при 1736 и 1595 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$, что указывает на привитые карбоксильные группы в структуре LC-C.

Адсорбция ионов урана(VI) на LC-C

Рассмотрение зависимости сорбции U(VI) от времени контакта фаз (рис. 2) показало, что извлечение U(VI) в фазу сорбента быстро возрастает в течение первых 20 мин, а затем постепенно приближается к равновесию в течение 3 ч. Время, в течение которого исходная концентрация U(VI) снижается в 2 раза ($t_{1/2}$) составляет 7 мин. Приблизительно 90% максимальной сорбционной емкости сорбента достигается в течение 60 мин.

Для описания кинетических зависимостей в процессе адсорбции U(VI) использовали уравнения (3) и (4) [6]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (4)$$

для псевдопервого и псевдovторого порядка реакции, где k_1 и k_2 – константы скорости, q_e и q_t (мг/г) – концентрация U(VI) в фазе сорбента при равновесии и во время t (мин), соответственно. Линейный характер отмечен только для зависимости t/q_t от t , что соответствует псевдovторому порядку реакции и характерно для процессов хемосорбции [35]. Значения k_2 и q_e составляют $0.00377 \pm 0.0002 \text{ г}/(\text{мг мин})$ и $q_e = 34.05 \pm 0.4 \text{ мг/г}$, соответственно. Вычисленное значение q_e хорошо согласуется с экспериментальным значением q_e (32.5 мг/г).

Рассмотрение влияния кислотности водной фазы на адсорбцию U(VI) сорбентом LC-C пока-

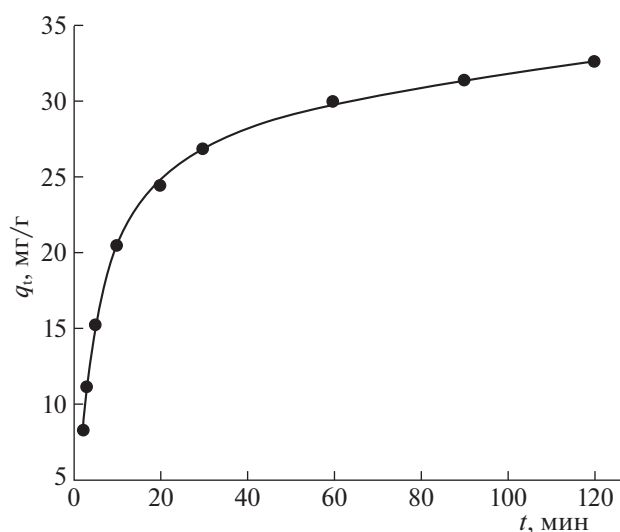


Рис. 2. Влияние времени контакта фаз на адсорбцию U(VI) сорбентом LC-C. pH 5.0; $V/m = 1000 \text{ мл/г}$; исходная концентрация U(VI) 47.6 мг/л .

зало, что адсорбция U(VI) возрастает с ростом pH (рис. 3). Такой же характер зависимости q_e –pH наблюдался при адсорбции U(VI) другими сорбентами, содержащими функциональные группы кислотного характера [6, 7]. Подавление кислотной диссоциации таких групп с увеличением кислотности водной фазы препятствует их взаимодействию с катионами UO_2^{2+} . Замедление роста адсорбции U(VI) при увеличении pH выше 4 (рис. 3) может быть связано с образованием частично гидролизованых форм U(VI) в водной фазе [36] и снижением содержания свободных карбоксильных групп в фазе сорбента по мере насыщения его ионами металла.

Распределение ионов U(VI) между водным раствором и сорбентом изучено при постоянной температуре в интервале исходной концентрации U(VI) от 1 до 600 мг/л при постоянном pH (рис. 4). Для описания изотермы адсорбции U(VI) использовали уравнение Фрейндлиха

$$q_e = K_F C_e^{-1/n}$$

(где K_F и n – константы) и уравнение Ленгмюра

$$q_e = K_L q_m C_e (1 + b_L C_e)^{-1}, \quad (5)$$

где q_m (мг/г) – максимальная концентрация U(VI) в фазе сорбента и K_L – константа равновесия. Из данных рис. 4 видно, что модель Ленгмюра описывает экспериментальные данные гораздо лучше ($R^2 = 0.9976$), чем модель Фрейндлиха ($R^2 = 0.9399$). Это соответствует сорбции ионов металла в виде монослоя на энергетически однородной поверхности сорбента. Значения K_L и q_m , определенные графически после линеаризации

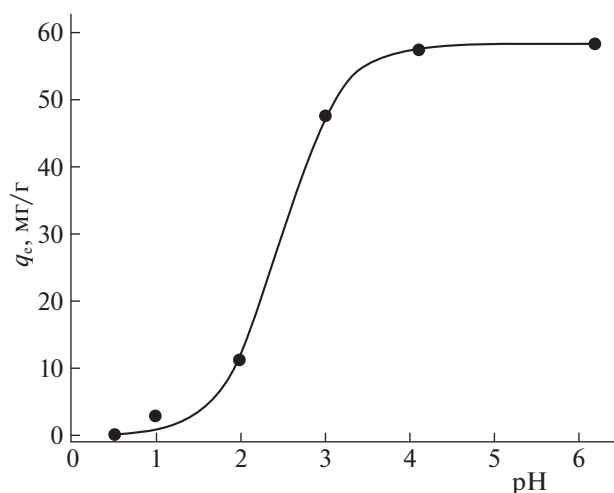


Рис. 3. Влияние pH на адсорбцию U(VI) сорбентом LC-C, $V/m = 1000$ мл/г; исходная концентрация U(VI) 71.4 мг/л; время контакта фаз 3 ч.

уравнения (5) в координатах $C_e/q_e - C_e$, составляют 0.0117 ± 0.0035 л/мг и 204.32 ± 7.91 мг/г, соответственно. Адсорбционная емкость LC, определенная в таких же условиях составляет 75.81 мг/г [33], т.е. модификация LC лимонной кислотой приводит к существенному повышению сорбционной емкости сорбента LC-C по U(VI).

Проведена оценка влияния посторонних ионов – компонентов реальных природных вод – на эффективность адсорбции U(VI) сорбентом LC-C. Отмечено, что при сорбции микроколичеств U(VI) (1 мг/л) из модельного раствора морской воды, содержащего NaCl (22 г/л), $MgCl_2$ (9.7 г/л), $CaCl_2$ (1.0 г/л), KCl (0.7 г/л), $NaHCO_3$ (0.2 г/л) и H_3BO_3 (0.02 г/л), степень извлечения U(VI) составляет 83%, тогда как в отсутствие посторонних ионов в фазу сорбента переходит 94.7% U(VI).

Рассмотрение влияния температуры на адсорбцию U(VI) сорбентом LC-C показало, что эффективность адсорбции U(VI) возрастает с ростом температуры (рис. 5), т.е. процесс адсорбции

Таблица 1. Термодинамические параметры адсорбции U(VI) из водных растворов на LC-C

T, K	$-\Delta G^\circ,$ кДж/моль	$\Delta H^\circ,$ кДж/моль	$\Delta S^\circ,$ Дж/(моль К)
294	18.98	34.10	180.5
298	19.73		
303	20.61		
313	22.44		
318	23.43		
323	24.31		

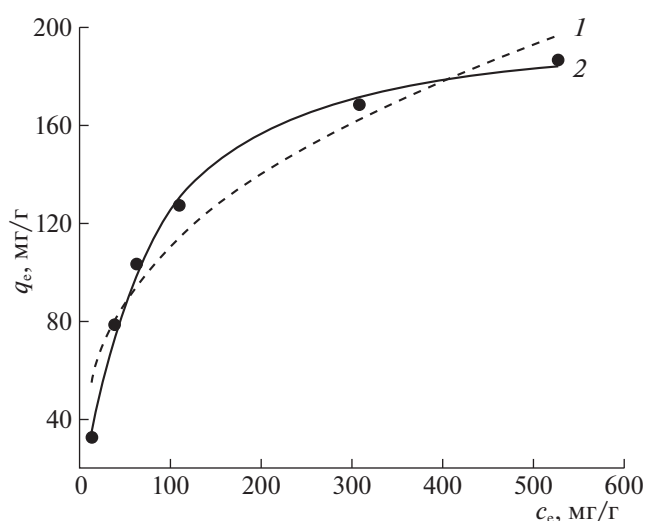


Рис. 4. Распределение U(VI) между равновесной водной фазой и сорбентом LC-C. $V/m = 1000$ мл/г; pH 6.0; температура 21°C. Описание уравнениями Фрейндлиха (1) и Ленгмюра (2); точки – эксперимент.

является эндотермическим. Изменение стандартной дифференциальной молярной энергии сорбции Гиббса (ΔG° , кДж/моль), стандартные молярные изменения энтальпии (ΔH° , кДж/моль) и энтропии (ΔS° , Дж/(моль К)) при переходе U(VI) из водного раствора в фазу сорбента были вычислены с использованием уравнений

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d, \quad (6)$$

$$\ln K_d = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/(RT), \quad (7)$$

где T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, и приведены в табл. 1. Положительное значение ΔH° отражает эндотермическую природу адсорбции U(VI) на LC-C и характерно для процесса сорбции U(VI) на других сорбентах, содержащих карбоксильные функциональные группы [37, 38]. Отрицательное значение ΔG° свидетельствует о смещении равновесия в сторону перехода ионов U(VI) из водного раствора в фазу сорбента. Положительное значение ΔS° означает нерегулярное увеличение хаотичности на границе раздела сорбент – водный раствор в процессе адсорбции U(VI).

Экспериментально установлено, что практически полная (>99%) десорбция U(VI) из фазы сорбента достигается с помощью 0.25 М раствора HNO_3 . Для повторного использования сорбента его промывали водой после десорбции и высушивали. Результаты по испытанию сорбента LC-C в шести циклах сорбция–десорбция показали, что его сорбционная способность снижается лишь незначительно (табл. 2). В условиях этих испыта-

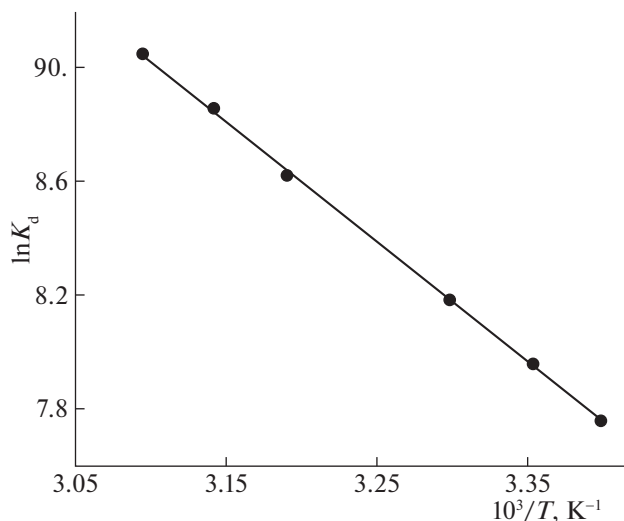


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов распределения U(VI) при его сорбции на LC-C. pH = 6.0; $V/m = 500$ мл/г; исходная концентрация U(VI) 2.38 мг/л; время контакта фаз 3 ч.

ний на каждой стадии достигается 10-кратное концентрирование U(VI).

Представленные данные показали, что биосорбент на основе волокон *Luffa cylindrica*, модифицированных лимонной кислотой, обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к урану(VI) и может использоваться для его извлечения из водных растворов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2019 г. ИФТТ РАН и ИПТМ РАН при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 г. (№ К2-2016-070).

Таблица 2. Адсорбция U(VI) из водных растворов на LC-C (A) и его десорбция раствором 0.25 М HNO₃ (D)

Стадия	A, %	D, %
1	94.7	99.9
2	95.2	99.9
3	94.9	99.8
4	94.3	99.8
5	93.9	99.9
6	93.7	99.7

Примечание. Для A: pH 6.0, $V/m = 500$ мл/г, исходная концентрация U(VI) 2.38 мг/л, время контакта фаз 3 ч; для D: $V/m = 50$ мл/г, время контакта фаз 3 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Johnson B.E., Santschi P.H., Shane Addleman R. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2011. V. 69. P. 205.
- Johnson B.E., Santschi P.H., Chuang C.-Y., Ootosaka S. // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. P. 11251.
- Saghatchi H., Ansari R., Mousavi H.Z. // Nucl. Eng. Technol. 2018. V. 50. P. 1112.
- Zhang W., Ye G., Chen J. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 1210.
- Chen X.T., He L.F., Liu R.Z. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 56658.
- Walcarius A., Mercier L. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 4478.
- Deb A.K.S., Ilaiyaraja P., Ponraju D., Venkatraman B. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. V. 291. P. 877.
- Carboni M., Abney C.W., Liu C.B., Lin W.B. // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 2396.
- Zhao Y., Li J., Zhang S., Wang X. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 32710.
- Budnyak T.M., Strizhak A.V., Gladysz-Plaska A. et al. // J. Hazard. Mater. 2016. V. 314. P. 326.
- Wang H., Ma L., Cao K. et al. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 229. P. 321.
- Gorka J., Mayer R.T., Baggetto L. et al. // J. Mater. Chem. A 2013. V. 1. P. 3016.
- Zhao Y., Li J., Zhang S. et al. // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 18952.
- Hadjittofi L., Pashalidis I. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 304. P. 897.
- Tian K., Wu J.L., Wang J.L. // Radiochim. Acta. 2018. V. 106. P. 719.
- Liatsou I., Michail G., Demetriou M., Pashalidis I. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. V. 311. P. 871.
- Bykov G.L., Ershov B.G. // Radiochemistry. 2009. V. 51. P. 292.
- Bailey S.E., Olin T.J., Brica R.M., Adrin D.D. // Water Res. 1999. V. 33. P. 2469.
- Wing R.E. // Ind. Crop. Prod. 1996. V. 5. P. 301.
- Marshal W.E., Wartelle L.H., Boler D.E. et al. // Biore-sour. Technol. 1999. V. 69. P. 263.
- Wartelle L.H., Marshal W.E. // Adv. Environ. Res. 2000. V. 4. P. 1.
- Zhu B., Fan T., Zhang D. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 153. P. 300.
- Obob I.O., Aluyor E.O. // Afr. J. Agric. Res. 2009. V. 4. P. 684.
- Mazali I.O., Alves O.L. // An. Acad. Bras. Cienc. 2005. V. 77. P. 25.
- Siqueira G., Bras J., Dufresne A. // Bioresources. 2010. V. 5. P. 727.
- Altinişik A., Gür E., Seki Y. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 179. P. 658.
- Hassan L.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. P. 2495.
- Demir H., Top A., Balköse D., Ülkü S. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 153. P. 389.
- Tang X., Zhang Q., Liu Z. et al. // J. Mol. Liq. 2014. V. 199. P. 401.

30. *Gupta V.K., Agarwal S., Singh P., Pathania D.* // Carbohyd. Polym. 2013. V. 98. P. 1214.
31. *Liu C., Yan C., Luo W. et al.* // Mater. Lett. 2015. V. 157. P. 303.
32. *Su S., Li Q., Liu J. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 44156.
33. *Su S., Liu Q., Liu J. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 530. P. 538.
34. *Su S., Chen R., Liu Q. et al.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 345. P. 526.
35. *Vaughan T., Seo C.W., Marshal W.E.* // Bioresour. Technol. 2001. V. 78. P. 133.
36. *Choppin G.R.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. V. 273. P. 695.
37. *Song Q., Ma L., Liu, J. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 386. P. 291.
38. *Cai H., Lin X., Qin Y., Luo X.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. V. 311. P. 695.