

Ю. В. Бондарь<sup>1</sup>, С. В. Кузенко<sup>1</sup>, В. М. Сливинский<sup>1</sup>, Т. И. Коромысличенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ГУ “Институт геохимии окружающей среды” НАН Украины, Киев

<sup>2</sup> Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семеново НАН Украины, Киев

## НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ

Синтезирован новый композитный сорбент на основе модифицированных полиакрилонитрильных волокон с осажденной фазой ферроцианида калия-никеля для селективного извлечения цезия из загрязненных вод. Показано, что ферроцианидный слой осаждается на поверхности волокон в виде плотного равномерного слоя, который состоит из округлых наноагрегатов (~ 40 - 50 нм). Композитные волокна обладают высокой химической стабильностью как в щелочных, так и кислых растворах. Сорбционные эксперименты продемонстрировали, что синтезированные волокна являются селективным сорбентом по отношению к ионам цезия и могут быть использованы для очистки природных вод и высокосолевых растворов от радионуклидов цезия.

*Ключевые слова:* композитный сорбент, полиакрилонитрильные волокна, ферроцианид калия-никеля, селективность, <sup>137</sup>Cs, высокосолевые растворы, жидкие радиоактивные отходы.

### Введение

Селективное удаление ионов <sup>137</sup>Cs из жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и количественное определение радионуклида в объектах окружающей среды приобретает в последние годы большое значение. Многочисленные исследования показали, что нерастворимые двойные ферроцианиды двухвалентных переходных металлов (никеля, меди, железа, кобальта, цинка и др.) с общей формулой  $M \frac{1}{2n} M \frac{11}{2-n} [Fe(CN)_6]$  могут селективно связывать ионы цезия даже из высокосолевых растворов в широком диапазоне pH [1]. Однако нерастворимые ферроцианиды синтезируют обычно в виде ультрадисперсных частиц, которые мало пригодны для практического использования в связи с их низкой механической стойкостью и пептизацией в слабоминерализованных и щелочных растворах. Чтобы преодолеть эти недостатки был предложен синтез гранулированных ферроцианидов или композитных сорбентов путем осаждения/внедрения ультрачастиц ферроцианидов на/в твердые матрицы-носители с последующим формированием химически и механически устойчивых гранул. Свойства ферроцианидных сорбентов и область их применения зависят от способа получения и природы матрицы.

В течение последних десятилетий в различных странах было разработано и исследовано ряд ферроцианидных гранулированных сорбентов. Большинство из них осталось на уровне лабораторных или опытных партий, тем не менее, можно отметить успешные коммерческие продукты с высокими адсорбционными параметрами. Хорошо известен гранулированный сорбент на основе

ферроцианида калия-кобальта, разработанный в Хельсинском университете и выпускаемый под торговой маркой CsTreat® (Fortum Ltd., Финляндия). Он характеризуется механической прочностью и высокой селективностью по отношению к радионуклидам цезия. Впервые CsTreat® был применен в 1991 г. для очистки высокосолевых (с основным солеобразующим компонентом NaNO<sub>3</sub>, 240 г/л) кубовых остатков АЭС «Ловиаса» (ВВЭР) в Финляндии [2]. Сорбент CsTreat® продемонстрировал высокий коэффициент селективности по отношению к цезию даже при адсорбции из высокосолевых растворов при pH от 1 до 13. Впоследствии CsTreat® был успешно использован для очистки других видов ЖРО [3]. В публикации [4] есть информация, что в России также разработаны и используются в опытно-промышленном масштабе гранулированные сорбенты на основе ферроцианида калия-никеля.

Большую перспективу для очистки многокомпонентных растворов от радионуклидов цезия продемонстрировали композитные ферроцианидные сорбенты на основе как неорганических, так и органических матриц [5]. ЗАО НПФ «Термоксид» (г. Заречный, Россия) наладило производство композитного сорбента Термоксид-35, в котором активный компонент – ферроцианид калия-никеля (32 - 36 мас. %), а неорганическая матрица - гидроксид циркония [6]. Этот гранулированный сорбент обладает высокой селективностью и исключительной устойчивостью в щелочных средах (до pH ≤ 12), что позволило успешно использовать его для очистки высокощелочных кубовых остатков выпарных аппаратов АЭС. На ПО «Маяк» и Калининской АЭС проводились испытания композитных сорбентов на основе ферроцианида калия-никеля,

© Ю. В. Бондарь, С. В. Кузенко, В. М. Сливинский, Т. И. Коромысличенко, 2016

нанесенного на силикагель (НЖС) и пористый алюмосиликат (НЖА), а также тонкослойного сорбента Селекс-ЦФН на основе силикагеля [7, 8]. Технология очистки воды бассейна-хранилища от радиоцезия с использованием сорбента Селекс-ЦФН была испытана и внедрена на ПО «Маяк» [8].

Для концентрирования/удаления радиоизотопов цезия из природных и промышленных вод, питьевой и морской воды, молока и других растворов как в лабораторных, так и полевых условиях было разработано и внедрено в коммерческую практику несколько видов композитных сорбентов с ферроцианидной фазой на основе органической матрицы. Группа доктора F. Šebesta из Чешского технического университета (Прага) разработала смолу KNiFC-PAN, которая представляет собой пористые гранулы полиакрилонитрила ( $d \sim 3 - 5$  мм) с внедренными в них микрокристаллами ферроцианида калия-никеля [9]. В настоящее время эта смола является коммерческим продуктом компании “TrisKem International” (Франция). Научно-производственное предприятие «Экосорб» (Екатеринбург, Россия) предлагает гранулированный целлюлозно-неорганический сорбент АНФЕЖ® с активной фазой ферроцианида калия-железа [10]. Проведенные эксперименты продемонстрировали простоту, удобство и малую стоимость анализов с этими сорбентами [11 - 13].

Несмотря на то, что в Украине существует высокая потребность в сорбентах как для проведения экспресс-определения радионуклидов цезия в природных и технологических растворах, так и для очистки ЖРО, выпуск отечественных селективных сорбентов не налажен. С точки зрения возможности промышленного выпуска недорогих селективных сорбентов с ферроцианидной фазой перспективными являются композиты на основе полимерных волокон [14 - 17]. Такие композиты объединяют уникальные свойства ферроцианидной фазы (высокая скорость химических реакций, селективность по отношению к ионами цезия) и полезные технологические свойства полимерных волокон (химическая стойкость, высокая удельная поверхность и высокая гидравлическая проницаемость волокнистой структуры).

Особый интерес в качестве матрицы для синтеза композитного сорбента представляют полиакрилонитрильные (ПАН) волокна. Полиакрилонитрил обладает химической стойкостью в разбавленных растворах кислот и щелочей, в широком перечне органических растворителей, в окислительных и восстановительных условиях, выдерживает значительные дозы облучения [18].

Высокая химическая устойчивость углеродной цепи ПАН волокон в сочетании со значительной степенью их пористости и хорошей реакционной способностью функциональной CN группы обуславливают интерес к получению на их основе композитных сорбентов. Дополнительным преимуществом является невысокая стоимость полиакрилонитрила. Известны работы по синтезу гранулированных композитных сорбентов путем внедрения уже готовых ферроцианидных частиц в ПАН матрицу на стадии формирования полимерных гранул для выделения ионов цезия из загрязненных вод [9, 19, 20].

Целью данного исследования был синтез композитного сорбента на основе ПАН волокон путем *in situ* осаждения слоя ферроцианида калия-никеля на поверхность волокон, исследование процесса сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на синтезированный сорбент, а также изучение эффективности сорбции радионуклида в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия и калия.

### Методика эксперимента

В качестве исходных волокон для синтеза композитных волокон были выбраны модифицированные полиакрилонитрильные волокна с карбоксильными группами [21]. Осаждение слоя ферроцианида калия-никеля (ФЦ K-Ni) на поверхность исходных волокон проводилось *in situ* по разработанной нами методике [13].

Морфологию волокон до и после синтеза исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6490 LV с энергодисперсионной приставкой INCA Wave (UK, Oxford), которую использовали для микроанализа. Перед исследованием образцы напыляли золотом.

Инфракрасные (ИК) спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum 100 (PerkinElmer) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Исследование сорбции как стабильного, так и радиоактивного цезия ( $^{137}\text{Cs}$ ) на синтезированные волокна проводили в статических условиях. В первой серии экспериментов в ряд пробирок помещали синтезированные волокна (0,05 г), добавляли 15 мл раствора CsCl с начальной концентрацией стабильного цезия  $C_0$  и выдерживали заданное время. Раствор отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в нем концентрацию цезия с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (модель AA-8500, Nippon Jarrell Ash Co Ltd., Япония).

Адсорбцию цезия ( $A_{Cs}$ , мг/г) рассчитывали по формуле

$$A_{Cs} = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V}{m},$$

где  $C_0$ ,  $C_\tau$  – исходная и текущая концентрации цезия в исследуемом растворе соответственно, мг/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса сорбента, г.

Эффективность адсорбции, или степень извлечения цезия из раствора в условиях равновесия ( $\varepsilon$ , %), определяли как

$$\varepsilon = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100,$$

где  $C_p$  – равновесная концентрация цезия в растворе.

Во второй серии экспериментов в исследуемый раствор вносили заданное количество радиоактивного цезия в виде раствора нитрата  $^{137}\text{Cs}$ . После установления радиохимического равновесия (24 ч) в подготовленный раствор (15 мл) добавляли композитные волокна (0,05 г) и после сорбции (24 ч) в фильтрате определяли активность  $^{137}\text{Cs}$  радиометрическим методом. Коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$  ( $K_d$ , мл/г) рассчитывали по формуле

$$K_d = \frac{(a_0 - a_p) \cdot V}{a_p \cdot m},$$

где  $a_0$  и  $a_p$  – исходная и равновесная активность радионуклида соответственно, Бк;  $V$  – объем раствора, мл;  $m$  – масса сорбента, г.

Измерение активности  $^{137}\text{Cs}$  в пробах проводили с использованием гамма-спектрометра АИ-1024.

Химическую стабильность композитных волокон определяли в кислых (рН  $\sim 2$ ) и щелочных (рН  $\sim 12$ ) растворах, которые готовили путем добавления нескольких капель концентрированной кислоты (HCl) или щелочи (NaOH) к исходному раствору хлорида цезия.

Все используемые реагенты были марки «хч» или «осч». Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Ряд сорбционных экспериментов проводили в щелочном растворе при рН 9,2 (боратный буфер), который готовили путем растворения соли тетрабората натрия в воде (концентрация 0,05 М).

### Результаты и обсуждения

Исходными волокнами для синтеза композитных сорбентов с активной фазой ферроцианида калия-никеля (ПАН-ФЦ К-Ni) служили модифицированные ПАН волокна с карбоксиль-

ными группами. Микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), выявили гладкую текстуру исходных ПАН волокон (рис. 1, а). Результаты микроанализа (б) в отмеченной точке показали наличие в составе волокон, кроме основных элементов (углерода, азота, кислорода), характерных для ПАН, присутствие кальция и магния. После осаждения слоя ферроцианида калия-никеля кремозный цвет исходных ПАН волокон изменился на оливковый. На СЭМ-изображении композитного волокна видно, что ферроцианидный слой осаждается на поверхности волокон в виде плотного равномерного слоя (в), который состоит из округлых наноагрегатов с размерами  $\sim 40 - 50$  нм (з). Результаты микроанализа в отмеченной области на поверхности волокна показали в осажденном слое присутствие элементов, соответствующих составу ферроцианида калия-никеля, – углерода, кислорода, азота, железа, калия, никеля (д, е).

Полуколичественная оценка содержания ферроцианидной фазы в композитных волокнах (по данным гравиметрического анализа) составила 5 - 7 мас. %.

Образование ферроцианидного слоя на поверхности волокон подтверждается также данными ИК-Фурье спектроскопии. В спектрах композитных волокон (рис. 2, 2) присутствует интенсивная полоса поглощения при волновом числе  $2090 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая области валентных колебаний C-N группы, координированной с металлом, что указывает на наличие комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  [22].

Важными характеристиками сорбентов являются время достижения равновесия и величина адсорбции. Анализ литературных данных указывает, что скорость адсорбции цезия на ферроцианидных сорбентах зависит от размера частиц ферроцианида. В работе [23] при исследовании сорбции ионов цезия на гранулированном сорбенте из ферроцианида калия-никеля из щелочных растворов (рН  $\sim 9,8$ ) было отмечено, что время достижения равновесия увеличивается с уменьшением размера частиц. Для наиболее крупных частиц (0,2 - 0,3 мм) равновесие в системе установилось за сутки, а для частиц с размерами  $< 0,15$  мм – за несколько часов. В другой работе [24] при исследовании сорбции ионов цезия на свежесозаженный осадок ферроцианида калия-кобальта с размерами кристаллов 30 - 50 нм из раствора с рН  $\sim 8$  время достижения равновесия составило всего несколько минут.

Синтезированные нами композитные волокна были апробированы в качестве сорбента для удаления ионов цезия из щелочного раствора.

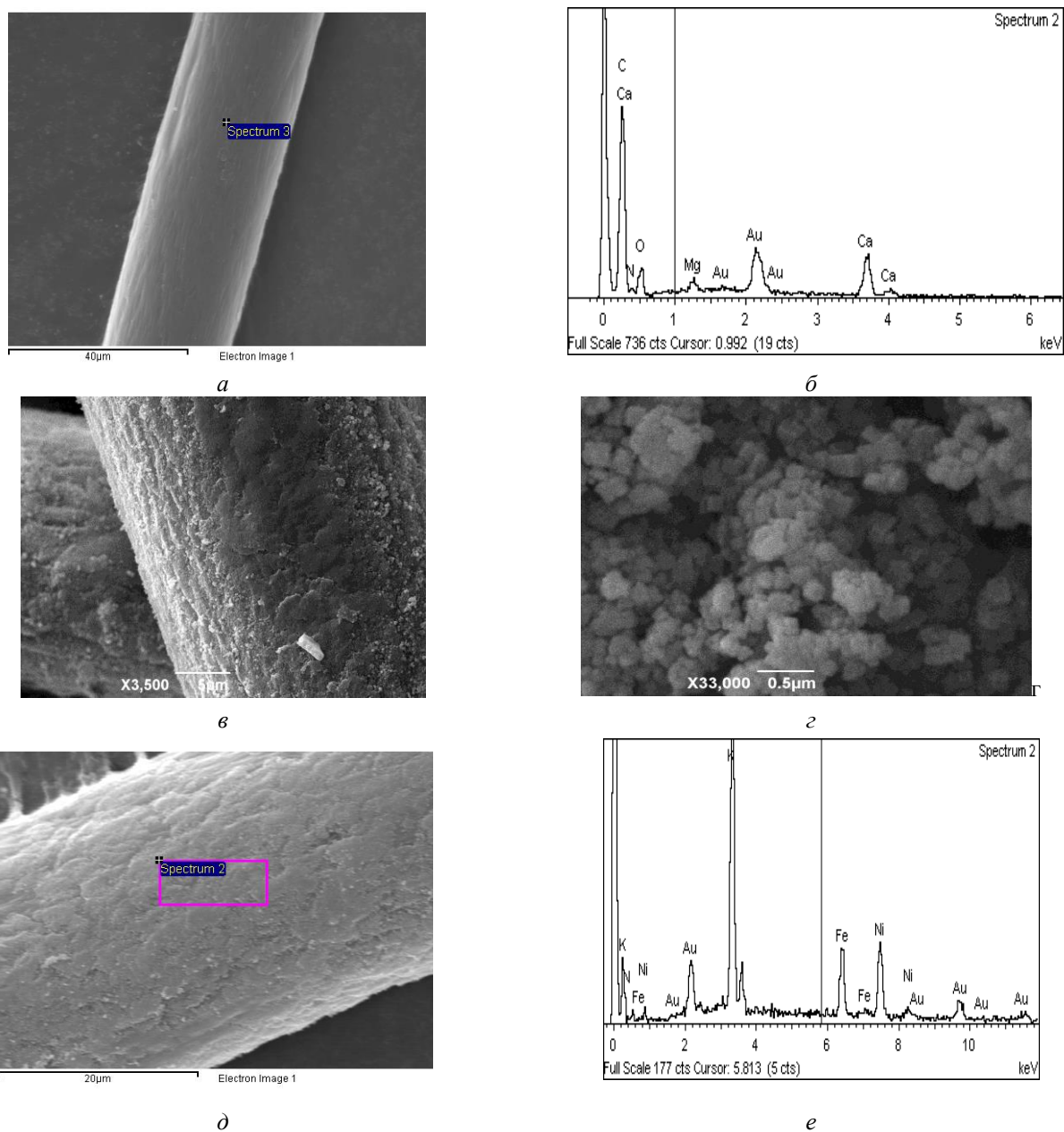


Рис. 1. Микрофотографии исходных ПАН волокон (*а, б*) и композитных волокон с осажженным слоем ФЦ К-Ni (*в - е*).

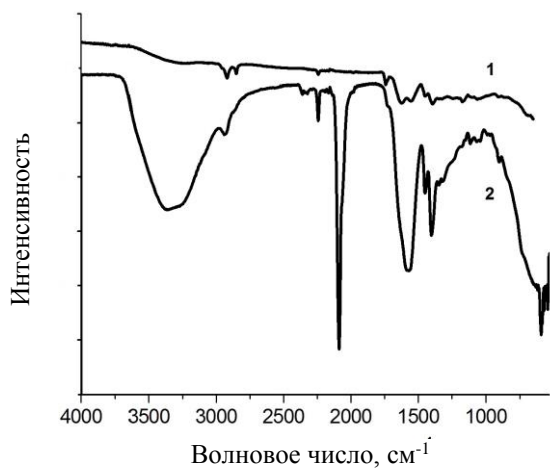


Рис. 2. ИК спектры исходных ПАН волокон (1) и композитных волокон с осажженным слоем ФЦ К-Ni (2).

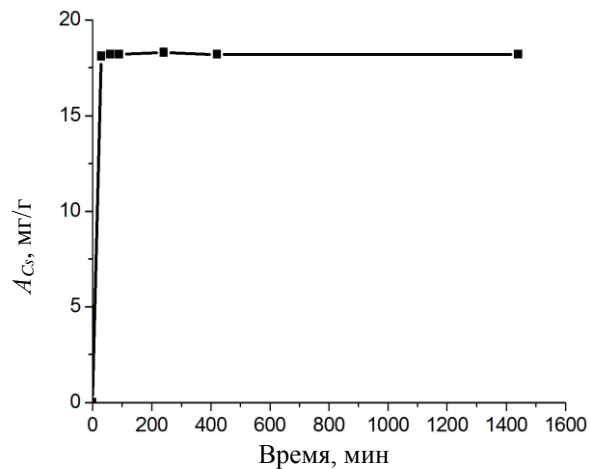
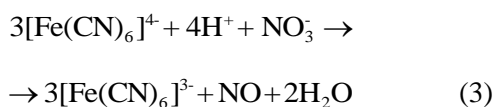
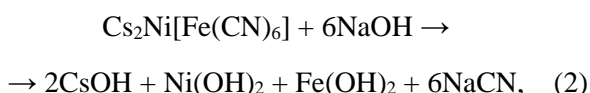
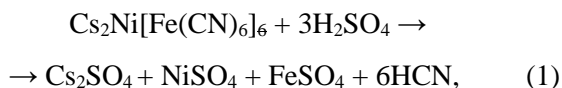


Рис. 3. Зависимость адсорбции ионов цезия на композитные ПАН-ФЦ К-Ni волокна от времени контакта.  $C_0 = 124$  мг/л, pH = 9,2, 23 °С.

Исследования показали (рис. 3), что равновесие в системе устанавливается в течение первых 15 мин (первая точка измерения). Высокая скорость сорбционного процесса косвенно подтверждает факт формирования ферроцианидного слоя на поверхности волокон в виде наноразмерных агрегатов.

Из многочисленных литературных источников известно, что сорбенты на основе нерастворимых двойных ферроцианидов эффективно поглощают цезий из сложных растворов в широком диапазоне рН. При этом адсорбция возрастает с увеличением рН от 2 до 5 - 7 с последующим небольшим ростом (или стабильным значением) вплоть до рН 9 - 10. Было показано, что пониженные значения адсорбции в кислых растворах связаны с конкуренцией между ионами  $H^+$  и  $Cs^+$ . При низких (рН < 2) и высоких (рН > 11) значениях рН происходит разложение ферроцианидов (согласно схемам 1 - 3) и адсорбция резко падает.



В то же время во многих публикациях отмечается, что свойства ферроцианидных сорбентов зависят от способа их получения (соотношение реагирующих компонентов, температура высушивания осадка и т.д.). Например, в работе [25] провели детальное исследование химической и термической стабильности гранул ферроцианида калия-никеля ( $d < 0,15$  мм), полученных при мольном соотношении реагентов  $Ni/Fe = 1,33$  ( $Ni(NO_3)_2 + K_4[Fe(CN)_6]$ ). Изучая адсорбцию ионов цезия и изменение параметров кристаллической решетки, авторы показали, что синтезированные гранулы химически устойчивы в 8 М HCl или 8 М HNO<sub>3</sub> (24 ч, 20 °С) и разлагаются в щелочных растворах с концентрацией NaOH выше 1 М.

На рис. 4 представлены значения адсорбции цезия на синтезированные композитные ПАН-ФЦ К-Ni волокна при различных значениях рН. Можно видеть, что адсорбция минимальна в кислом растворе (рН ~ 2). Максимальное количество цезия было извлечено композитными волокнами из нейтрального раствора. С увеличением рН до 12 адсорбция постепенно уменьшается.

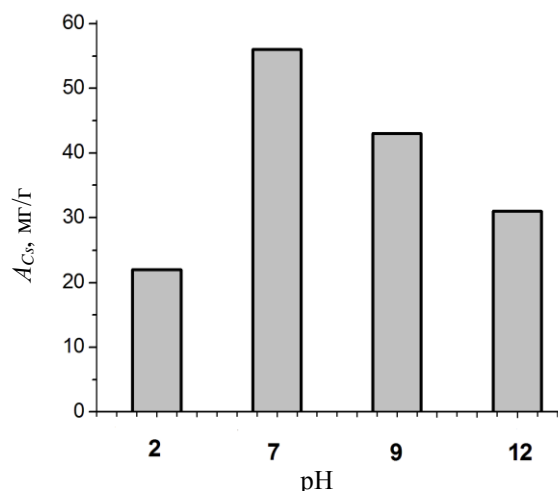


Рис. 4. Зависимость адсорбции ионов цезия на композитные ПАН-ФЦ К-Ni волокна от рН раствора.  $C_0 - 223$  мг/л, 23 °С.

Уменьшение адсорбции в диапазоне рН 7 - 12 можно объяснить несколькими причинами:

в щелочном растворе происходит разложение ферроцианидной фазы;

в адсорбционном процессе участвуют катионообменные группы ПАН матрицы (карбоксильные группы).

Нами была исследована химическая *стабильность* синтезированных композитных волокон в кислых (рН ~2) и щелочных (рН ~12) растворах путем сопоставления результатов адсорбции после одно- и десятисуточных сорбционных экспериментов. Если композитные волокна являются химически нестабильными, то адсорбция после 10 сут их нахождения в агрессивной среде будет меньше односуточной адсорбции вследствие разложения ферроцианидного слоя и выделения ранее адсорбированного цезия в раствор. Согласно результатам исследования, представленным на рис. 5, адсорбция как в кислых, так и щелочных растворах после односуточных экспериментов практически не отличается от адсорбции после десятисуточных экспериментов, что позволяет сделать вывод о хорошей химической стабильности синтезированных композитных волокон как в кислых (до рН ~ 2), так и щелочных (до рН ~ 12) средах. Косвенным подтверждением данному выводу служат также факты отсутствия изменения цвета композитных волокон, а также отсутствие осадка в реакционных колбах.

ПАН волокна, использованные в качестве матрицы для синтеза композитов, содержат карбоксильные группы, которые могут принимать участие в сорбционном процессе. В кислой среде слабые карбоксильные группы находятся в неионизированной форме и не принимают участие

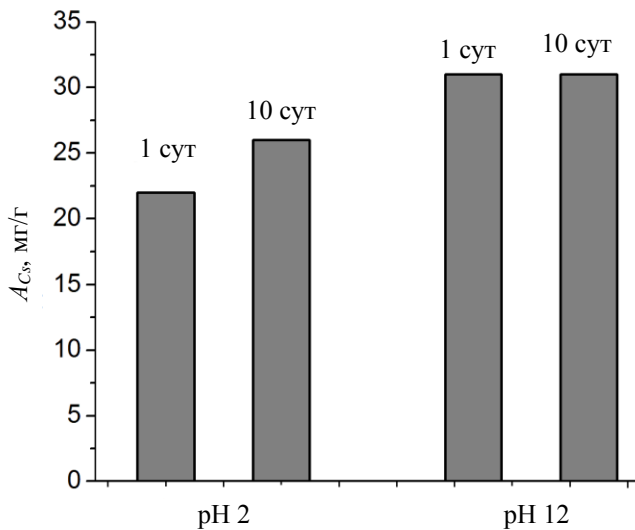


Рис. 5. Адсорбция ионов цезия на композитные ПАН-ФЦ К-Ni волокна из кислых и щелочных растворов после одно- и десятисуточных экспериментов. C<sub>0</sub> = 223 мг/л, 23 °С.

в адсорбции (ионообменном процессе). С ростом pH (pH > 4) карбоксильные группы переходят в ионизированную форму и уже могут адсорбировать ионы цезия. Однако с увеличением pH в растворе происходит увеличение ионов натрия, которые конкурируют в сорбционном процессе с ионами цезия, поэтому значение адсорбции цезия с увеличением pH может уменьшаться.

Таким образом, представленные результаты и рассуждения позволяют сделать предположение, что уменьшение адсорбции цезия синтезированными композитными ПАН-ФЦ К-Ni волокнами при увеличении pH от 7 до 12 связано с участием карбоксильных групп ПАН волокон в сорбционном процессе. Прямым подтверждением данному факту могут рассматриваться эксперименты по десорбции, запланированные в качестве будущего исследования.

Нерастворимые двойные ферроцианиды проявляют высокую селективность по отношению к ионам цезия. Ряд селективности имеет вид: Cs<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> ≈ H<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup> [1]. Это означает, что в мультикомпонентных растворах, содержащих наряду с цезием ионы щелочных металлов, ферроцианиды должны преимущественно извле-

кать ионы цезия. Однако присутствие в растворе конкурирующих ионов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> может сильно снижать адсорбционные параметры.

Чтобы судить о способности синтезированных нами композитных волокон селективно извлекать ионы цезия из мультикомпонентных растворов, содержащих конкурирующие ионы калия и натрия, были проведены исследования по сорбции <sup>137</sup>Cs из высокосолевых растворов на основе рапы из лимана Куяльник (Одесса). Рапа имеет хлоридный натриево-магниевый состав [26]. Основными составляющими являются следующие компоненты, мг/л: анионы Cl<sup>-</sup> – 60529 - 86550, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 229 - 337, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 3183 - 4410; катионы Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> – 22951 - 34644, Mg<sup>2+</sup> – 4957 - 7470, Ca<sup>2+</sup> – 1425 - 2012. В качестве микрокомпонентов в рапе обнаружены Br, F, B, Pb, Cd, Cu, Zn, V, Cr, Hg, кремневая кислота, фенолы, гуминовые кислоты, жирные кислоты, полисахариды. Суммарная минерализация рапы 94 - 132 г/л, pH ~ 7,2.

Нами были приготовлены растворы с pH ~ 7 на основе дистиллированной воды (раствор 1) и на основе рапы из лимана Куяльник (растворы 2 и 3) с разным соотношением <sup>137</sup>Cs к сумме ионов натрия и калия, в которых были проведены измерения активности после 24 ч сорбции.

Результаты, представленные в таблице, показывают, что с увеличением ионной силы раствора и содержания конкурирующих ионов натрия и калия возрастает как эффективность адсорбции <sup>137</sup>Cs композитными волокнами, так и коэффициент распределения. Так, после адсорбции <sup>137</sup>Cs из раствора на основе дистиллированной воды при невысоком соотношении ионов цезия к сумме ионов натрия и калия (<sup>137</sup>Cs : (K + Na) = 1 : 2 · 10<sup>2</sup>), значения эффективности адсорбции и коэффициента распределения составили 62 % и 4,9 × 10<sup>2</sup> мл/г соответственно. После адсорбции <sup>137</sup>Cs из раствора на основе рапы из лимана Куяльник при высоком соотношении цезия к сумме ионов натрия и калия (<sup>137</sup>Cs : (K + Na) ~ 1 : 2 · 10<sup>9</sup>) значения эффективности адсорбции и коэффициента распределения увеличились до 99 % и 3,2 · 10<sup>4</sup> см<sup>3</sup>/г соответственно.

**Адсорбция <sup>137</sup>Cs на композитные ПАН-ФЦ К-Ni волокна из растворов на основе дистиллированной воды и рапы из лимана Куяльник**

| Раствор                                   | Раствор                     |                    | Активность, Бк |          | ε, % | K <sub>d</sub> , мл/г  |
|---|-----------------------------|--------------------|----------------|----------|------|------------------------|
|   | <sup>137</sup> Cs: (K + Na) | Минерализация, г/л | Раствор        | Фильтрат |      |                        |
| 1. <sup>137</sup> Cs /дистил. вода        | 1 : 2 · 10 <sup>2</sup>     | <1                 | 2380           | 902      | 62,0 | 492                    |
| 2. <sup>137</sup> Cs /рапа + дистил. вода | 1 : 1 · 10 <sup>9</sup>     | 40                 | 2380           | 349      | 85,3 | 1,75 · 10 <sup>3</sup> |
| 3. <sup>137</sup> Cs/рапа + дистил. вода  | 1 : 2 · 10 <sup>9</sup>     | 80                 | 2380           | 22       | 99,1 | 3,2 · 10 <sup>4</sup>  |

Представленные результаты свидетельствуют о высокой селективности синтезированных композитных волокон на основе ПАН-ФЦ К-Ni в присутствии большого избытка конкурирующих ионов калия и натрия. Адсорбционные параметры увеличиваются с повышением солевого фона и концентрации ионов калия и натрия.

### Выводы

Рассмотрен перспективный метод синтеза новых композитных волокон для селективного извлечения цезия из загрязненных вод путем *in situ* осаждения слоя ферроцианида калия-никеля на поверхность модифицированных ПАН волокон. Результаты электронно-микроскопического и инфракрасного исследований подтверждают формирование ферроцианидного слоя на поверхности волокон.

Сорбционные эксперименты с использованием стабильного нуклида и радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  показали, что композитные ПАН волокна с

осажденным слоем ферроцианида калия-никеля характеризуются высокой скоростью сорбции:

полное связывание ионов цезия происходит в течение первых 15 мин сорбции;

показывают рН-зависимый характер сорбции с наивысшими значениями адсорбции в нейтральных растворах;

имеют высокую химическую стабильность как в кислых, так и щелочных растворах;

характеризуются высокой селективностью относительно ионов цезия в присутствии значительного избытка конкурирующих ионов натрия и калия;

эффективность адсорбции увеличивается с ростом солесодержания в растворе.

Синтезированные волокна могут быть рекомендованы для выделения радиоизотопов цезия из природных и промышленных вод, а также для очистки низкоактивных ЖРО с высоким содержанием конкурирующих ионов калия и натрия.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тананаев И.В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я. и др. Химия ферроцианидов. - М.: Наука, 1971. - 320 с.
2. Tusa E.H., Paavola A., Harjula R. et al. Industrial Scale Removal of Cesium with Hexacyanoferrate Exchanger - Process Realization and Test Run // *Nucl. Technol.* - 1994. - Vol 107. - P. 279 - 284.
3. Koivula R., Harjula R., Lehto J. Selective removal of radionuclides from nuclear waste effluents with inorganic ion exchangers // NATO advanced research workshop "Combined and hybrid adsorbents: fundamentals and applications", Kyiv, Pushcha-Vodytsa, Ukraine, 15 - 17 Sept. 2005. - Kyiv, 2005. - P. 171 - 176.
4. Милютин В.В., Ершов Б.Г. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии // Вопросы радиационной безопасности. - 2015. - Т. 79(3). - С. 52 - 55.
5. Vincent T., Vincent C., Guibal E. Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents - A Mini-Review // *Molecules.* - 2015. - Vol. 20. - P. 20582 - 20613.
6. Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю. Неорганический сорбент для ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. - 2004. - Т. 46(2). - С. 171 - 175.
7. Корчагин Ю.П. Исследование и применение селективных неорганических сорбентов для совершенствования систем переработки жидких радиоактивных отходов АЭС: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Всерос. науч.-исслед. ин-т по эксплуатации атомных электростанций. - М., 1999. - 24 с.
8. Logunov, M. V., Skobtsov A. S., Soldatov B. V. et al. Research and application of inorganic selective sorbents at Mayak PA // *C. R. Chimie.* - 2004. - Vol. 12. - P. 1185 - 1190.
9. Šebesta F. Composite sorbents of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix I. Methods of modification of properties of inorganic ion-exchangers for application in column packed beds // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 1997. - Vol. 220(1). - P. 77 - 88.
10. Ремез В.П., Зеленин В.И., Смирнов А.Л. и др. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе I. Перспективные сорбенты для радиохимического анализа // *Сорбц. хромат. процессы.* - 2009. - Т. 9(5). - С. 627 - 632.
11. Remez V.P., Zheltonozhko E.V., Sapozhnikov Yu.A. The experience of using Anfezh sorbent for recovery of radioactive caesium from sea water // *J. Radiat. Protect. Dosimetry.* - 1998. - Vol. 75(1 - 4). - P. 77 - 78.
12. Kamenik, J., Dulaiova, H., Šebesta, F. et al. Fast concentration of dissolved forms of cesium radioisotopes from large seawater samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 2013. - Vol. 296(2). - P. 841 - 846.
13. Johnson B.E., Santschi P.H., Addleman R.S. et al. Collection of fission and activation product elements from fresh and ocean waters: A comparison of traditional and novel sorbents // *Appl. Radiat. Isot.* - 2011. - Vol. 69(1). - P. 205 - 216.
14. Sinha P.K., Lal K.B., Ahmed Jaleel. Development of a novel composite by coating polyacrylic fibres with hexacyanoferrates for the removal of Cs from radioactive liquid waste // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 1998. - Vol. 238, No. 1 - 2. - P. 51 - 59.
15. Железнов В.В., Высоцкий В. Применение углеродных волокнистых ферроцианидных сорбентов для выделения цезия и кобальта из больших объемов морской воды // *Атомная энергия.* - 2002. - Т. 92(6). - С. 460 - 466.
16. Bondar Yu., Kuzenko S., Han D-H. Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric

- // *Nanoscale Res. Lett.* - 2014. - Vol. 9. - P. 180.
17. *Galysh V.V., Kartel M.T., Milyutin V.V. et al.* Composite cellulose-inorganic sorbents for <sup>137</sup>Cs recovery // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 2014. - Vol. 301(2). - P. 315 - 321.
  18. *Šebesta F., John J., Motl A.* Phase II Report on the Evaluation of Polyacrylonitrile (PAN) as a Binding Polymer for Absorbers Used to Treat Liquid Radioactive Wastes // SAND96-1088. - 1996.
  19. *Moon J-K., Kim K-W., Jung C-H. et al.* Preparation of organic-inorganic composite adsorbent beads for removal of radionuclides and heavy metal ions // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 2000. - Vol. 246(2). - P. 299 - 307.
  20. *Nilchi A., Saberi R., Moradi M. et al.* Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution // *Chem. Eng. J.* - 2011. - Vol. 172(1). P. 572 - 580.
  21. *Грачек В.И., Лысенко Г.Н., Акулч З.И. и др.* Исследование строения хелатных волоконистых ионитов методом ИК спектроскопии // *ЖОХ.* - 2009. - Т. 79(3). - С. 360 - 365.
  22. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Пер. с англ., под ред. Ю. А. Пентина. - М.: Мир, 1991. - 536 с.
  23. *Mimura H., Lehto J., Harjula R.* Ion Exchange of Cesium on Potassium Nickel Hexacyanoferrate(II)s // *J. Nucl. Sci. Technol.* -1997. - Vol. 34(5). - P. 484 - 489.
  24. *Valsala T.P. Joseph A., Shah J.G. et al.* Synthesis and characterization of cobalt ferrocyanides loaded on organic anion exchanger // *J. Nucl. Materials.* - 2009. - Vol. 384(2). - P. 146 - 152.
  25. *Mimura H., Lehto J., Harjula R.* Chemical and Thermal Stability of Potassium Nickel Hexacyanoferrate (II) // *J. Nucl. Sci. Technol.* -1997. - Vol. 34(6). - P. 582 - 587.
  26. *Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Бабинец С.К. и др.* Особенности ионно-солевого состава воды Куяльницкого лимана // *Вісник ОНУ. Хімія.* - 2006. - Т. 11(1 - 2). - С. 67 - 74.

**Ю. В. Бондар<sup>1</sup>, С. В. Кузенко<sup>1</sup>, В. М. Сливінський<sup>1</sup>, Т. І. Коромисліченко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, Київ

<sup>2</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, Київ

#### НОВІ КОМПОЗИТНІ ВОЛОКНА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ І СТИЧНИХ ВОД ВІД РАДІОНУКЛІДІВ ЦЕЗІУ

Для селективного вилучення цезію із забруднених вод був синтезований новий композитний сорбент на основі модифікованих поліакрилонітрильних волокон з осадженою на поверхні волокон неорганічною фазою фероціаніду калію-нікелю. Показано, що фероціанідний шар осідає на поверхні волокон у вигляді щільного рівномірного шару, який складається з округлих наноагрегатів (~ 40 - 50 нм). Композитні волокна мають високу хімічну стійкість як у лужних, так і кислих розчинах. Сорбційні експерименти продемонстрували, що синтезовані волокна є високоселективним сорбентом і можуть бути використані для очищення природних вод і високосольових розчинів від радіонуклідів цезію.

*Ключові слова:* композитний сорбент, поліакрилонітрильні волокна, фероціанід калію-нікелю, селективність, <sup>137</sup>Cs, високосольові розчини, рідкі радіоактивні відходи.

**Yu. V. Bondar<sup>1</sup>, S. V. Kuzenko<sup>1</sup>, V. M. Slyvinsky<sup>1</sup>, T. I. Koromyslichenko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> State institution "Institute of Environmental Geochemistry", National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

<sup>2</sup> M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

#### NEW COMPOSITE FIBRES FOR NATURAL AND WASTE WATERS DECONTAMINATION FROM CESIUM RADIONUCLIDES

New composite adsorbent based on modified polyacrylonitrile fibers is synthesized by in situ deposition of potassium-nickel ferrocyanide layer on the fibers' surface. It is shown that the ferrocyanide phase forms a compact homogeneous layer on the fibers' surface consisted of rounded nanoaggregates (~ 40 - 50 nm). Composite fibers are chemically stable in both acidic and alkaline solutions. Sorption experiments have demonstrated that synthesized fibers are high-selective adsorbents and can be used for the purification of natural waters and high-salt solutions from cesium radionuclides.

*Keywords:* composite adsorbent, polyacrylonitrile fibers, potassium-nickel ferrocyanide, selectivity, <sup>137</sup>Cs, high-salt solutions, liquid radioactive waste.

#### REFERENCES

1. *Tananaev I.V., Saifer G.B., Kharitonov Yu.Ya. et al.* Ferrocyanide chemistry. - Moskva: Nauka, 1971. - 320 p. (Rus)
2. *Tusa E.H., Paavola A., Harjula R. et al.* Industrial Scale Removal of Cesium with Hexacyanoferrate Exchanger - Process Realization and Test Run // *Nucl. Technol.* - 1994. - Vol 107. - P. 279 - 284.
3. *Koivula R., Harjula R., Lehto J.* Selective removal



- of radionuclides from nuclear waste effluents with inorganic ion exchangers // NATO advanced research workshop "Combined and hybrid adsorbents: fundamentals and applications", Kyiv, Pushcha-Vodytsa, Ukraine, 15 - 17 Sept. 2005. - Kyiv, 2005. - P. 171 - 176.
4. *Milyutin V.V., Ershov B.G.* // *Voprosy radiatsionnoj bezopasnosti.* - 2015. - Vol. 79(3). - P. 52 - 55. (Rus)
  5. *Vincent T., Vincent C., Guibal E.* Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents - A Mini-Review // *Molecules.* - 2015. - Vol. 20. - P. 20582 - 20613.
  6. *Sharygin L.M., Muromskij A.Yu.* // *Radiokhimiya.* - 2004. - Vol. 46(2). - P. 171 - 175. (Rus)
  7. *Korchagin Yu.P.* Research and application of selective inorganic sorbents for the systems for processing of liquid radioactive nuclear waste improvement: Thesis / All-Russian Research Institute for Nuclear Power Plants Operation. - Moskva, 1999. - 24 p. (Rus)
  8. *Logunov, M. V., Skobtsov A. S., Soldatov B. V. et al.* Research and application of inorganic selective sorbents at Mayak PA // *C. R. Chimie.* - 2004. - Vol. 12. - P. 1185 - 1190.
  9. *Šebesta F.* Composite sorbents of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix I. Methods of modification of properties of inorganic ion-exchangers for application in column packed beds // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 1997. - Vol. 220(1). - P. 77 - 88.
  10. *Remez V.P., Zelenin V.I., Smirnov A.L. et al.* // *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* - 2009. - Vol. 9(5). - P. 627 - 632. (Rus)
  11. *Remez V.P., Zheltonozhko E.V., Sapozhnikov Yu.A.* The experience of using Anfezh sorbent for recovery of radioactive caesium from sea water // *J. Radiat. Protect. Dosimetry.* - 1998. - Vol. 75(1 - 4). - P. 77 - 78.
  12. *Kamenik, J., Dulaiova, H., Šebesta, F. et al.* Fast concentration of dissolved forms of cesium radioisotopes from large seawater samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 2013. - Vol. 296(2). - P. 841 - 846.
  13. *Johnson B.E., Santschi P.H., Addleman R.S. et al.* Collection of fission and activation product elements from fresh and ocean waters: A comparison of traditional and novel sorbents // *Appl. Radiat. Isot.* - 2011. - Vol. 69(1). - P. 205 - 216.
  14. *Sinha P.K., Lal K.B., Ahmed Jaleel.* Development of a novel composite by coating polyacrylic fibres with hexacyanoferrates for the removal of Cs from radioactive liquid waste // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 1998. - Vol. 238, No. 1 - 2. - P. 51 - 59.
  15. *Zhelezov V.V., Vysotskij B.* // *Atomnaya energiya.* - 2002. - Vol. 92(6). - P. 460 - 466. (Rus)
  16. *Bondar Yu., Kuzenko S., Han D-H.* Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric // *Nanoscale Res. Lett.* - 2014. - Vol. 9. - P. 180.
  17. *Galysh V.V., Kartel M.T., Milyutin V.V. et al.* Composite cellulose-inorganic sorbents for <sup>137</sup>Cs recovery // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 2014. - Vol. 301(2). - P. 315 - 321.
  18. *Šebesta F., John J., Motl A.* Phase II Report on the Evaluation of Polyacrylonitrile (PAN) as a Binding Polymer for Absorbers Used to Treat Liquid Radioactive Wastes // SAND96-1088. - 1996.
  19. *Moon J-K., Kim K-W., Jung C-H. et al.* Preparation of organic-inorganic composite adsorbent beads for removal of radionuclides and heavy metal ions // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 2000. - Vol. 246(2). - P. 299 - 307.
  20. *Nilchi A., Saberi R., Moradi M. et al.* Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution // *Chem. Eng. J.* - 2011. - Vol. 172(1). P. 572 - 580.
  21. *Grachek V.I., Lysenko G.N., Akulich Z.I. et al.* // *Zhurnal obshchej khimii.* - 2009. - Vol. 79(3). - P. 360 - 365. (Rus)
  22. *Nakamoto K.* *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / Translated from English, Ed. Pentin Yu.* - Moskva: Mir, 1991. - 536 p. (Rus)
  23. *Mimura H., Lehto J., Harjula R.* Ion Exchange of Cesium on Potassium Nickel Hexacyanoferrate(II)s // *J. Nucl. Sci. Technol.* -1997. - Vol. 34(5). - P. 484 - 489.
  24. *Valsala T.P. Joseph A., Shah J.G. et al.* Synthesis and characterization of cobalt ferrocyanides loaded on organic anion exchanger // *J. Nucl. Materials.* - 2009. - Vol. 384(2). - P. 146 - 152.
  25. *Mimura H., Lehto J., Harjula R.* Chemical and Thermal Stability of Potassium Nickel Hexacyanoferrate (II) // *J. Nucl. Sci. Technol.* -1997. - Vol. 34(6). - P. 582 - 587.
  26. *Ennan A.A., Shykhaleeva G.N., Babynets S.K. et al.* // *Visnyk Odes'kogo natsional'nogo universytetu. Khimiya.* - 2006. - Vol. 11(1 - 2). - P. 67 - 74. (Rus)

Надійшла 18.11.2016  
Received 18.11.2016