

Л.С. Пан, Д.А. Рожина

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦИАНИДА ЖЕЛЕЗА И БИОПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ

Актуальность разработки эффективных сорбционных материалов для извлечения радионуклидов из водных объектов, а также создание так называемых радиопротекторов (веществ различного происхождения, повышающих устойчивость организма к радиационным воздействиям) и декорпорантов (средств, ускоряющих выведение радионуклидов из организма) не вызывает сомнений. Хорошо известен и широко используется для этих целей антидот на радиоцезий под торговой маркой «Ферроцин», созданный на основе ферроцианида железа. Он применяется для ускоренного выведения радиоактивного цезия, инкорпорированного в организме, и для профилактики его накопления в организме при поступлении в желудочно-кишечный тракт с продуктами питания. Недостатками данного сорбента являются его механическая непрочность и медленная проницаемость изотопа цезия внутрь сорбента. Высокая слеживаемость ферроцина и низкая скорость извлечения цезия не позволяют использовать его в качестве сорбента для очистки воды в динамических условиях. Именно поэтому возникла необходимость создания сорбента на основе ферроцианида железа и морских водорослей. Выбор водорослей обусловлен тем, что они обладают высокой катионообменной емкостью за счет содержания альгиновых кислот и ее солей, что позволяет обеспечить эффективное включение соединений в матрикс водорослей и использовать их в качестве носителя для биосорбентов. Кроме того, они удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сорбентам для очистки воды и продуктов питания, а именно не содержат токсичных компонентов, имеют удобную форму использования и невысокую стоимость.

*В данной работе были получены сорбенты на основе ферроцианида (II) железа (III) – калия и морских водорослей *Cystoseira* и *Sargassum*. Было установлено, что полученные сорбенты обладают хорошей кинетикой сорбции. Равновесие в системе сорбент – рас-*

твор устанавливается в течение нескольких минут. Водоросли, модифицированные ферроцианидами, были проверены на возможность их использования для очистки молока, загрязненного цезием. Для этого изучали процесс сорбции цезия из молока в динамических условиях. Полная динамическая сорбционная емкость для водорослей, модифицированных ферроцианидом железа (III), при сорбции из молока, содержащего 1мМ Cs^+ , составила 22 мг Cs/г сорбента.

В ходе работы были получены сорбенты, обладающие высокой сорбционной емкостью по Cs^+ и хорошими кинетическими характеристиками, которые можно рекомендовать для очистки молока и питьевой воды.

Ключевые слова: *цезий, морские водоросли, ферроцианид железа, композиционные сорбенты, сорбция.*

L.S. Pan, D.A. Rozhina

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

STUDY OF PRODUCTION AND SORPTION PROPERTIES OF THE FERRUM FERROCYANIDE AND BIOPOLYMER BASED COMPOSITION SORBENT

It is important to develop effective sorption materials to extract radionuclides from water bodies as well as to make radioprotectors (substances that increase resistance to radioactivity) and decorporants (substances which accelerate radionuclide removal from the human organism). For this purpose there is an antidote to radiocesium, which is well known and widely used. It has the trademark "Ferrocyn" and is made on the basis of ferrum ferrocyanide. It is used for fast removal of radiocesium incorporated in the organism and to prevent its accumulation in the organism during nutrition. The disadvantages of this sorbent are its mechanical instability and slow cesium penetration into the sorbent. High deterioration in storage of ferrocyn and slow rate of cesium removal do not allow using it as a sorbent to purify water in dynamic conditions. Hence there is the need to produce a sorbent based on ferrum ferrocyanide and algae. The algae are chosen because of their high cation exchange ability, which is due high algin acids and salts content that allows effective inclusion of its compounds into the algae matrix and using them as a biosorbent medium. Besides, it meets requirements for water and food products treatment as it do not contain toxic components, have convenient form and low cost.

This work has resulted in producing sorbents on the basis of ferrum ferrocyanide – potassium and algae Cystoseira and Camca. It was found that the received sorbents possess good sorption kinetics. Balance in the system «sorbent – solution» is established within several minutes. Utility of algae modified by ferrocyanide for purification of cesium polluted milk has been tested. For this purpose the process of sorption of cesium from milk in dynamic conditions was studied. The full dynamic exchange capacity for the algae modified by iron ferrocyanid (III) by sorption from the milk containing 1mM Cs⁺ produced 22 mg Cs/g of sorbent.

During the work the sorbents possessing high sorption capacity on Cs⁺ and good kinetic characteristics have been produced which could be recommended for purifying milk and potable water.

Keywords: cesium, algae, ferrum ferrocyanide, sorption properties, sorption.

В настоящее время предлагаются различные варианты сорбентов на основе ферроцианидов переходных металлов для очистки жидкостей от радионуклидов цезия [1–3]. В качестве сферы их применения чаще указывается очистка жидких радиоактивных отходов предприятий атомной промышленности. Однако в литературе приводится относительно мало примеров сорбентов, применяемых для извлечения цезия из пищевых продуктов (молока, питьевой воды и т.д.) К таким сорбентам предъявляются особые требования. Сорбент для очистки пищевых продуктов не должен содержать токсичных компонентов и должен обеспечивать сохранение физико-химических и органолептических показателей очищенного продукта.

Разработаны волокнистые сорбенты на основе вискозы, пенополивинилформалия или клиноптилолита и ферроцианидов переходных металлов для очистки жидких сред, в частности молока, фруктовых соков, водопроводной воды, от радионуклидов цезия [4, 5]. Массовая доля ферроцианидов в сорбенте составляет примерно 5,5 %. Авторы отмечают хорошие кинетические характеристики сорбентов. Благодаря селективному извлечению ионов цезия из молока сорбент практически не изменяет его солевого состава. Однако наблюдается некоторое увеличение концентрации переходного металла в молоке после контакта с сорбентом, что связано с обменными процессами между компонентами молока и ферроцианидом, а также не исключен и частичный смыв ферроцианидной фазы.

Отравление радионуклидами цезия вызывает необходимость использования антидотов (лекарственных средств детоксикационного действия) [6]. На сегодняшний день среди антидотов цезия известны

следующие препараты: ферроцин, пектины, альгинаты, пентацин [7]. Среди них широко используется для этих целей антидот на радиоцезий под торговой маркой «Ферроцин», созданный на основе ферроцианида железа. Он применяется для ускоренного выведения радиоактивного цезия, инкорпорированного в организме, и для профилактики его накопления в организме при поступлении в желудочно-кишечный тракт с продуктами питания [8]. Недостатками данного сорбента являются механическая непрочность и медленная проницаемость изотопа цезия внутрь сорбента. Высокая слеживаемость ферроцина и низкая скорость извлечения цезия не позволяют использовать его в качестве сорбента для очистки воды в динамических условиях, поэтому возникла необходимость создания сорбента на основе ферроцианида железа и морских водорослей в качестве биополимерной основы.

Выбор водорослей обусловлен тем, что они обладают высокой катионообменной емкостью за счет содержания альгиновых кислот и ее солей [9,10], что позволяет обеспечить эффективное включение соединений в матрикс водорослей и использовать их в качестве носителя для биосорбентов. Кроме того, они удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сорбентам для очистки воды и продуктов питания, а именно отсутствие токсичных компонентов в материале, удобная форма использования, хорошие сорбционные свойства, высокая скорость поглощения, невысокая стоимость и доступность сырья.

Были получены сорбенты на основе ферроцианида (ФОЦ) железа и морских водорослей *Cystoseira* и *Samса*. Для этого высушенные и измельченные водоросли обрабатывались слабокислым раствором соляной кислоты, затем последовательно обрабатывались водными растворами хлорного железа и ферроцианида калия при постоянном перемешивании. С целью ускорения коагуляции осадка образцы некоторых сорбентов обрабатывали раствором желатина в щелочной среде. Для подавления пептизации полученного сорбента его промывали раствором кислоты. Получено четыре образца сорбента, составы которых приведены в табл. 1.

Из данных видно, что кроме K^+ в состав входят ионы H^+ . Это объясняется тем, что на конечной стадии сорбент обрабатывали раствором соляной кислоты.

Анализ полученных сорбентов на водоросли показал, что в составе сорбента содержание ферроцианидной фазы не превышает 18–19 %.

На образцах Cys –ФОЦ–Fe и чистых водорослях было проведено микрофотографирование (рис. 1).

Состав ферроцианидной фазы сорбентов

Сорбент	Состав ФОЦ-фазы	Массовая доля ФОЦ-фазы, %
Cys + ФОЦ-Fe	$H_{0,6}K_{0,2}Fe_{1,07}[Fe(CN)_6]^{-4}$	19
ФОЦ-Fe	$H_{0,6}K_{0,2}Fe_{1,07}[Fe(CN)_6]^{-4}$	–
C + ФОЦ-Fe	$H_{0,6}K_{0,2}Fe_{1,07}[Fe(CN)_6]^{-4}$	18
C + ФОЦ-Fe + Ж	$H_{0,5}K_{0,3}Fe_{1,07}[Fe(CN)_6]^{-4}$	18
ФОЦ-Fe + Ж	$H_{0,5}K_{0,3}Fe_{1,07}[Fe(CN)_6]^{-4}$	–

Примечание. Cys – Cystoseira; C – Самса; Ж – желатин, ФОЦ-Fe – ферроцианид железа в смешанных калий-водородных формах.

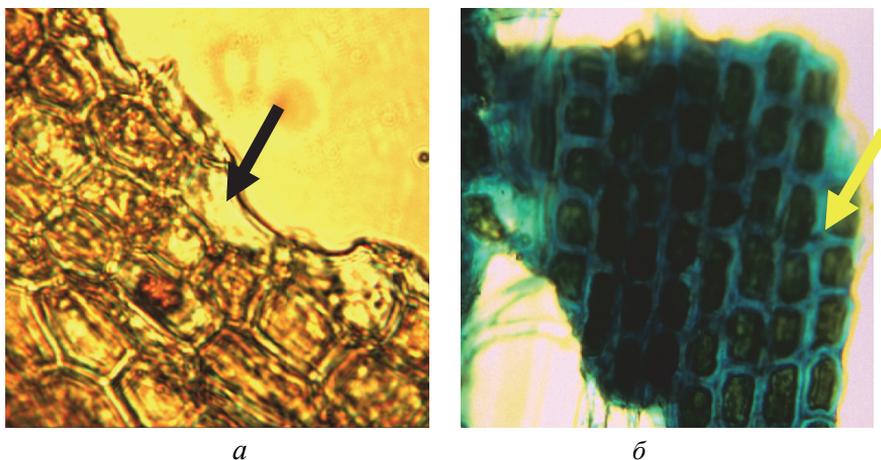


Рис. 1. Изображения в оптическом микроскопе фрагмента исходных водорослей (а) и водорослей, модифицированных ФОЦ-Fe (б)

На изображении в оптическом микроскопе исходных водорослей отчетливо видны клетки водорослей и практически прозрачное межклеточное вещество. При обработке водорослей ферроцианидом железа происходит включение ферроцианида в межклеточное вещество, клеточные стенки водорослей, которые приобретают синий цвет, характерный для ферроцианида железа.

Для полученных образцов сорбента изучены сорбционные свойства в динамических условиях. Значения полной динамической сорбционной емкости (ПДСЕ) ферроцианидной составляющей сорбента и максимальная емкость E в расчете на 1 г полученных сорбентов приведены в табл. 2.

При этом было установлено, что сорбция цезия идет по ионообменному механизму, при этом параллельно протекают два ионных об-

мена: $\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{Cs}^+$ и $\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Cs}^+$. После сорбции обнаружено выделение ионов H^+ и K^+ в раствор.

Таблица 2

Сорбционные характеристики синтезированных сорбентов

Сорбент	E (ммоль Cs / г сорбента)	ПДСЕ (ммоль Cs / ммоль $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)
Cys + ФОЦ-Fe	0,64	0,71
ФОЦ-Fe	0,51	0,57
C + ФОЦ-Fe	0,52	0,58
Cys	0,14	–
C	0,13	–

Для определения времени достижения равновесия в системе сорбент – раствор получены кинетические кривые сорбции цезия (рис. 2).

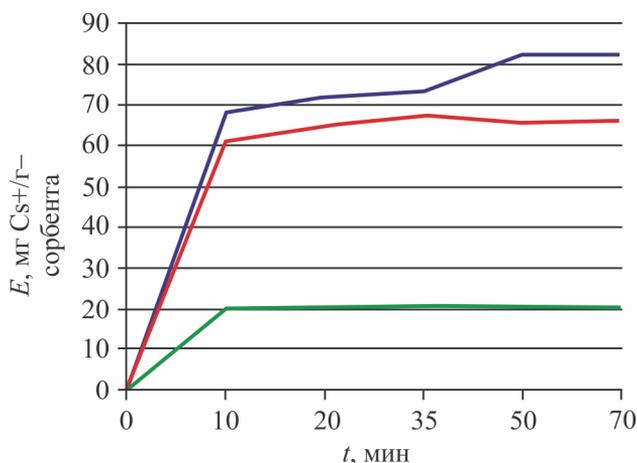


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции цезия:
— – Cys-ФОЦ-Fe; — – ФОЦ-Fe; — – Cys

Из полученных результатов видно, что скорость поглощения Cs на полученных образцах выше как по сравнению с чистым ферроцианидом, так и с чистыми водорослями. Время достижения равновесия около 10 мин. Высокая скорость поглощения цезия на сорбентах при низком содержании ферроцианидной фазы объясняется увеличением доступной поверхности для ионов цезия. Поскольку сорбция цезия происходит в основном на поверхности ферроцианида, увеличение поверхности активной фазы за счет распределения ферроцианида по поровому пространству макроводорослей существенно увеличивает скорость ионного обмена.

Поскольку в состав синтезированных сорбентов входят компоненты, которые в индивидуальном виде широко применяются как биологически активные добавки и препараты, прошедшие медицинское освидетельствование, представляет интерес провести биотестирование полученных образцов с целью оценки их биологической безопасности.

Построение кинетической кривой роста *E. coli* позволило определить максимальную удельную скорость роста μ_{\max} , которая достигается в экспоненциальной фазе роста бактериальной культуры. Линейный участок кривой роста, построенной в полулогарифмических координатах $\ln(D/D_0) - t$, соответствует экспоненциальной фазе роста, и тангенс угла наклона прямой равен μ_{\max} .

Как следует из рис. 3, μ_{\max} при росте *E. coli* на пептонном бульоне, приготовленном на водопроводной воде 1, составила $1,09 \text{ ч}^{-1}$, в то время как данная величина при росте на бульоне, приготовленном на очищенной от цезия воде с помощью сорбента, составила $1,12 \text{ ч}^{-1}$. Таким образом, в условиях проведенного эксперимента не было отмечено ингибирующего влияния сорбента на рост *E. coli*.

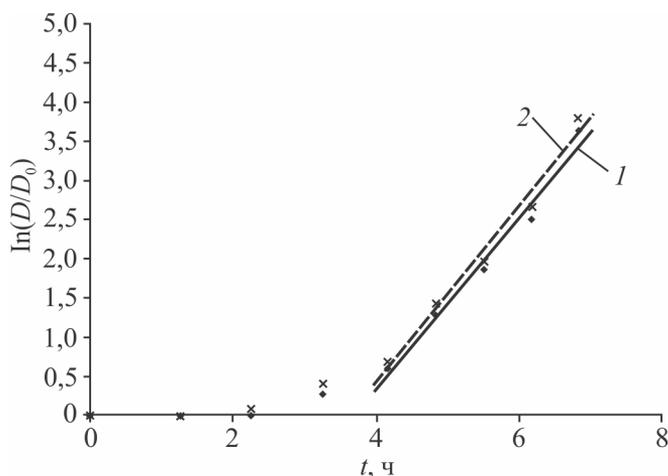


Рис. 3. Кривые роста культуры *E. coli*:

1 – среда на водопроводной воде, $y = 1,12x - 4,05$, $R^2 = 0,98$;

2 – среда на очищенной от цезия с помощью сорбента воде,
 $y = 1,09x - 4,03$, $R^2 = 0,98$

Поскольку полученные нами сорбенты не обладают токсичностью, можно изучить возможность их использования для очистки питьевой воды, молока и других продуктов от ионов цезия. Нами была рассмотрена сорбция цезия из молока.

Через колонку, заполненную сорбентом и чистыми водорослями *Cystoseira*, пропускали молоко, концентрация цезия в котором составляла 1 ммоль/л, со скоростью 2 см/мин. Молоко на выходе из колонки анализировали на содержание цезия. Для этого из каждой пробы отбирали по 25 мл молока и проводили их минерализацию.

Для осуществления минерализации в отобранную пробу (25 мл) добавляют 1 мл раствора азотной кислоты (1:1), перемешивают, помещают на электроплитку и проводят обугливание до прекращения выделения дыма. Затем чашу помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру 250 °С, температуру в электропечи повышают каждые 30 мин на 50 °С (до 450 °С). Продолжают минерализацию при этой температуре до получения серой золы. Чашу с золой вынимают, охлаждают до комнатной температуры и смачивают содержимое по каплям минимальным количеством раствора азотной кислоты. Выпаривают досуха на электроплитке. После этого чашу с пробой выдерживают при 300 °С в электропечи. Минерализацию считают законченной, когда зола станет белого или слегка окрашенного цвета. Затем пробу растворяют и количественно переносят в мерную колбу. Раствор анализируют на содержание цезия на атомно-абсорбционном спектрометре. На основании экспериментальных данных были получены выходные кривые сорбции цезия из молока на чистых водорослях и модифицированных ферроцианидом железа (рис. 4, *а*). Для сравнения приведены выходные кривые при сорбции цезия из водных растворов при аналогичных условиях (рис. 4, *б*).

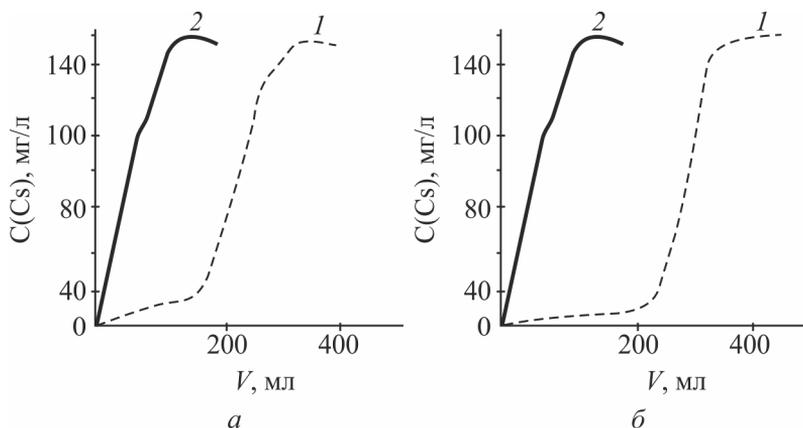


Рис. 4. Выходные кривые сорбции цезия из молока на Cys–ФОЦ–Fe и чистых водорослях (*а*) и из водного раствора водорослями и водорослями, обработанными ФОЦ–Fe (*б*):
1 – Cys–ФОЦ–Fe; 2 – Cys–водоросли

Сравнивая выходные кривые рис. 4, а, б, можно сделать вывод, что сорбционная емкость Cys–ФОЦ–Fe по цезию выше при сорбции из водного раствора, чем при сорбции из молока (в молоко предварительно вносился цезий). В большей степени это связано с тем, что молоко содержит конкурирующие с цезием ионы металлов, такие как K^+ – 1070 (мг/л), Na^+ – 367 (мг/л), а также Ca^{+2} и Mg^{+2} . Тем не менее Cys–ФОЦ–Fe характеризуется значительно более высокой сорбционной способностью по отношению к цезию в сравнении с необработанными водорослями.

Таким образом, полученные сорбционные материалы могут быть рекомендованы для использования в технологиях очистки водных объектов, например питьевой воды, соков, молока, от ионов цезия.

Список литературы

1. Shakir K., Sohsah M., Soliman M. Removal of cesium from aqueous solutions and radioactive waste simulants by coprecipitate flotation // Separation and purification technology. – 2007. – Vol. 54. – P. 373–381.
2. Nilchi A. Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN ion exchanger from aqueous solution // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 172. – P. 572–580.
3. Vrtoch L. Sorption of cesium from water solutions on potassium nickel hexacyanoferrate-modified *Agaricus bisporus* mushroom biomass // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2011. – Vol. 287, № 3. – P. 853–862.
4. Волокнистые сорбенты для очистки жидких сред от радионуклидов цезия / В.В. Стрелко, В.В. Яценко, В.К. Марданенко, В.Г. Мильгрант // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68. – Вып. 9. – С. 1456–1460.
5. Сорбент для очистки молока от радиоактивного цезия: пат. 2074768 Рос. Федерация / Т.Н. Артемова, А.И. Гривкова, Л.В. Мизина, Г.А. Донская, Л.Н. Опарина. № 92011554/26; заявл. 10.12.1992; опубли. 10.03.1997.
6. Vohony G.V. Effect of dietary fiber on digestion and absorption // Physiology of the gastrointestinal tract. – New York, 1999. – Vol. 2. – P. 1627–1648.
7. Кайшева Н.Ш. Анализ ассортимента рынка лекарственных средств детоксикационного действия // Мед. вестник Сев. Кавказа. – 2006. – Т. 3, № 3. – С. 55–58.
8. Донецкая Е.В. Берлинская лазурь как средство профилактики при хроническом поступлении Cs-137 и Sr-90 // Гигиена и санитария. – 1970. – Т. 12. – С. 47–93.
9. Тоичкин А.М., Фирсов Ю.К. Морфометрические характеристики бурой водоросли *Cystoseira barbata* как показатель качества прибрежных вод Черного моря // Экология моря. – 2008. – Вып. 76. – С. 54–60.
10. Davis A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae // Water research. – 2003. – Vol. 37. – P. 4311–4330.

References

1. Shakir K., Sohsah M., Soliman M. Removal of cesium from aqueous solutions and radioactive waste simulants by coprecipitate flotation. *Separation and Purification Technology*, 2007, vol. 54, pp. 373–381.
2. Nilchi A. Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN ion exchanger from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 172, pp. 572–580.
3. Vrtoch L. Sorption of cesium from water solutions on potassium nickel hexacyanoferrate-modified *Agaricus bisporus* mushroom biomass. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011, vol. 287, no 3, pp. 853–862.
4. Strelko V.V., Yatsenko V.V., Mardanenko V.K., Milgrant V.G. Voloknisty sorbent dlya ochistki zhidkikh sred ot radioaktivnogo tseziya [Fibrous sorbent to purify liquids from cesium radionuclide]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1995, vol. 68, iss. 9, pp. 1456–1460.
5. Artemova T.N., Grivkova A.I., Mizina L.V., Donskaya G.A., Oparina L.N. Sorbent dlya ochistki moloka ot radioaktivnogo tseziya [Sorbent for cleaning milk from radioactive cesium]. Pat. 2074768 RF. № 92011554/26; 10.12.1992, publ. 10.03.1997.
6. Vohony G.V. Effect of dietary fiber on digestion and absorption. *Physiology of the Gastrointestinal Tract*. New York, 1999, vol. 2, pp. 1627–1648.
7. Kaysheva N.S. Analiz assortimenta rynka lekarstvennykh sredstv detak-sikatsionnogo deystviya [Analysis of the range of medicines market detoxifying action]. *Meditinskiy vestnik Severnogo Kavkaza*, 2006, vol. 3, no. 3, pp. 55–58.
8. Donetskaya E.B. Berlinskaya lasur kak sredsvo profilaktiki pri hronicheskom poztuplenii Cs-137 i Sr-90 [Prussian blue as a means of preventing chronic admission Cs-137 and Sr-90]. *Gigiena i sanitariya*, 1970, vol. 12, pp. 47–93.
9. Toichkin A.M., Firsov Yu.K. Morfometricheskie harakteristiki buroy vodorosli *Cystoseira barbata* kak pokazatel kachestva pribrezhnykh vod Chernogo morya [Morphometrical characteristics of the brown algae *Cystoseira barbata* as an indicator of the quality of coastal water of the Black]. *Ecologiya morya*, 2008, vol. 76, pp. 54–60.
10. Davis A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water research*, 2003, vol. 37, pp. 4311–4330.

Получено 15.06.2013

Об авторах

Пан Лариса Сергеевна (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: vvv@mail.pstu.ru).

Рожина Дарья Андреевна (Пермь, Россия) – студентка кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: vvv@mail.pstu.ru).

About the authors

Pan Larisa Sergeevna (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vvv@mail.pstu.ru).

Rozhina Darya Andreevna (Perm, Russian Federation) – Student, Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail vvv@mail.pstu.ru).