

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.58+661.876.6

2D УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ УРАНА

© 2021 г. А. П. Карманов^{1, *}, А. П. Возняковский², Л. С. Кочева³, Н. Г. Рачкова¹, В. А. Демин⁴,
Н. И. Богданович^{5, **}

¹Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

²Федеральное унитарное государственное предприятие “Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева”, ул. Гапсальская, 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия

³Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

⁴Сыктывкарский лесной институт, ул. Ленина, 39, Сыктывкар, 167982 Россия

⁵Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 Россия

*e-mail: apk0948@yandex.ru

**e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Поступила в редакцию 04.03.2021 г.

После доработки 23.04.2021 г.

Принята к публикации 23.04.2021 г.

Изучены явления сорбции–десорбции U238 на образцах 2D углеродных наноматериалов, синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) как из природных, так и технических лигнинов. Для исследования графеновых наноматериалов и лигнинов использованы методы электронной микроскопии, пиролитической хромато-масс-спектрометрии, ИК-фурье-спектроскопии, рентгеновской дифракции, Рамановской спектроскопии и метод низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. На основании структурно-химических исследований, результатов изучения поверхностно-пористой структуры образцов и корреляционного анализа впервые установлены основные закономерности процессов адсорбции из водных сред с низкой концентрацией урана. Полученные результаты свидетельствуют о высоком инновационном потенциале 2D углеродных наноматериалов, синтезированных методом СВС.

DOI: 10.31857/S0044185621050119

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в земной коре встречаются горные породы, в которых рассеяны небольшие, но достаточно заметные количества различных радионуклидов, в частности, урана. Минеральное сырье, которое используется в различных процессах технологической переработки, также может содержать естественные долгоживущие радионуклиды на уровнях, существенно превышающих нормальный фоновый уровень. Значительную дозовую нагрузку на окружающую среду и человека оказывают объекты ядерной энергетики, а также переработки и использования фосфоритов, титан-урановых и других редкометаллических руд.

Результаты научных исследований свидетельствуют, что воздействие ионизирующей радиации даже в малых дозах оказывают негативное влияние на организм человека. Присутствие урана приводят к повреждению лимфатических узлов, легких, печени, поджелудочной железы и, как следствие, к онкологическим заболеваниям. В

большинстве природных вод диапазон концентраций растворенного урана составляет 10^{-1} – 10 мкг/л, но для вод, связанных с месторождениями урановых руд, концентрации урана могут превышать 10^4 мкг/л [1]. Допустимая концентрация U по рекомендации ВОЗ не должна превышать 30 мкг/л [2]. Антропогенные процессы, связанные с осадением–растворением и миграцией радионуклидов, постепенно приводят к загрязнению и подземных, и поверхностных вод. Затем радиоактивные элементы могут включаться в пищевые цепи за счет миграции с водой по пути “почва–растение–животное–человек” [3]. Радиоактивное загрязнение воды весьма опасно даже при очень малых концентрациях радионуклидов [4]. В связи с этим поиск путей эффективной очистки природных вод на стадии водоподготовки от радиоактивного загрязнения остается актуальной задачей. Однако в данной постановке решение этой задачи требует серьезных усилий и огромных материальных затрат, особенно с учетом то-

го, что речь идет об извлечении микроколичеств радионуклидов. На наш взгляд более реалистичным и достижимым является другой подход, связанный с использованием современных методов эфферентной терапии. В основе эфферентной терапии лежат лечебные мероприятия, направленные на прекращение действия токсинов и их элиминацию из организма путем перорального использования энтеросорбентов. Применительно к радионуклидам наиболее эффективными являются сорбционные технологии, пригодные для дезактивации водных сред непосредственно в желудочно-кишечном тракте животных и человека. К числу требований, предъявляемых к энтеросорбентам, следует отнести, в первую очередь, способность к эффективному и прочному связыванию радиоактивных элементов, причем именно в средах с относительно низкой концентрации радионуклидов. При таком подходе не требуются дорогие синтетические адсорбенты с первосортными сорбционными характеристиками, которые зачастую способны попутно поглощать полезные вещества, например, ферменты, микрофлору и пр. Помимо способности к прочному связыванию адсорбата в данном случае требуется их быстрое выведение из организма, отсутствие побочных действий и устойчивость к пищеварительным ферментам желудочно-кишечного тракта. Всем этим требованиям отвечают широко распространенные в природе растительные биополимеры – лигнины, а также нанокуглеродные материалы нового типа, которые можно получить из лигнинов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Таким образом, важной задачей на данном этапе исследований следует считать оценку сорбционных свойств в отношении радионуклидов лигнинов и нанокуглеродных материалов, синтезированных на их основе методом СВС.

Целью настоящей работы являлось сравнительное изучение сорбции радиоактивного элемента урана (U238) лигнинами (природными и техническими) и 2D нанокуглеродами, полученными карбонизацией выбранных лигнинов в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение лигнинных образцов сорбентов. Древесный лигнин (образец L-1) выделяли из березовой древесины *Betula verrucosa* по методу Пеппера [5]. Образец L-2 – лигнин Пеппера, выделенный из стеблей растения *Vaccinium vitis-idaea* (брусника). Образец L-3 – технический гидролизный лигнин, отход гидролизно-дрожжевого производства. Образец L-4 – технический сульфатный лигнин, отход целлюлозно-бумажного производства.

Получение образцов углеродных наноматериалов (УНМ) методом СВС. Нанокуглеродные препараты серии СL получали карбонизацией образцов L-1–L-4. Синтез проводили [6, 7] с использованием лабораторного реактора, представляющего собой кварцевый сосуд (емкостью 1 л) с нагревательным элементом в нижней части, обеспечивающим первоначальный нагрев зоны реакции до необходимой для инициирования процесса температуры. Контроль температуры в зоне реакции осуществлялся с помощью термопары. Предварительно размолотое сырье и выбранный прекурсор в весовом соотношении 1 : 1 механически перемешивали в установке типа “пьяная бочка” и затем переносили в предварительно продутый током сухого аргона реактор. О начале и окончании реакции судили по началу и окончанию выделения газообразных продуктов реакции. Продолжительность процесса – 5–8 мин.

Сорбционные характеристики образцов лигнинов и УНМ определяли в статических условиях при комнатной температуре, для чего их навески (~1 г) приводили в контакт с растворами нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$ с концентрациями 1.02×10^{-6} г/мл и рН 6.0. Уран в нитрате был представлен природной смесью изотопов. Гидромодуль 1 : 20. Время экспозиции 24 ч. После контакта исследуемые сорбенты отделяли от жидкой фазы фильтрованием. В фильтрате определяли активности радионуклидов, по убыли которых рассчитывали степень сорбции S (%) урана из водных растворов. Способность образцов удерживать сорбированные радионуклиды оценивали методом последовательных вытяжек. Для этого определяли степень десорбции D (%) в дистиллированной воде (D_{H_2O}), 1 М растворе ацетата аммония ($D_{CH_3COONH_4}$) и 1 М соляной кислоты (D_{HCl}). Количество прочно сорбированного радионуклида S_F (%) определяли исходя из данных по суммарной десорбции элементов. Уран определяли люминесцентным методом [8]. Интенсивность свечения перлов измеряли на люминесцентном фотометре ЛЮФ-57. Чувствительность метода 2.0×10^{-8} г/г.

Количественный анализ образцов на содержание С, N и H проводили методом газовой хроматографии (Анализатор элементный EA1110 (CHNS-O), (Италия, CE Instruments)).

Пиролиз образцов лигнинов проводили с помощью газового хромато-масс спектрометра GCMS-QP2010 Plus с пиролизером EGA/PY-3030D (Frontier lab, Japan) плавным нагревом от 100 до 900°C со скоростью 50°C/мин.

Сканирующая электронная микроскопия. Микрофотографии образцов получали на приборе TESCAN Mira-3M с EDX приставкой Oxford instruments X-max (метод СЭМ).

Рентгеновская дифрактометрия. Для исследования фазового состава синтезированных образцов сняты дифрактограммы на приборе XRD-7000 (СиХа-излучение, 0.154051 имп.) (Shimadzu, Japan).

Рамановская спектроскопия. Спектры получали на приборе Horiba Yobin Yvon LabRam HR 800, лазер 532 нм, дифракционная решетка 1800 штрихов/мм, микрораман (микроскоп, увеличение 20х).

Для определения удельной площади поверхности и исследования пористой структуры образцов использовали автоматизированную систему ASAP 2020MP (Micromeritics, США), предназначенную для измерения характеристик адсорбции объемным методом с использованием различных газов. Изучение образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К). Погрешность измерений – не более 0.15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из данных табл. 1, среди лигнинов наиболее высокой адсорбционной способностью в отношении урана обладают образцы лигнина L-3 и L-4. Для этих биополимеров величина адсорбции A достигает значений 94.6 и 88.6% соответственно. Наименьшей адсорбционной способностью характеризуется препарат L-1, для которого величина A едва достигает значения 30%, причем лишь половина этого (50.4%) урана сорбируется необратимо. Для образца L-3 также существенная часть радионуклида – до 40% – связана с лигнином достаточно слабо и способна десорбироваться. Напротив, для образца L-4 показатели десорбции D минимальны, поэтому в конечном итоге он оказался наиболее эффективным среди исследованных препаратов лигнина с показателем необратимой адсорбции A_F , достигающим практически 90%.

После проведения СВС-процесса ситуация существенно меняется. Синтезированный из L-1 образец CL-1 проявил очень хорошую сорбционную способность, и его показатель A увеличился практически в 3 раза. Достаточно сильно изменились и показатели десорбции, в частности, показатель D_{H_2O} уменьшился в 50 раз. Это свидетельствует в данном случае о значительном увеличении прочности связи урана с адсорбирующим материалом. В конечном итоге, 85.9% урана адсорбируется очень прочно и не вымывается ни водой, ни раствором уксуснокислого аммония, ни раствором 1 М соляной кислоты. Образцы CL-2 и CL-3 тоже показывают более высокие адсорбционные характеристики, чем исходные образцы лигнинов. Лишь для одного образца CL-4 можно констатировать ухудшение адсорбционных характеристик, в частности, для наиболее важного

Таблица 1. Количественные характеристики адсорбции (A , %) и десорбции (D , %) урана для исходных образцов лигнинов и синтезированных из них образцов УНМ

Образцы	A	D_{H_2O}	$D_{CH_3COONH_4}$	D_{HCl}	A_F
Лигнины					
L-1	30.1	24.9	6.5	18.2	50.4
L-2	88.6	1.6	1.0	26.2	71.2
L-3	94.6	20.0	1.0	39.0	40.0
L-4	86.2	1.6	0.73	8.1	89.6
Образцы УНМ					
CL-1	87.0	0.46	5.7	8.0	85.9
CL-2	85.1	4.12	0.6	6.75	88.5
CL-3	97.7	0.2	1.8	45.6	52.4
CL-4	88.4	0.93	2.5	40.4	56.2

показателя A_F наблюдается ухудшение адсорбции на 30%.

Как показывают результаты практического использования различных адсорбентов, сорбционная способность может быть обусловлена как пористо-поверхностными свойствами сорбентов, например, величиной удельной площади поверхности (УПП), так и химической структурой материалов, влияющей на хемосорбционные явления. Полезная информация о пористой структуре адсорбентов может быть получена путем анализа изотерм адсорбции. На рис. 1 для примера приведены изотермы адсорбции азота для образцов адсорбентов L-1 и CL-1. В соответствии с теоретическими воззрениями и современной классификацией [9], обе представленные изотермы относятся к типу IV (а). Подобные изотермы S-образной формы принято связывать с механизмом полимолекулярной адсорбции, когда взаимодействие адсорбент-адсорбат преобладают над взаимодействиями других типов. Характерными особенностями изотермы IV типа являются наличие петли гистерезиса, которая обусловлена процессами капиллярной конденсации в мезопорах, а также наличие максимума адсорбции в области высоких значений P/P_0 .

Как видно из рис. 1, изотермы адсорбции-десорбции N_2 образца CL-1 и исходного полимера L-1 заметно отличаются друг от друга. В случае образца L-1 процесс адсорбции начинается достаточно плавно, и кривая сорбции постепенно приближается к плато, которое наблюдается при $P/P_0 > 0.4$. Изотермы такого рода типичны для адсорбентов с небольшой внешней поверхностью с достаточно широким распределением размеров пор в микропористом диапазоне. Максимум поглощения адсорбата при высоких значениях P/P_0 (в данном случае при 0.99) и весьма крутые прак-

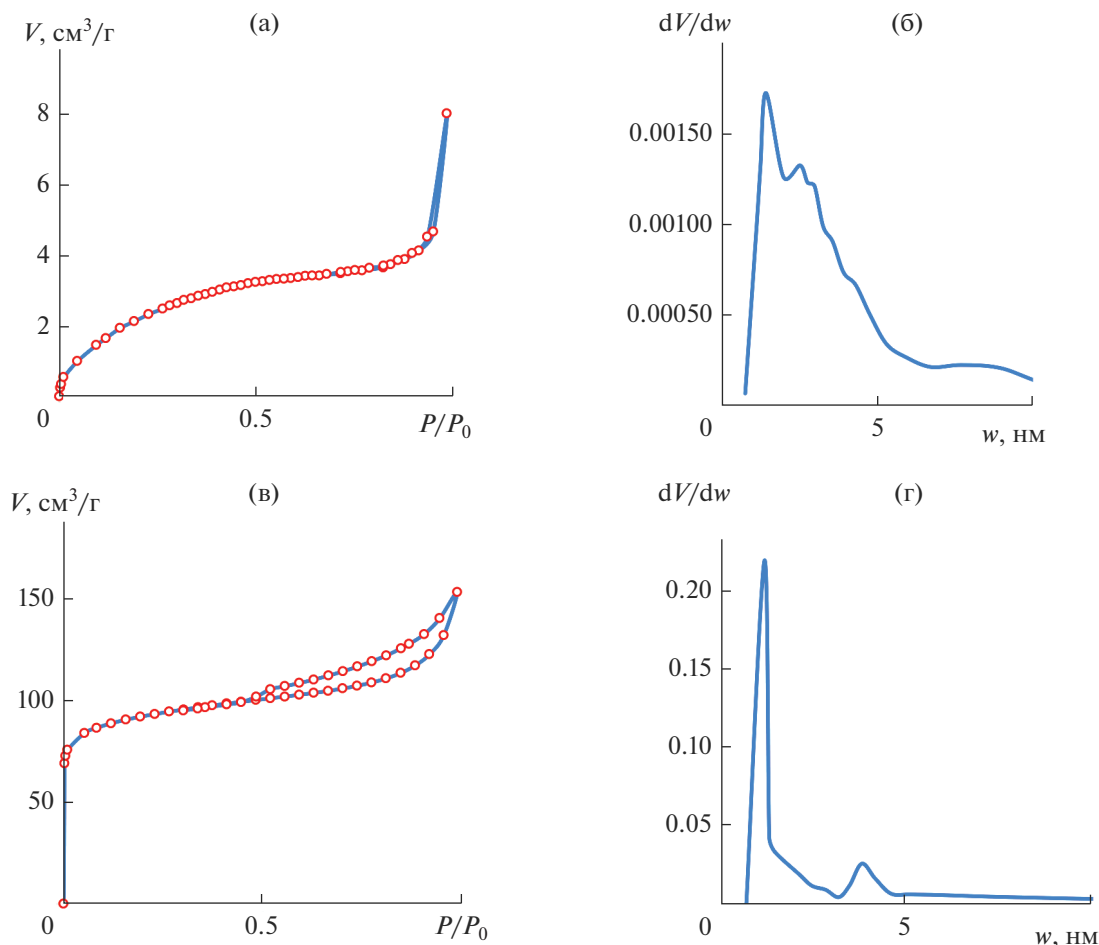


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота для образцов L-1 (а) и CL-1 (в); распределение пор по размерам для L-1 (б) и CL-1(г).

тически вертикальные ветви петли гистерезиса указывают на то, что ее следует отнести к типу H1. Отмеченные особенности формы изотермы для L-1, как и для остальных образцов лигнинов, согласуются с представлениями о том, что природные лигнины в изолированном виде представляют собой матрицу, построенную из глобулярных частиц по иерархическому принципу. Макромолекулы лигнина представляют собой клубки радиусом 1.5–3 нм, из которых формируются глобулы субмикронного и микронных размеров (рис. 2а). Межглобулярное пространство, в котором происходят сорбционные процессы, состоит из микропор (шириной до 2 нм) и мезопор (2–6 нм) (рис. 1б).

Для изотермы адсорбции-десорбции N_2 образца CL-1 можно отметить следующие особенности:

- быстрое заполнение микропор при весьма низких относительных давлениях, соответственно точка В (рис. 1в), так называемое “колени”, наблюдается при минимальных значениях $P/P_0 = 0.07$.

- значительная адсорбция при низком относительном давлении обычно указывает на микропористость адсорбента.

- в отличие от L-1, в данном случае наблюдается петля гистерезиса типа H4.

- окончание монослойно-многослойной адсорбции при относительном давлении, близком к единице ($P/P_0 = 0.99$).

Эти особенности изотермы адсорбции азота и характер зависимости $dV/w = f(w)$ (рис. 1г) показывают, что наноклеродные образцы CL-1–CL-4 обладают, в основном, микропористой структурой, образованной шелевидными супермикропорами с шириной порядка 1 нм (по Horvath-Kawazoe); мезопоры представлены в меньшей степени. Явно выраженные различия изотерм (рис. 1а и 1в) для образцов L-1 и CL-1 обусловлены особенностями их поверхностно-пористой структуры; аналогичная картина наблюдается при сравнении результатов для других пар образцов: L-2 и CL-2, L-3 и CL-3, L-4 и CL-4. Отметим, что лигнинные адсорбенты состоят из глобулярных частиц (рис. 2а). С другой стороны, их карбонизированные образ-

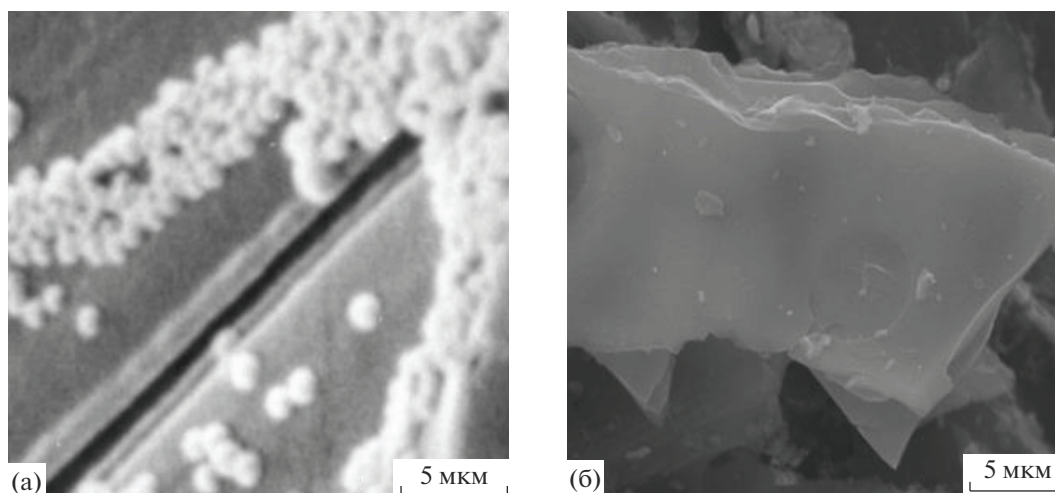


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образцов L-1 (а) и CL-1 (б).

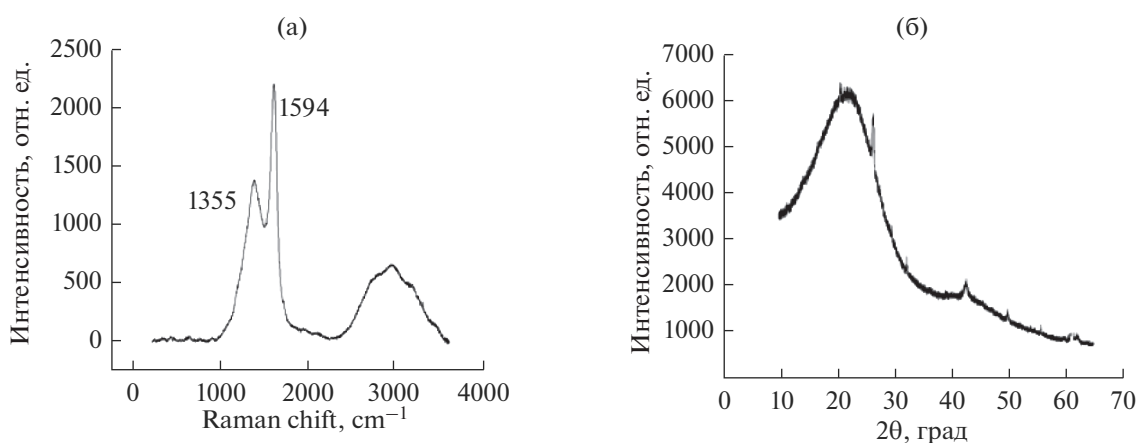


Рис. 3. Рамановский спектр (а) и дифрактограмма (б) CL-3.

цы сформированы из криволинейно-плоскостных (чешуйчатых) частиц, характерных для 2D наноуглеродов графенового типа. Отнесение полученных карбонизированных продуктов к 2D наноуглеродам подтверждается результатами исследования CL-1 и других УНМ методами электронной микроскопии (рис. 2б), Рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии (рис. 3а и 3б).

Аналогичный вывод был сделан ранее при исследовании наноуглеродных материалов, синтезированных методом СВС из биомассы борщевика Сосновского [10]. Возникает вопрос, существует ли какая-либо заметная взаимосвязь между показателями поверхностно-пористой структуры и показателями сорбции урана.

Согласно полученным результатам, максимальные характеристики с точки зрения величины УПП имеют препараты CL-1 и CL-2. Величи-

ны их удельной площади поверхности, рассчитанная по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (SSA-БЭТ), составили $288 \text{ м}^2/\text{г}$ и 283 соответственно (табл. 2). Общая удельная поверхность образцов формируется, в том числе и за счет мезо- и микропор, поэтому закономерно, что эти препараты превосходит другие образцы и по суммарному объему пор V_{Σ} -БЭТ, и по объему мезо- и микропор. Как следует из табл. 1, эти же препараты CL-1 и CL-2 характеризуются и более высокими значениями прочной адсорбции A_F . Анализ корреляционных зависимостей (табл. 3) свидетельствует о том, что, действительно, повышение удельной площади поверхности карбонизированных образцов оказывает положительное влияние на адсорбцию урана.

Так, коэффициент линейной корреляции R для пары показателей SSA-BET – A_F равен 0.75, для пары: V_{Σ} -BET – A_F равен 0.92. Напротив, для

Таблица 2. Характеристика поверхностных свойств исходных образцов лигнинов и синтезированных из них образцов УНМ

Параметр*	L-1	L-2	L-3	L-4	CL-1	CL-2	CL-3	CL-4
УПП-БЭТ ¹ , м ² /г	9.3	9.9	28.4	28.2	288	283	131	261
V _Σ - БЭТ ² , см ³ /г	0.012	0.014	0.06	0.166	0.236	0.194	0.101	0.141
V _Σ -V _{мезо} ³ , см ³ /г	0.012	0.013	0.03	0.105	0.109	0.050	0.035	0.007
V _{микро} ⁴ , см ³ /г	0.015	0.0021	—	0.0064	0.132	0.119	0.058	0.123
Ширина микропор ⁵ , нм	1.81	1.87	1.44	1.78	1.12	2.74	1.11	1.13
Ширина пор БЭТ, нм	5.3	5.7	—	23.6	3.3	2.7	—	2.2

Примечание. ¹ Удельная площадь поверхности (УПП) по Брунауэру–Эммету–Теллеру (БЭТ), ² суммарный объем пор по БЭТ, ³ объем мезопор по V_NDec, Broekhoff de Boer, ⁴ объем микропор по Dubinin–Radushk, ⁵ ширина микропор по Horvath–Kawazoe.

образцов лигнинов взаимосвязь между поверхностно-пористыми характеристиками и сорбцией урана не прослеживается, о чем свидетельствует значение коэффициента линейной корреляции R для пары показателей SSA-BET – A_F , равное 0.10. В связи с этим есть смысл рассмотреть вопрос о влиянии химического фактора на процессы сорбции урана на природных лигнинах. В табл. 4 представлены экспериментальные данные, характеризующие химическую структуру лигнинов. Судя по результатам определения углерода и ОСН₃-групп, можно предположить, что образцы L-1 и L-2 относятся к гваяцил-сирингильному (GS) типу лигнинов, тогда как образцы L-3 и L-4 могут представлять собой лигнины гваяцильного (G) типа.

Реакционная способность лигнинов во многом определяется композиционным составом, а именно соотношением G, S и H-структурных

Таблица 3. Коэффициенты линейной корреляции R и среднеквадратичная погрешность s для соотношений $y = a + bx$, связывающих адсорбционную способность A , A_F , D и различные характеристики адсорбентов

Соотношение	a	b	R	s
Лигнины				
ОН _{фен} – A	–83.7	62.8	0.94	12.5
СООН – A	–55.5	45.5	0.95	11.5
СООН – D_{HCl}	–11.8	12.1	0.58	13.0
СООН – A_F	66.9	1.4	0.04	27.0
ОН _{фен} – A_F	36.5	10.5	0.21	26.4
УПП-БЭТ – A_F	58.7	0.22	0.10	26.9
Образцы УНМ				
УПП-БЭТ – A_F	24.2	0.19	0.75	15.4
V _Σ - БЭТ – A_F	21.0	296.1	0.92	9.2
V _{micro} – A_F	31.0	367.6	0.65	17.8

единиц, поскольку от этого зависит количество активных функциональных групп. На рис. 4 представлены хроматограммы лигнинов на примере L-3 и L-4, полученные методом пиролизической хроматомасс-спектрометрии. В продуктах пиролизической деструкции лигнинов идентифицировано более 60 индивидуальных низкомолекулярных соединений.

В результате количественного анализа низкомолекулярных фенольных компонентов продуктов пиролиза было установлено, что образцы L-3 и L-4 состоят в основном из мономерных единиц G-типа. Следствием этого является сравнительно невысокое содержание метоксильных – 12.6–14.5% и, напротив, высокое содержание углерода – до 63.9%, а также карбоксильных групп (табл. 4). Образец L-1 относится к GS-типу лигнинов, поскольку в нем доминируют сирингильные единицы (табл. 4). Как показывают исследования, макромолекулы лигнинов содержат, кроме СООН– и ОСН₃-групп, также достаточно большое количество алифатических и фенольных групп (табл. 4), что согласуется с результатами анализа ИК-спектров.

В ИК-спектрах всех лигнинов, включая образец L-1 (рис. 5а), наблюдается широкая полоса в области 3470–3100 см^{–1}, относящаяся к валентным колебаниям гидроксильных, в том числе алифатических и фенольных групп, включенных в водородные связи. Полоса поглощения в области 2900–2800 см^{–1} относится к валентным колебаниям СН₂- и СН-групп. Пик поглощения при 1728 см^{–1} указывает на наличие карбоксильных групп и обусловлена валентными колебаниями С=О-группы. Деформационные плоскостные колебания групп δ(ОН) и δ(СН) проявляются в области 1360–1280 см^{–1}. В спектре лигнина L-1 наблюдаются также три полосы при 835, 870 и 916 см^{–1}, связанные с внеплоскостными колебаниями С–Н связей в ароматическом кольце G- и S-структурных звеньев.

Таблица 4. Химическая характеристика образцов лигнина, %

Образец	Элементный состав				Функциональные группы			Композиционный состав		
	C	H	N	O	ОН _{ph}	COOH	OCH ₃	G	S	H
L-1	58.6 ± 2.1	6.4 ± 0.6	0.07 ± 0.01	34.9	1.9	2.0	19.3	24.6	74.6	0.8
L-2	60.8 ± 2.1	6.7 ± 0.6	0.38 ± 0.08	32.1	2.5	3.0	19.7	—	—	—
L-3	63.9	5.7	0.13	30.3	2.9	3.5	14.5	87.0	4.3	8.7
L-4	63.0 ± 2.0	5.9 ± 0.6	0.1 ± 0.02	31.0	2.8	2.9	12.6	78.2	14.5	7.3

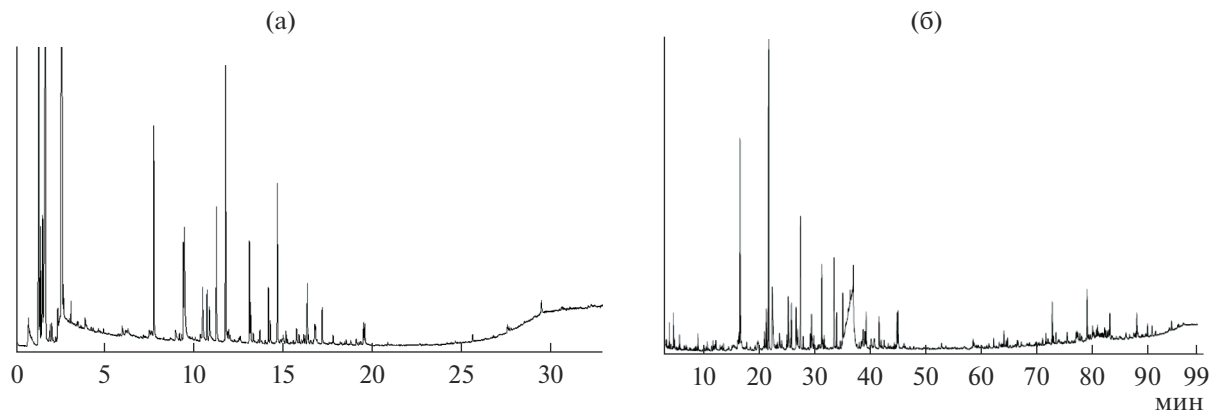
Общий вид ИК-спектров образца L-1 до и после сорбции урана весьма схож. Однако детальный анализ позволяет выделить заметно различающиеся участки спектров, что может быть связано с адсорбцией урана функциональными группами лигнина. В частности, полоса ОН-групп при 3470 см⁻¹ смещается в длинноволновую область, при этом пик, связанный с валентными колебаниями СН₂- и СН-групп, остается на месте. Несколько смещается и уменьшается интенсивность полосы, связанной с карбоксильными группами (1728–1726 см⁻¹). Следует также отметить заметные различия спектров в области 800–950 см⁻¹, что указывает на участие ароматических единиц в сорбционных процессах.

Безусловно, однозначно определить природу взаимодействия урана и лигнинных адсорбентов на основании спектральных данных весьма затруднительно. Прежде всего, это обусловлено с многообразием форм, в которых может находиться уран в водных средах. Как известно [11, 12], в нейтральных средах уран находится в наиболее устойчивой шестивалентной форме, когда доминируют ионы уранила UO₂²⁺, а также его гидротропированные формы: UO₂(ОН)⁺, (UO₂)₃(ОН)₅⁺, (UO₂)₄(ОН)₇⁺, (UO₂)₃(ОН)₄²⁺. Кроме того, возможно образование коллоидных частиц UO₂(UO₃)_n(ОН)₂.

Анализ доступной нам литературы не выявил работ, посвященных выявлению механизмов сорбции урана на лигнинах.

Из общих соображений можно предположить, что при наличии функциональных групп слабокислотного характера, как в нашем случае — ОН_{фен} и COOH-групп, возможно образование комплексных соединений с участием ионов радионуклидов. В принципе, не исключается также формирование в матрице лигнина коллоидных структур, однако, судя по результатам сравнительного анализа ИК-спектров лигнинов до и после адсорбции урана (рис. 5), это маловероятно. По литературным данным [11–14], среди наиболее вероятных механизмов связывания ионов уранила с биополимерами указываются: ионный обмен с участием карбоксильных и гидроксильных групп, комплексообразование с участием групп —ОН и —СО, а также образование водородных связей.

Полученные нами экспериментальные результаты позволяют утверждать, что карбоксильные и фенольные группы, действительно, играют существенную роль в адсорбции урана, что следует из результатов соотнесения сорбционных показателей с количеством этих групп в образцах исследуемых лигнинов. Коэффициенты линейной корреляции R для соотношений $y = a + bx$, связывающих адсорбционную способность A с ОН_{фен} и

**Рис. 4.** Хроматограммы образцов (пиролитическая хроматомакс-спектрометрия) L-3 (а) и L-4 (б).

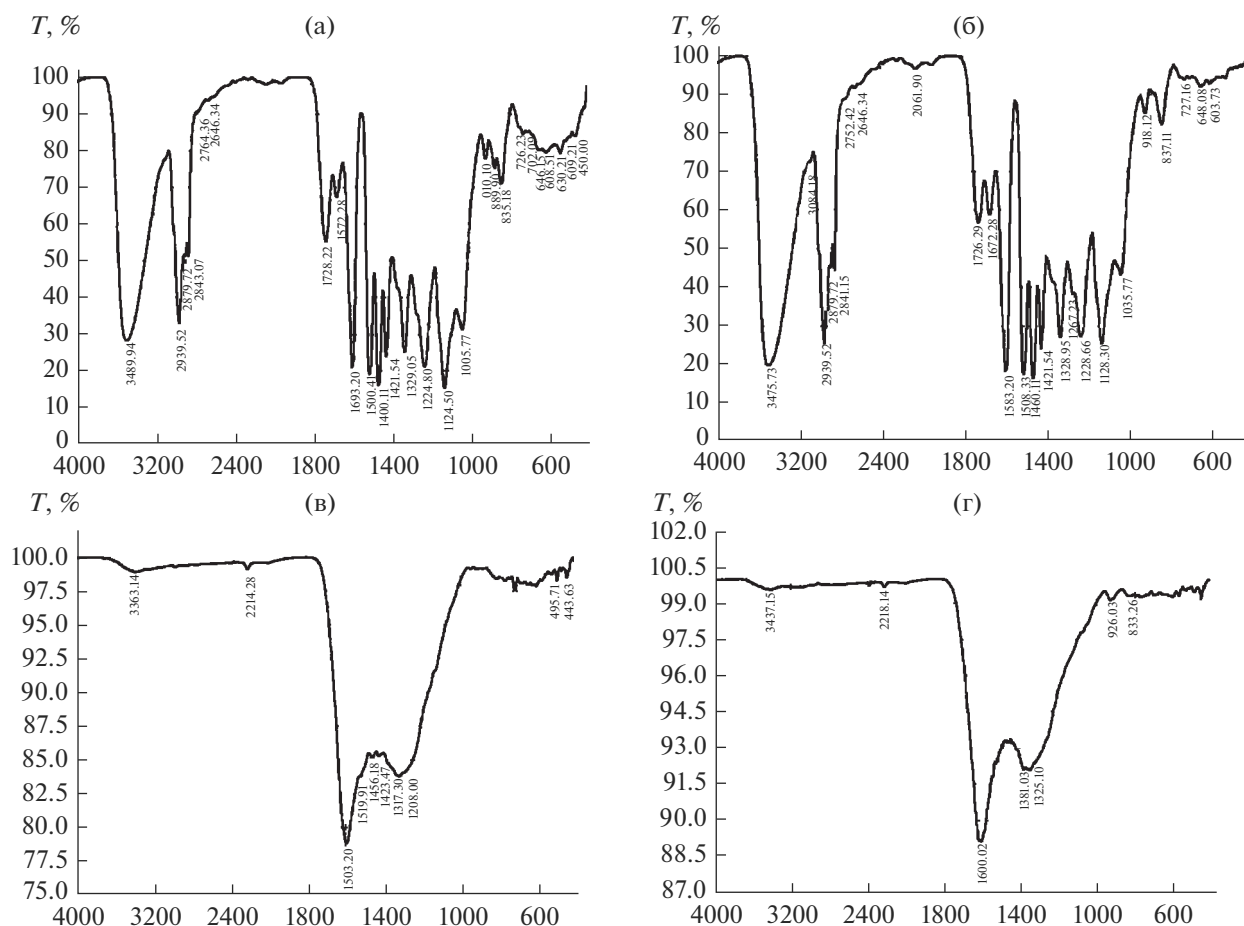


Рис. 5. ИК-спектры образца L-1 до (а) и после сорбции урана (б) и образца CL-1 до (в) и после сорбции урана (г).

COOH, составляют величины 0.94 и 0.95 соответственно (табл. 3). В принципе, с таким выводом согласуются результаты исследования влияния pH на показатель сорбции урана А. По этим оцен-

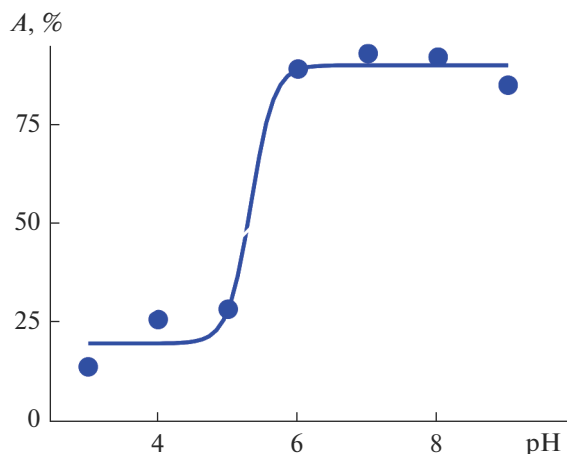


Рис. 6. Влияние pH среды на показатель адсорбции урана А для образца L-3.

кам (рис. 6) показатель адсорбции урана на лигнинах зависит от pH водных сред, причем наилучшие результаты наблюдаются при значениях pH 6–8, что согласуется с результатами работы [13]. При относительно высокой кислотности “работают” карбоксильные группы (рК для COOH-групп в лигнинах равен 4.5), в околонейтральных средах подключаются фенольные группы с величиной рК = 5.5 и рК ≥ 8. Таким образом, следует признать, что сорбционные процессы с участием лигнинов обусловлены образованием водородных связей, а также формированием комплексов с различными по химической форме соединениями урана, что и обеспечивает достаточно полное его извлечение из водных сред. При контакте с водным раствором HCl сетка H-связей распадается и происходит десорбция и вымывание радионуклида из лигнинов (табл. 1).

Как отмечено выше, показатель УПП-БЭТ для полученных углеродных наноматериалов в 10–30 раз больше, чем для лигнинов. Это указывает на то, что главную роль в процессах сорбции–десорбции урана наноглинодами должна играть

поверхность. На рис. 5 представлены ИК-спектры образца CL-1 до и после адсорбции урана. Признаками наличия урана можно считать небольшую полосу при 925 см^{-1} , поскольку связи уран–кислород должны давать сигналы в области $920\text{--}950\text{ см}^{-1}$, а также смещение слабой полосы валентных колебаний ОН-групп от 3383 см^{-1} к значению 3437 см^{-1} .

Кроме того, можно обратить внимание на смещение максимума полосы при 1593 см^{-1} к значению 1600 см^{-1} с одновременным ее уширением. Скорее всего, данные, полученные и методом ИК-спектроскопии и методом низкотемпературной адсорбции азота, вряд ли позволят установить точный механизм адсорбции урана на поверхности синтезированных нами графеновых наноматериалов, однако достигнутые результаты свидетельствуют о большом потенциале использования их в качестве адсорбентов для извлечения ультрамикроколичеств урана из водных сред.

Следует отметить, что синтезируемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза УНМ характеризуются весьма сложной структурной организацией. С физической точки зрения СВС представляет собой процесс перемещения волны сильной экзотермической реакции в смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в тонком слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Типичными характеристиками процесса СВС являются: скорость распространения фронта пламени – $0.1\text{--}20\text{ см/с}$; максимальная температура горения – $2300\text{--}3800\text{ К}$; скорость нагрева вещества в волне – $10^3\text{--}10^6\text{ град/с}$. По видимому, процесс СВС, протекающий в условиях сильной неравновесности, представляет собой пример динамической самоорганизации в химической системе, сопровождающейся спонтанным структурированием продуктов реакции. Формирующаяся в ходе процесса структурная упорядоченность продукта реакции принципиально отличается от обычного кристаллического порядка, который возникает в условиях, близких к равновесным. Установлено [10], что получаемые нами графеновые наноструктуры состоят из нескольких – до 10 слоев графена, причем число слоев – величина переменная и зависит от конкретных условий синтеза. По номенклатуре А. Bianco [15] синтезируемые углеродные наноматериалы могут быть отнесены к малослойному графену. Не исключено, что новая форма графена окажется не менее перспективной и востребованной в современных условиях, в том числе для использования в биотехнологии и биомедицине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведено исследование явления сорбции–десорбции U238 на образцах новых 2D углеродных наноматериалов, синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как из природных, так и технических лигнинов. Показано, что одним из наиболее вероятных механизмов связывания ионов уранила с лигнинами являются механизмы хемосорбции, в том числе ионный обмен с участием карбоксильных и гидроксильных групп, а также образование водородных связей. Результаты исследований свидетельствуют о высокой сорбционной способности наноуглеродных сорбентов в отношении урана, находящегося в микроколичествах ($\sim 1 \times 10^{-6}\text{ г/мл}$) в нейтральных водных средах. С помощью метода последовательных вытяжек установлено, что образцы УНМ, синтезированные из природных лигнинов, характеризуются весьма прочным удерживанием урана, подавляющее количество которого (85–88%) не десорбируется ни водой, ни водными растворами $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и HCl (1 М). На основании структурно-химических исследований, результатов изучения поверхностно-пористой структуры образцов и корреляционного анализа выявлены особенности процесса адсорбции урана из водных сред.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИБ Коми НЦ УрО РАН № ГР АААА-А18-118011190102-7 и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24129 мк и проекта РФФИ и Правительства Республики Коми № 20-45-110009 р_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bjorklund G., Semenova Y., Pivina L. et al. // Arch. Toxicol. 2020. V. 94. P. 1551. <https://doi.org/10.1007/s00204-020-02676-8>
2. Frisbie S.H., Mitchell E.J., Dustin H. et al. // Environmental health perspectives. 2012. V. 120. № 6. P. 775.
3. Brugge D., deLemos J.L., Oldmixon B. // Reviews on Environmental Health. 2005. V. 20. № 3. P. 177. <https://doi.org/10.1515/REVEN.2005.20.3.177>
4. Banning A., Benfer M. // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2017. V. 14. P. 927. <https://doi.org/10.3390/ijerph14080927>
5. Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. // Can. J. Chem. 1959. Vol. 37. № 8. P. 1241.
6. Voznyakovskii A.P., Savkin D.I., Kalinin A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. P. 3008. <https://doi.org/10.1134/S1070363216130132>
7. Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В. и др. // Журн. структурной химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 869. https://doi.org/10.26902/JSC_id55453

8. *Добролюбская Т.С.* Аналитическая химия урана / Под ред. А.П. Виноградова. М.: Наука, 1962. С. 143.
9. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // Pure and Applied Chemistry. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
10. *Возняковский А.П., Карманов А.П., Неверовская А.Ю. и др.* // Химия растительного сырья. 2020. № 4. С. 83.
11. *Rachkova N.G., Shuktomova I.I.* // Russian J. Applied Chemistry. 2010. V. 83. № 4. P. 620.
12. *Ghasemi Torkabad M., Keshtkar A.R., Safdari S.J.* // Separation Science and Technology. 2017. V. 52. № 6. P. 1095.
13. *Wang X.L., Li Y., Huang J. et al.* // J. Environmental Radioactivity. 2019. V. 197. P. 81.
14. *Naeem H., Bhatti H.N., Sadaf S., Iqbal M.* // Applied radiation and isotopes. 2017. V. 123. P. 94.
15. *Bianco A., Cheng H.M., Enoki T. et al.* // Carbon. 2013. V. 65. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038>