

УДК 67.014

Определение сорбционной емкости модифицированных углеродных сорбентов с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа

Я. Б. КОВАЛЬСКАЯ, Е. А. ЗЕЛИЧЕНКО, Л. Д. АГЕЕВА, В. В. ГУЗЕЕВ, А. С. РОГУЛИНА, О. А. ГУРОВА

*Северский технологический институт НИЯУ МИФИ,
проспект Коммунистический, 65, Северск 636036 (Россия)**E-mail: yana-sti@bk.ru*

(Поступила 20.02.12; после доработки 28.05.12)

Аннотация

Исследованы физико-химические свойства хитозансодержащих растворов и сорбционные свойства углеродных материалов, модифицированных хитозаном. Установлено, что полученные композиционные материалы проявляют анионообменные свойства. Показана достаточно высокая сорбционная способность хитозансодержащих материалов, что позволяет рекомендовать их в качестве сорбентов для концентрирования и извлечения золота, а в дальнейшем – и других тяжелых и радиоактивных металлов.

Ключевые слова: модифицированные материалы, хитозан, углеродный материал, сорбция, золото, рентгенофлуоресцентный анализ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мир ионитов велик и многообразен, а ионообменный процесс быстро и всесторонне входит в различные сферы человеческой деятельности. Все большее народнохозяйственное значение приобретают процессы ионного обмена в связи с внедрением в промышленную практику замкнутых технологических схем и комплексного использования сырья [1].

Ранее предприятия ГК “Росатом” обеспечивались смолами, производимыми на Украине (Днепродзержинск) и в России (Омск). В силу разных причин почти все производители ионообменных смол на территории России закрылись, а предприятия Украины оказались полностью зависимыми от внешних поставок сырья, что сразу привело к росту цен на их продукцию. За последние 15 лет в России два из четырех предприятий-производителей ионообменных смол прекратили свою работу. На оставшихся предприятиях – АО

“Токем” (Кемерово) и АО “Уралхимпласт” (Н. Тагил) – выпускаются устаревшие марки смол, а объемы производства неуклонно сокращаются.

Таким образом, актуальное значение имеют разработка и создание научной и технологической базы для восстановления российского производства конкурентоспособных сорбентов, востребованных в атомной энергетике и золотодобывающей промышленности [2].

Одним из перспективных методов создания новых ионообменных материалов и технологий их изготовления может стать способ получения ионитов из биологических полимеров, например из хитина и хитозана. Эти материалы представляют особый интерес благодаря более низкой стоимости по сравнению с ионообменными смолами. Еще одно их достоинство состоит в том, что для их производства используется природное воспроизводимое сырье, а технология изготовления не требует применения сложного дорогостоящего оборудования [3].

К настоящему времени одним из наиболее изученных биополимеров, подходящих для получения композиционных материалов, считается хитозан. Наличие большого числа амино- и гидроксильных групп в хитозановом кольце определяет его физико-химические свойства, в частности поликатионные, хелатирующие и пленкообразующие характеристики.

Хитозан – аминсахарид, производное линейного полисахарида, макромолекулы которого состоят из случайно связанных β -(1-4) *D*-глюкозаминовых звеньев и *N*-ацетил-*D*-глюкозамина. Основным источником получения хитозана – панцири ракообразных. Этот природный полимер имеет уникальные свойства: он биосовместим, биodeградируем, нетоксичен, обладает бактерицидными свойствами и др. Хитозан способен связывать ионы тяжелых и радиоактивных металлов и может использоваться в качестве сорбента для их извлечения, в том числе в составе композитов с различными материалами [4].

В настоящей работе изучены сорбционные свойства углеродных материалов, модифицированных хитозаном. Углеродные материалы широко известны в качестве адсорбентов для выделения из растворов драгоценных, тяжелых и редких металлов, в подготовке питьевой воды, а также для решения локальных задач переработки растворов атомных производств.

Анодное осаждение хитозана на поверхность углеродного материала по сути представляет собой способ физической модификации хитозана, в результате которой изменяется кристалличность полимера и обеспечивается доступность функциональных групп полимера ионам металлов, извлекаемых из растворов.

Сорбционная способность полученных материалов определена в процессе извлечения золота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения модифицированных ионообменных материалов применялся высокомолекулярный хитозан со степенью деацетилирования 85 %. Концентрация хитозана в растворах не превышала 1.5 %, так как при более высокой концентрации полимера раствор становится желеобразным, а это затрудняет процесс формирования покрытия.

В качестве основы для ионообменных материалов использовался углеродный материал “Бусофит-Т” с плотностью 1.8 г/см³ и удельной поверхностью 0.25 м²/г. Схема экспериментальных исследований приведена на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор раствора для получения композита хитозан/углеродный материал

Для получения углеродного материала, модифицированного хитозаном, были приготовлены растворы с концентрацией хитозана 0.1–1.5 %. Для растворения полимера использовались водные 10–70 % растворы молочной кислоты.

С целью выбора оптимального раствора для формирования хитозановых покрытий для приготовленных растворов определена их вязкость и электрическая проводимость. Вязкость растворов измерялась с помощью прибора “Вискозиметр капиллярный стеклянный

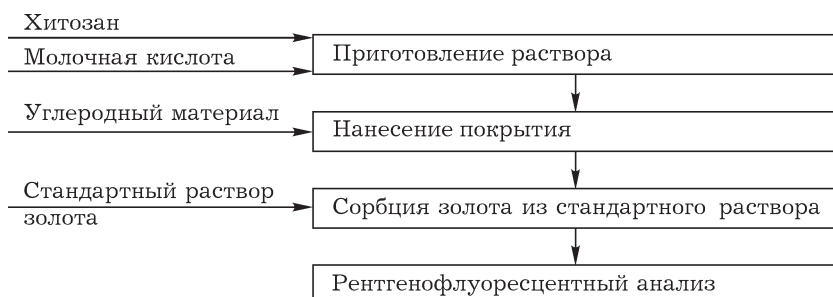


Рис. 1. Принципиальная схема исследований.

ТАБЛИЦА 1

Электрическая проводимость растворов, мСм/см

Концентрация хитозана, %	Концентрация кислоты, %					
	1	5	10	20	40	70
0.1	1.449	3.450	4.257	4.192	2.307	0.327
0.3	1.249	3.141	3.944	3.954	2.189	0.3476
0.5	1.379	2.979	3.707	3.725	2.138	0.3369
1.0	1.1991	2.690	3.397	3.376	1.930	0.33686
1.5	2.758	2.960	3.333	3.284	1.928	0.3821

ВПЖ-2". Электрическую проводимость полученных растворов измеряли с помощью прибора кондуктометра "Мультитест КСЛ-101". В табл. 1 приведены усредненные данные по этим параметрам.

Вязкость растворов хитозана, как и большинства высокомолекулярных веществ, увеличивается с ростом концентрации полимера. Это связано с тем, что в области низких концентраций макромолекулы хитозана перемещаются независимо друг от друга. При достижении определенной концентрации они не могут рассматриваться как независимые кинетические единицы, и перемещение одной из них приводит к изменению пространственного положения других макромолекул, что вызывает увеличение вязкостных характеристик системы [5].

Вязкость хитозансодержащих растворов возрастает также с ростом концентрации кислоты. Это связано с увеличением числа ами-

ногрупп, в результате чего хитозановые цепочки разворачиваются и сильно удлиняются.

На рис. 2 представлен график зависимости вязкости раствора от концентрации хитозана и молочной кислоты. Видно, что вязкость раствора равномерно увеличивается с ростом концентрации хитозана и молочной кислоты, причем концентрация кислоты не превышает 40 %. В случае 70 %-го раствора молочной кислоты вязкость хитозансодержащего раствора резко возрастает, начиная с концентрации хитозана 1 %.

Результаты определения электрической проводимости приготовленных растворов представлены в табл. 1. Водные растворы молочной кислоты с концентрациями 5, 10 и 20 % обладали сравнительно высокой электрической проводимости, 40 %-й раствор кислоты – средней величиной.

Растворы с высокой вязкостью и низкой электрической проводимостью сильно нагреваются, что недопустимо, так как хитозан начинает разлагаться уже при 60 °С [6]. Поэтому для модификации поверхности углеродного материала оптимальны растворы с концентрациями хитозана 0.1–0.5 % в 40 %-м растворе молочной кислоты.

Для выбора оптимальной концентрации растворенного хитозана проведена сорбция из стандартных растворов тетрахлороурата с концентрацией 20 и 50 мг/л при pH 1. Качественный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) на содержание золота выполнен с помощью спектрометра "Спектроскан" производства НПО "Спектрон". Главные достоинства данного метода анализа заключаются в скорости и неразрушающем воздействии на образец. При исследовании образцов методом РФА облучение проводилось с использованием ртутной лампы высокого давления ДРТ-220. Диа-

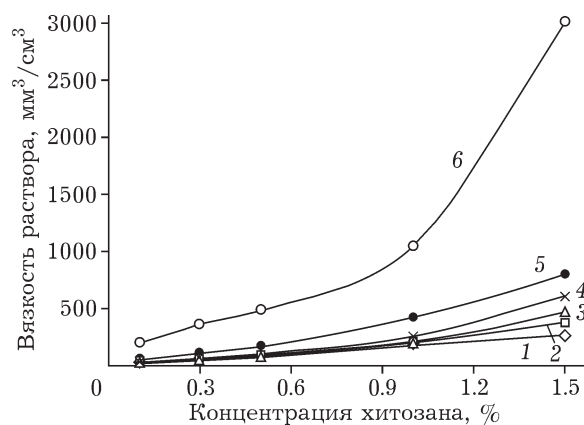


Рис. 2. Зависимость вязкости раствора от концентрации хитозана и молочной кислоты. Концентрация молочной кислоты, %: 1 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 40 (5), 70 (6).

ТАБЛИЦА 2

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Концентрация хитозана, %	Интенсивность, имп./с при концентрации золота, мг/л	
	20	50
0.1	339	2652
0.3	1392	5138
0.5	4407	13 451

пазон определения концентраций химических элементов составлял от долей до ста процентов [7]. Результаты РФА приведены в табл. 2.

Из данных РФА следует, что при одинаковых концентрациях золота наибольшая интенсивность аналитического сигнала после сорбции характерна для образцов с максимальной концентрацией сорбента из заданного интервала – 0.5 %. После сорбции растворы исследовали на остаточное содержание золота методом инверсионной вольтамперометрии. Установлено, что при концентрациях хитозана 0.1 и 0.3 % некоторое количество золота после сорбции оставалось в растворе, но при увеличении концентрации хитозана до 0.5 % золото в растворе не обнаружено. Таким образом, присутствующее в растворе золота полностью адсорбировано хитозансодержащим материалом.

В литературе также описан способ анодного осаждения золота на пористые объемные углеродные сорбенты [8]. Однако при электрохимическом осаждении из растворов микроколичеств золота совместно с хитозаном РФА не выявил золота в составе полученных модифицированных материалов. Это может

быть обусловлено образованием хитозанового слоя, изолирующего адсорбированное углеродным материалом золото. Кроме того, процесс электрохимической подготовки материала к последующей сорбции менее энергозатратен по сравнению с процессом непосредственного электрохимического осаждения золота и позволяет также произвести активацию ионообменных групп полимера со значительным повышением его сорбционной способности.

Изучение сорбционных свойств углеродных материалов, модифицированных хитозаном

Выполненные ранее исследования (измерение вязкости и электрической проводимости растворов) позволили выбрать оптимальную концентрацию кислоты и хитозана. Для модификации поверхности углеродного материала использовался раствор с концентрацией хитозана 0.5 % в 40 %-м водном растворе молочной кислоты.

Полученные образцы помещались в стандартный раствор золота с концентрацией от 5 до 500 мг/л на 48 ч для определения сорбционных свойств. По истечении 2 сут образцы извлекались из раствора. После высушивания сорбент помещался в кювету, уплотнялся, закрывался полиэтилентетрафталатной пленкой марки ПЭН-НЭ толщиной 6 мкм (ГОСТ 242347–80) и исследовался с помощью спектрометра “Спектроскан”. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 3.

На рис. 3 приведена экспериментально полученная изотерма сорбции. Видно, что сорбционная емкость хитозанового покрытия по золоту

ТАБЛИЦА 3

Экспериментальные и расчетные значения изотермы сорбции золота на углеродном материале, модифицированном хитозаном

$C_{исх}$, моль/дм ³	$C_{равн}$, 10 ⁻⁶ моль/дм ³	$A_{экс}$, 10 ⁻⁶ моль/г	$C_{равн}/A_{экс}$, г/дм ³
0.025381	0	0.662	0
0.050761	0.508	1.311	0.387205387
0.101523	29.442	1.682	17.5041617
0.253807	185.279	1.788	103.6236018
0.355330	290.863	1.810	160.6977901

Примечание. $A_{экс}$ – количество сорбируемого вещества (золота).

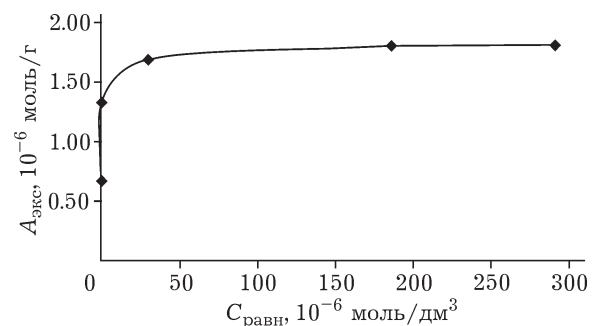


Рис. 3. Изотерма сорбции золота, адсорбированного на углеродном материале, модифицированном хитозаном.

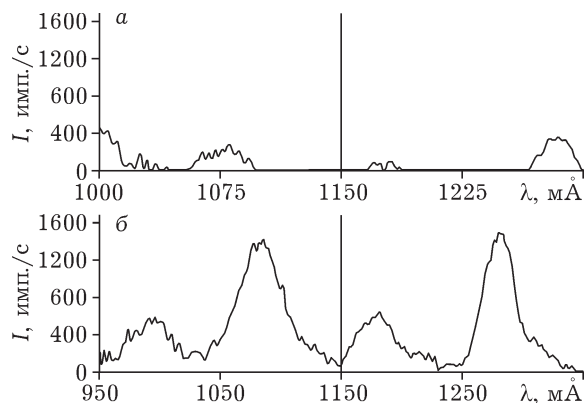


Рис. 4. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа после сорбции золота в идентичных условиях: а – углеродным материалом; б – углеродным материалом, модифицированным хитозаном.

составляет $1.68 \cdot 10^{-6}$ моль/г (29.01 мг/г). В случае немодифицированного углеродного материала эта величина составляет $0.646 \cdot 10^{-6}$ моль/г (11.07 мг/г).

Высокая сорбционная способность полученного сорбента обусловлена в том числе и сорбционными свойствами самого углеродного материала, усиливающимися при модифицировании хитозаном [9]. Предложенный способ получения хитозаносодержащего сорбента экономически выгоден и отличается доступностью и экологичностью используемых материалов по сравнению с известными способами обработки углеродной поверхности, имеющими ограниченное применение. Кроме того, все известные способы получения углеродного материала с развитой поверхностью требуют применения специальной аппаратуры, в том числе обеспечивающей нагрев материала до высоких температур для его расширения, что определяет высокую стоимость процесса в целом [10].

На рис. 4 приведены сравнительные результаты РФА после сорбции золота в идентичных условиях чистым углеродным материалом и углеродным материалом, модифицированным хитозаном. Видно, что сорбционная емкость углеродного материала, модифицированного хитозаном, значительно выше сорбционной емкости чистого углеродного материала (29.01 и 11.07 мг/г соответственно). Благодаря этому, полученные модифициро-

ванные материалы можно рассматривать в качестве сорбентов с дальнейшим изучением их селективности по отношению к извлекаемым компонентам.

ВЫВОДЫ

1. Анодное осаждение хитозана на поверхность углеродного материала является способом физической модификации хитозана, в результате которой изменяется кристалличность полимера и обеспечивается доступность функциональных групп полимера ионам металлов, извлекаемых из растворов.

2. Наиболее высокими сорбционными свойствами обладают модифицированные хитозаном углеродные материалы, полученные из растворов с концентрацией полимера 0.5 % в 40 %-м водном растворе молочной кислоты.

3. Сорбционная емкость полученного сорбента составляет 29.01 мг/г при сорбционной емкости углеродного материала 11.07 мг/г.

4. Полученный материал можно рассматривать в качестве сорбента для извлечения золота и других тяжелых и радиоактивных металлов, а также для усовершенствования методики определения золота методом рентгенофлуоресцентного анализа с достаточно низким пределом обнаружения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Иониты в химической технологии / Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
- 2 Гельферих Ф. Иониты. Пер. с нем. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 492 с.
- 3 Dictionary of Renewable Resources. 2nd Ed. / H. Zobelein (Ed.). Einheim: Wiley-VCH, 2001. 408 p.
- 4 Гальбрайт Л. С. // Соросов. образов. журн. 2001. Т. 7, № 1. С. 51–56.
- 5 Corapcioglu M. O., Huang P. C. // Water Res. 1987. Vol. 21, No. 9. P. 1031–1044.
- 6 Мосичев М. С., Складнев А. А., Котов В. Б. Общая технология микробиологических производств. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. 264 с.
- 7 Программное обеспечение для спектрометров "Спектроскан МАКС". СПб, 2000.
- 8 Варенцов В. К. // Цв. металлы. 2000. № 5. С. 69–72.
- 9 Yue Z. R., Jiang W., Wang L., Toghiani H., Gardner S. D., Pittman Jr. C. U. // Carbon. 1999. Vol. 37. P. 1607–1618.
- 10 Земскова Л. А., Войт А. В., Баринов Н. Н., Сергиенко В. И. // Цветные металлы Сибири-2009: Сб. докл. Красноярск: Версо, 2009. С. 559–563.