

Ю. В. Бондарь¹, С. В. Кузенко¹, В. М. Сливинский¹, Т. И. Коромысличенко²

¹ ГУ "Институт геохимии окружающей среды" НАН Украины, Киев

² Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко 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, ¹³⁷Cs, высокосолевые растворы, жидкие радиоактивные отходы.

Введение

Селективное удаление ионов ¹³⁷Cs 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 NaNO₃, 240 г/л) кубовых остатков АЭС «Ловииса» (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}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 К-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}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_τ – 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 (ε , %), 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}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}Cs радиометрическим методом. Коэффициент распределения ^{137}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}Cs в пробах проводили с использованием гамма-спектрометра АИ-1024.

Химическую стабильность композитных волокон определяли в кислых (рН ~2) и щелочных (рН ~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 ~ 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 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 ~ 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 ~ 8 время достижения равновесия составило всего несколько минут.

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

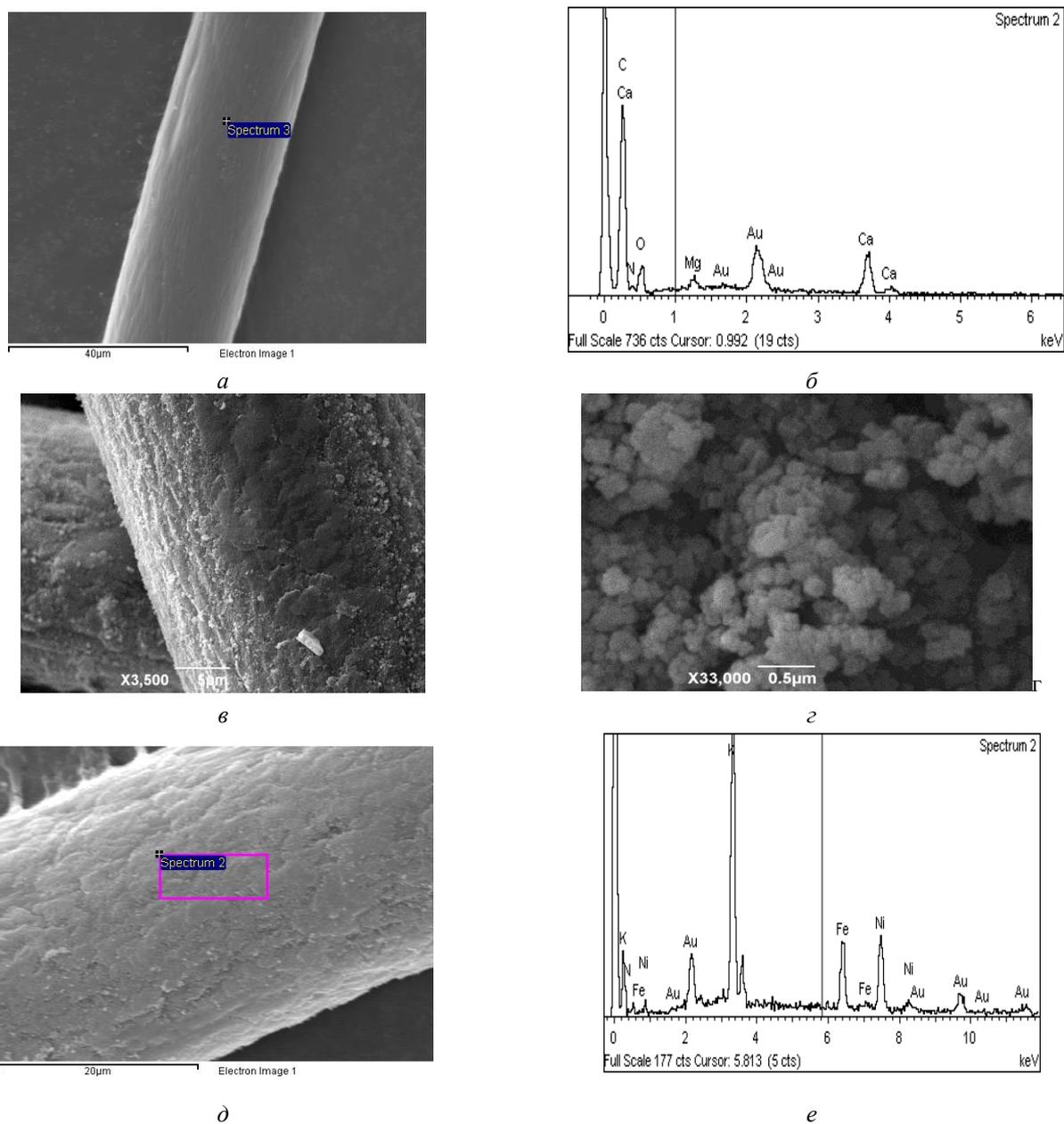


Рис. 1. Микрофотографии исходных ПАН волокон (*a, б*) и композитных волокон с осажженным слоем ФЦ К-Ni (*в - e*).

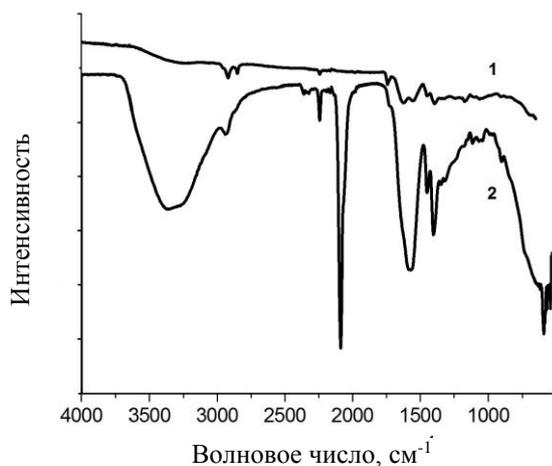


Рис. 2. ИК спектры исходных ПАН волокон (1) и композитных волокон с осажженным слоем ФЦ К-Ni (2).

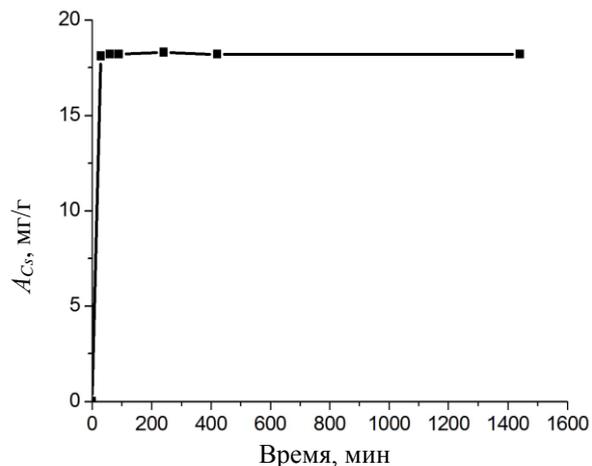
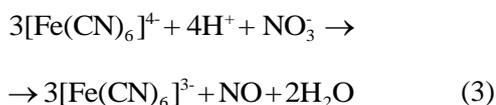
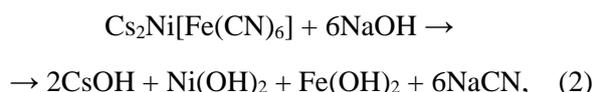
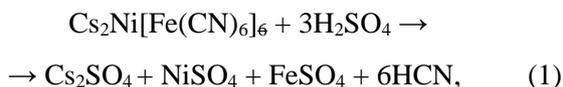


Рис. 3. Зависимость адсорбции ионов цезия на композитные ПАН-ФЦ К-Ni волокна от времени контакта. $C_0 = 124$ мг/л, $pH = 9,2$, 23 °C.

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_3 (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.

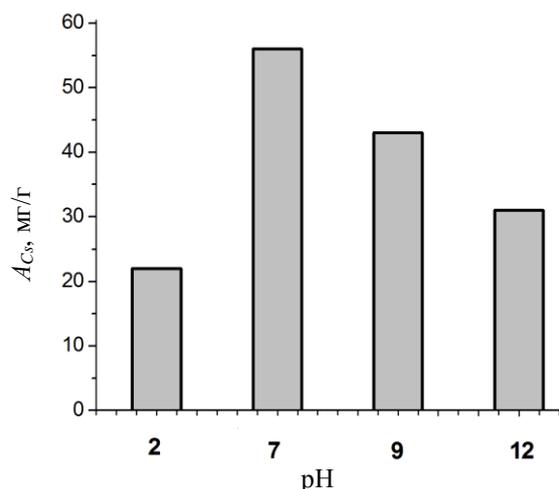


Рис. 4. Зависимость адсорбции ионов цезия на композитные ПАН-ФЦ К-Ni волокна от рН раствора. $C_0 - 223$ мг/л, 23 °С.

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 неионизованной форме и не принимают участие

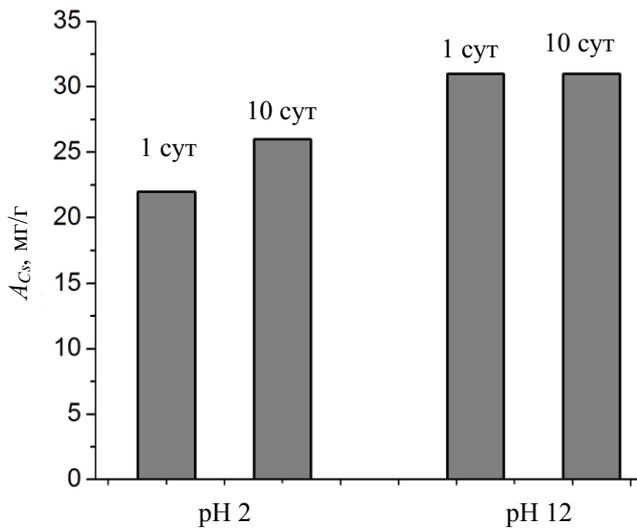


Рис. 5. Адсорбция ионов цезия на композитные ПАН-ФЦ К-Ni волокна из кислых и щелочных растворов после одно- и десятисуточных экспериментов. C₀ = 223 мг/л, 23 °С.

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⁺ > Rb⁺ > K⁺ > NH₄⁺ > Na⁺ ≈ H⁺ > Li⁺ [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⁺ и K⁺ 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 ¹³⁷Cs 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⁻ – 60529 - 86550, HCO₃⁻ – 229 - 337, SO₄²⁻ – 3183 - 4410; катионы Na⁺ + K⁺ – 22951 - 34644, Mg²⁺ – 4957 - 7470, Ca²⁺ – 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 ¹³⁷Cs 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 ¹³⁷Cs композитными волокнами, так и коэффициент распределения. Так, после адсорбции ¹³⁷Cs из раствора на основе дистиллированной воды при невысоком соотношении ионов цезия к сумме ионов натрия и калия (¹³⁷Cs : (K + Na) = 1 : 2 · 10²), значения эффективности адсорбции и коэффициента распределения составили 62 % и 4,9 × 10² мл/г соответственно. После адсорбции ¹³⁷Cs из раствора на основе рапы из лимана Куяльник при высоком соотношении цезия к сумме ионов натрия и калия (¹³⁷Cs : (K + Na) ~ 1 : 2 · 10⁹) значения эффективности адсорбции и коэффициента распределения увеличились до 99 % и 3,2 · 10⁴ см³/г соответственно.

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

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

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}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. *Ремез В.П., 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 ¹³⁷Cs 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., Акулич З.И. и др.* Исследование строения хелатных волокнистых 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. Бондар¹, С. В. Кузенко¹, В. М. Сливінський¹, Т. І. Коромислiченко²

¹ ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України, Київ

² 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, ¹³⁷Cs, високосольові розчини, рідкі радіоактивні відходи.

Yu. V. Bondar¹, S. V. Kuzenko¹, V. M. Slyvinsky¹, T. I. Koromyslichenko²

¹ State institution "Institute of Environmental Geochemistry", National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

² 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, ¹³⁷Cs, 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.* // Sorbtionnye 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 ¹³⁷Cs 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