

tralize radioactive effect because of organic iodine compounds, polysaccharides, vitamins and other important minerals.

For obtaining of sorbents the surface of sea algae was treated by organic amines and metal salts with the purpose to obtain components of the compounds on the surface. It was found out, that the sorbent, based on methylamine and calcium chloride, has the best sorption properties. The dependence of iodine absorption on temperature was studied and the values of the diffusion adsorption heat were calculated. It is shown that the obtained sorbents provide the chemically activated adsorption.

Keywords: *iodine, sea algae, methylamine, the heat of adsorption.*

Ядерная энергетика положительно решает многие экологические проблемы, не потребляет ценного природного сырья и атмосферного кислорода, не выбрасывает в атмосферу парниковые газы и ядовитые вещества, стабильно обеспечивает получение самой дешевой энергии. Однако при авариях на АЭС происходит масштабное загрязнение окружающей среды различными формами радионуклидов, в частности такими, как изотопы йода I^{131} (период полураспада 8,04 сут), I^{129} (период полураспада 17 млн лет) и I^{133} (период полураспада 21 ч). Данные изотопы образуются в результате деления ядер в реакторах и представляют наибольшую опасность для окружающей среды из-за их способности к биологическому накоплению, длительному времени облучения и сложностям обеспечения длительной изоляции отходов [1].

В настоящее время для аккумуляции йода из окружающей среды используют неорганические сорбенты, нередко обрабатываемые нитратом серебра [2]. Получение таких сорбентов химическим способом – это энергоемкий и экономически затратный процесс. Более того, сорбенты на основе неорганических носителей и полимерных материалов, после использования их в качестве сорбента, сами становятся загрязнителями окружающей среды, так как процесс их утилизации до простых соединений является весьма длительным и затруднительным. Также недостатками данных сорбентов являются низкая скорость процесса сорбции и невысокая сорбционная эффективность, связанная с повышенной летучестью аминов, искусственным путем импрегнированных в состав неорганического сорбента и снижение сорбционной емкости в условиях влажности, механическая непрочность, высокая подверженность истиранию. Поэтому перспективное направление в современной науке – использование биологических объектов как ма-

териала при создании сорбентов для очистки окружающей среды от летучих радионуклидов.

Среди биологических объектов, являющихся перспективным материалом для создания сорбентов, известны хитинсодержащие материалы грибного происхождения [3], материалы на основе морских водорослей [4] и материалы на основе отходов микробиологических производств.

Целью данной работы было создание нового биосорбента на основе морских водорослей для улавливания йода из газовой фазы. В качестве носителей для сорбента были использованы морские водоросли двух видов: *Cystoseira barbata* и *Zostera marina*. Данные морские водоросли позволяют аккумулировать йод благодаря своему строению и высокому содержанию углеводной составляющей. За счет наличия на поверхности карбоксильных групп альгиновой, аскорбиновой и других карбоновых кислот возникает возможность иммобилизации аминных комплексных соединений на их поверхности. Также преимущество водорослей, по сравнению с другими биологическими объектами, заключается в огромных промысловых запасах и легкости добычи материала. Для сравнения были выбраны водоросли, которые относятся к разным видам, обладают различной структурой и удельной поверхностью. В связи с тем, что морские водоросли этих видов не содержат токсичных компонентов, открываются широкие перспективы для применения сорбентов на основе этих водорослей [5, 6].

Предварительно морские водоросли были промыты, высушены, обработаны раствором 0,1 н. HCl для устранения остаточных солей с наружной поверхности и измельчены в шаровой мельнице. Далее выбранные водоросли последовательно обрабатывали растворами комплексообразователя и лигандов. В качестве органических лигандов были рассмотрены следующие органические амины: пиридин, уротропин, метиламин и др. Выбор таких органических лигандов обусловлен тем, что йод образует прочные комплексные соединения с органическими аминами и их производными. На полученных образцах сорбентов была изучена сорбция йода из газовой фазы.

Сорбция йода производилась на лабораторной установке (рис. 1). Сорбент помещали на полимерную сетку на треножке, выше уровня насыпки кристаллов йода. Термостойкий стакан помещали в другой термостойкий стакан меньшего объема, при этом стакан большего объема дополнительно уплотняли материалом во избежание улетучивания

йода за пределы сосуда. Термостойкий стакан помещали на плитку и нагревали до 135 °С. Сорбцию производили в течение 30 мин. Избыточный йод по стеклянной трубке отводился в раствор щелочи. Масса поглощенного йода принималась равной разнице между массами сорбента до насыщения и после него и рассчитывалась по формуле $mI_2 = m_{\text{до насыщения}} - m_{\text{после насыщения}}$.

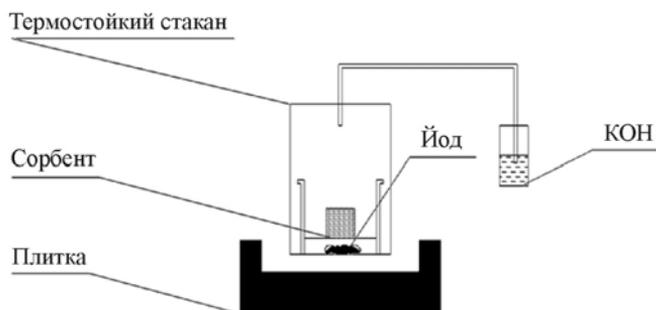


Рис. 1. Установка для сорбции йода

Результаты синтеза и сорбции йода на полученных образцах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значение сорбционной емкости (E_1) на полученных образцах сорбентов

Образец	Масса сорбента m , г		E_1 , мг I ₂ /г сорбента
	до сорбции	после сорбции	
Чистая Zm	0,162	0,162	–
Zm +BaI ₂ +Пиридин	0,250	0,258	32,0
Zm +BaI ₂ +Уротропин	0,252	0,290	150,7
Zm +BaI ₂ +Метиламин	0,148	0,154	40,5
Чистая Cb	0,162	0,162	–
Cb +BaI ₂ +Пиридин	0,152	0,158	39,0
Cb +BaI ₂ +Уротропин	0,168	0,190	130,9
Cb +BaI ₂ +Метиламин	0,160	0,168	50,0

Примечание: Zm – водоросли *Zostera marina*, Cb – водоросли *Cystoseira barbata*.

Результаты исследования показывают, что высокие сорбционные свойства имеют образцы сорбентов с уротропином. Поэтому в дальнейшем в качестве лиганда для комплексного соединения был выбран уротропин, а в качестве комплексообразователя использовалось соеди-

нение хлорида кальция, не обладающее токсичным действием. Концентрация уротропина при обработке водорослей была в два раза больше, чем концентрация CaCl_2 , так как известно, что при таком соотношении образуется комплексное соединение состава $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ [7], известное как медицинский препарат «Кальцекс».

Исследовано влияние условий обработки биомассы водорослей на их сорбционные свойства по йоду. Установлено, что повышение концентрации исходных растворов хлорида кальция с 0,1 до 0,6 М и уротропина с 0,2 до 1,2 М приводит к соосаждению чистого комплексного соединения, не связанного с морскими водорослями. Поэтому оптимальной концентрацией растворов для обработки биомассы являются 0,1 М раствор хлорида кальция и 0,2 М раствор уротропина.

Для изучения влияния температуры на процесс сорбции водоросли обрабатывались 0,1 М раствором хлорида кальция при разных температурах в течение 1 ч при непрерывном перемешивании, далее 0,2 М раствором уротропина в течение 30 мин. По истечении указанного времени, обрабатываемые образцы были помещены в холодильник при $t = 10^\circ\text{C}$ либо оставлены при комнатной температуре на 30 мин для полной кристаллизации полученного комплексного соединения.

Для полученных образцов сорбентов были определены массовая доля (ω) комплексного соединения в составе сорбентов и сорбционная емкость (E) по йоду. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость массовой доли органического комплексного соединения в составе сорбентов и емкости полученных сорбентов по йоду от условий получения

Водоросли	$C \text{ CaCl}_2$, М	$C \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, М	t обработки, $^\circ\text{C}$	T , ч	$w_{\text{к.с.}}$ %	E , моль $\text{I}_2/\text{г}$ сорбента
Zm	0,1	0,2	80	1	15,1	0,002151
			80	0,5		
			10	0,5		
Zm	0,1	0,2	60	1	17,9	0,002461
			60	0,5		
			10	0,5		
Zm	0,1	0,2	27	1	18,6	0,002605
			27	0,5		
			27	0,5		

Окончание табл. 2

Водоросли	$C CaCl_2$, М	$C C_6H_{12}N_4$, М	t обработки, °С	T , ч	$w_{к.с.}$, %	E , моль I_2 /г сорбента
Сб	0,1		80	1	3,1	0,000562
		0,2	80	0,5		
			10	0,5		
Сб	0,1		60	1	2,7	0,000593
		0,2	60	0,5		
			10	0,5		
Сб	0,1		27	1	6,2	0,000647
		0,2	27	0,5		
			27	0,5		

Примечание: Zm – водоросли *Zostera marina*, Сб – водоросли *Cystoseira barbata*.

Как видно из табл. 2, наилучшие результаты показывают образцы сорбентов, полученные при комнатной температуре. Повышение температуры исходных растворов не приводит к повышению массовой доли комплексного соединения в составе сорбентов и соответственно не увеличивает их сорбционные характеристики. Понижение температуры растворов также не влияет на полноту осаждения комплексного соединения. Результаты этих экспериментов подтверждают возможность получения сорбентов для йода на основе морских водорослей при комнатной температуре без дополнительных затрат электроэнергии.

По совокупности ряда критериев: теплота адсорбции, скорость адсорбции, зависимость величины сорбционной емкости от температуры, можно предсказать, что физическая или химическая адсорбция протекает на полученных сорбентах при поглощении йода из газовой фазы. Поэтому в данной работе была изучена зависимость адсорбции йода на полученных сорбентах от температуры.

Адсорбция йода производилась в герметично закрытых бюксах одинакового объема, помещенных в термостат с определенной температурой. Исходная масса сорбентов составляла 0,1 г, масса йода – 10 г. Сорбент помещали на полимерную сетку на треножке, выше уровня насыпки кристаллов йода. Насыщение производилось в течение 24 ч. Полученные зависимости приведены на рис. 2.

Как видно на рис. 2, с увеличением температуры растет количество адсорбированного йода как на модифицированных, так и на чистых водорослях. Адсорбция на полученных сорбентах значительно выше по сравнению с чистыми водорослями, что объясняется участием в адсорбции активированных процессов, связанных с образованием на

поверхности водорослей активных центров при их модифицировании. Сорбент, полученный при модифицировании *Zostera marina*, имеет наибольшее значение сорбционной емкости по йоду, это объясняется тем, что *Zostera marina* обладает наибольшей удельной поверхностью, по сравнению с *Cystoseira barbata*. Кроме того, больший размер дыхательных канальцев способствует проникновению растворов внутрь таллома водорослей, что увеличивает массу комплексного соединения в его составе и сорбционную емкость [8].

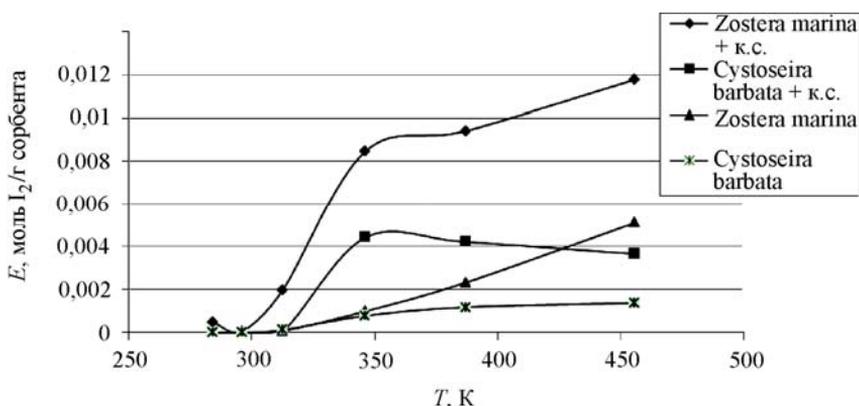


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости полученных сорбентов от температуры

По полученным экспериментальным данным были вычислены значения дифференциальных теплот адсорбции по формуле [9]

$$q_x = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_x,$$

где q_x – дифференциальная теплота адсорбции, т.е. производная по величине адсорбции x от полного количества выделенной теплоты Q при адсорбции x молей адсорбата на чистом адсорбенте: $q_x = \frac{\partial Q}{\partial x}$.

Считая $q_x = \text{const}$ при небольшом интервале температур T_1 и T_2 , получим

$$q_x = \left(\frac{2,3RT_1T_2 \ln \frac{P_2}{P_1}}{T_2 - T_1} \right),$$

где P_1 и P_2 – равновесные давления адсорбата соответственно при температурах T_1 и T_2 над адсорбентом, содержащим одинаковое количество адсорбированного вещества.

Таблица 3

Значения дифференциальной теплоты адсорбции (q_x) на модифицированной *Zostera marina* в зависимости от количества адсорбированного йода

T, K	P, Pa	$q_x, kJ/mol$	E моль I_2/g сорбента
284	12,757	–	$0,4 \cdot 10^{-4}$
290	36,991	279,55	$0,48 \cdot 10^{-4}$
296	61,225	210,04	$0,68 \cdot 10^{-4}$
312,4	133,3	83,89	$19,46 \cdot 10^{-4}$
346,2	1333,0	140,89	$84,59 \cdot 10^{-4}$
387	13063,4	143,32	$94,01 \cdot 10^{-4}$
455,8	101308,0	100,42	$117,67 \cdot 10^{-4}$

Полученные значения q_x для сорбента на основе модифицированной *Zostera marina* при разных значениях адсорбционной емкости (данные приведены в табл. 3) показывают, что на поверхности полученных сорбентов происходит химическая активированная адсорбция. Дифференциальная теплота адсорбции уменьшается по мере отработки адсорбционной емкости. Это объясняется тем, что на неоднородной поверхности в первую очередь заполняются активные центры, на которых закрепились молекулы комплексных соединений. На наиболее активных центрах адсорбция происходит с максимальным выделением тепла. С увеличением степени заполнения в процесс вовлекаются менее активные центры, что приводит к падению q_x . Следует отметить, что значение дифференциальной теплоты адсорбции значительно изменяется с количеством адсорбированного газа, и это изменение носит сложный характер. Значения q_x , представленные в табл. 3, показывают достаточно высокую прочность связи адсорбированного йода с поверхностью полученных сорбентов.

Таким образом, полученные новые биосорбенты на основе модифицирования поверхности морских водорослей органическими аминами для поглощения йода из газовой фазы. Лучшие сорбционные характеристики имеют сорбенты на основе уротропина и хлорида кальция. Установлена зависимость количества адсорбированного йода

от температуры на полученных сорбентах. С ростом температуры увеличивается сорбционная емкость как на образцах модифицированных, так и на чистых водорослях. Причем наилучшие показатели у сорбента на основе модифицированной *Zostera marina*. Рассчитаны значения диффузионной теплоты адсорбции. Показано, что на полученных сорбентах идет химическая активированная адсорбция. Полученные значения q_x указывают на достаточно высокую прочность связи адсорбированного йода с поверхностью полученного сорбента.

Список литературы

1. Fukuda S., Iwamoto K., Atsumi M. Global searches for microalgae and aquatic plants that can eliminate radioactive cesium, iodine and strontium from the radio-polluted aquatic environment: a bioremediation strategy // *Journal of Plant Research* . – 2013. – Vol. 3(3). – P. 79–89.

2. Сорбент для улавливания радиоактивного йода из газовой фазы: пат. 2288514 Рос. Федерация / Ровный С.И., Пятин Н.П., Истомина И.А. – № 2288514, заявл. 11. 05.2005; опубл. 19.02.2007.

3. Rybalka V.B., Senuk O.F., Gorovoy L.F. Chitin-containing materials as sorbents for radioiodine from air-gas mixture // *Problems of nuclear power plants safety and of Chernobyl*. – 2009. – Publ. 12. – P. 163–172.

4. Ионобменные свойства биосорбентов на основе морских водорослей и ферроцианидов железа и цинка, селективных к ионам цезия / Рожина Д.А., Пан Л.С., Маковеев А.С. // *Вестник Тамб. ун-та. Естественные и технические науки*. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 1458–1461.

5. Naveed Akhtar and Syeda Ruqia Rehman. Some members of ulotrichales from jalala, district mardan // *Pakistan Journal of Plant Sciences*. – 2009. – Vol. 15 (1). – P. 19–30.

6. Nour T. Abdel-Ghani and Ghadir A. El-Chaghaby – Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions // *International Journal of Latest Research in Science and Technology*. – 2014. – Vol. 3(1). – P. 24–42.

7. Способ получения кальцека: пат. 2238243 Рос. Федерация / Максимова Г.В., Толстошеева С.И., Шмелева Т.С., Осипов П.В., Белоглазова Т.Ф., Трофимова Л.А. – № 2002128322/15; заявл. 21.10.2002; опубл. 20.10.2004.

8. К вопросу о морфологической изменчивости *Zostera marina* L. на побережьях Белого моря / Е.Ф. Марковская, Г.А. Шкляревич, Л.А. Сергиенко, А.А. Стародубцева // *Структурные и функциональные*

отклонения от нормального роста и развития растений: материалы междунар. конф. – Петрозаводск, 2011. – С. 179–183.

9. Ильин Б.В. Природа адсорбционных сил. – М.: Гостехтеоретиздат, 1952. – 124 с.

References

1. Fukuda S., Iwamoto K., Atsumi M. Global searches for microalgae and aquatic plants that can eliminate radioactive cesium, iodine and strontium from the radio-polluted aquatic environment: a bioremediation strategy. *Journal of Plant Research*, 2013, vol. 3(3), pp. 79–89.

2. Rovny S.I., Pyatin N.P., Istomin I.A. Sorbent dlya ulavlivaniya radioaktivnogo ioda iz gazovoj fazy [Sorbent for trapping of radioactive iodine from the gaseous phase]. Patent No. 2288514 RF. 2007.

3. Rybalka V.B., Senuk O.F., Gorovoy L.F. Chitin-containing materials as sorbents for radioiodine from air-gas mixture. *Problems of nuclear power plants safety and of Chernobyl*, 2009, publ. 12, pp. 163–172.

4. Rozhina D.A., Pan L.S., Makoveev A.S. Ionnoobmennye svoystva biosorbentov na osnove morskikh vodoroslej i ferrotsianidov zheleza i tsinka, selektivnykh k ionam tseziya [Ion exchange properties of biosorbents, based on sea algae and ferricyanides of iron and zinc, selective to cesium ions]. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2014, vol. 19, no. 3, pp. 1458–1461.

5. Naveed Akhtar and Syeda Ruqia Rehman. Some members of ulotrichales from jalala, district mardan. *Pakistan Journal of Plant Sciences*, Pakistan, 2009, vol. 15 (1), pp. 19–30.

6. Nour T. Abdel-Ghani and Ghadir A. El-Chaghaby – Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions. *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 2014, vol. 3(1), pp. 24–42.

7. Maksimova G.V., Tolstosheeva S.I., Shmeleva T.S., Osipov P.V., Beloglazova T.F., Trofimova L.A. Sposob polycheniya kaltseksa [A method of producing calcex]. Patent No. 2238243 RF. 2004.

8. Markovskaya E.F., Shklyarevich G.A., Sergienko L.A., Starodubtseva A.A. K voprosu o morfologicheskoy izmenchivosti *Zostera marina* l. na poberezh'yakh Belogo morya [To the question of morphological variability *Zostera marina* l. on the coast of the White Sea]. *Strykturnye i funktsionalnye otkloneniya ot normalnogo rosta i razvitiya rastenij*, 2011, pp. 179–183.

9. Пин В.В. Природа адсорбционных сил [The nature of adsorption forces]. Moscow: Gostekhteorizdat, 1952. 124 p.

Получено 2.06.2015

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).

Маковеев Антон Сергеевич (Пермь, Россия) – студент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: vvv@mail.pstu.ru).

Друк Анастасия Юрьевна (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

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

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

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