

<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.041>
УДК 502.65:621.039.75:628.3

Бондар Ю. В., Кузенко С. В., Сливінський В. М.

Бондар Ю. В., к. геол.-мін. н., ст. н. сп., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», juliavad_peremoga@ukr.net
Кузенко С. В., н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»
Сливінський В. М., головний програміст, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИТНИХ ВОЛОКОН ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЛУЧЕННЯ ^{137}Cs З МОДЕЛЬНОГО МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОГО РОЗЧИНУ

Розробка селективних сорбентів для зменшення об'ємів рідких радіоактивних відходів є актуальною проблемою. Для вилучення ^{137}Cs із забруднених вод особливий інтерес становлять композитні сорбенти з активною фероціанідною фазою. Полімерні волокна – перспективна основа для синтезу композитних сорбентів, оскільки композитні волокна можуть бути отримані в одну стадію – шляхом формування фероціанідного шару на поверхні волокон у розчині (in situ). Був синтезований композитний сорбент на основі поліакрилонітрильних волокон з шаром фероціаніду калію-міді на поверхні волокон. В даній роботі представлено експериментальні результати використання синтезованого композитного сорбенту для вилучення ^{137}Cs з модельних розчинів на основі дистильованої води і з високосольового розчину на основі ропи з лиману. Куяльник. Отримані результати показують, що синтезовані композитні волокна з шаром фероціаніду калію-міді ефективно вилучають ^{137}Cs . Ступінь вилучення цезію з розчину на основі дистильованої води сягає ~ 93%, а коефіцієнт розподілу – $4,1 \times 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$. Про високу селективність по відношенню до ^{137}Cs свідчать отримані результати сорбції з високосольового розчину на основі ропи лиману Куяльник. При високому вмісті конкуруючих іонів натрію і калію в розчині ступінь вилучення і коефіцієнт розподілу мають значення 99% і $1,9 \times 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$ відповідно. Представлені результати схожі на дані, що були отримані для композитних поліакрилонітрильних волокон з шаром фероціаніду калію-нікелю, проте композитні волокна з шаром фероціаніду калію-міді показують більш високі адсорбційні параметри. Синтезовані композитні волокна можуть бути рекомендовані для виділення радіоізоотопів цезію з природних і промислових вод, а також для очищення низькоактивних рідких радіоактивних відходів з високим вмістом конкуруючих іонів калію і натрію.

Ключові слова: композитний сорбент, поліакрилонітрильні волокна, фероціанід калію-міді, селективність, ^{137}Cs , рідкі радіоактивні відходи.

Вступ. Сучасний розвиток атомної енергетики значною мірою буде залежати від екологічно прийнятного вирішення проблеми поводження з рідкими радіоактивними відходами (РРВ). Відповідно до сучасних концепцій поводження з РРВ найбільш доцільним способом переробки низькоактивних відходів є сорбційне вилучення радіонуклідів до досягнення залишкової активності рівня зняття з регулюючого контролю.

Оскільки основними радіонуклідами, які зумовлюють понад 90% активності низькоактивних РРВ, є довгоживучі ізотопи ^{137}Cs та ^{90}Sr , основна увага приділяється розвитку технологій сорбційного вилучення саме цих радіонуклідів. Водночас найбільший інтерес становлять неорганічні сорбційні матеріали, які характеризуються високою радіаційною, термічною і хімічною стійкістю, селективністю до радіонуклідів [1, 2].

У багатьох лабораторіях світу проводиться пошук селективних сорбентів для радіонуклідів цезію

[1 - 4]. Наприклад, систематичні дослідження, проведені в ІФХЕ РАН [4], дозволили визначити найбільш ефективні матеріали для вилучення ^{137}Cs із забруднених вод – нерозчинні фероціаніди перехідних металів, силікотитанат натрію, а також резорцинформальдегідна смола.

Особливий інтерес становлять сорбенти на основі нерозчинних фероціанідів (ФЦ). Численні дослідження показали, що нерозчинні подвійні фероціаніди двовалентних перехідних металів (Ni, Cu, Fe, Co, Zn та ін.) із загальною формулою $M_{2n}^I M_{2-n}^{II} [Fe(CN)_6]$ можуть селективно вилучати іони цезію в широкому діапазоні рН навіть з високосольових розчинів [5]. Однак, нерозчинні ФЦ синтезують зазвичай у вигляді ультрадисперсних частинок, які малопридатні для практичного використання у зв'язку з їх низькою механічною міцністю і пептизацією. Щоб подолати ці недоліки, було запропоновано синтез гранульованих фероціанідів (шляхом форму-

вання хімічно і механічно стійких гранул з попередньо синтезованих частинок фероціанідів), або композитних сорбентів (шляхом осадження (або внесення) ультрадисперсних частинок фероціанідів на/в тверді матриці-носії) [3, 6-14]. Властивості фероціанідних сорбентів і галузь їх застосування залежать від способу отримання та природи матриці-носія [3, 6].

Незважаючи на те, що в Україні існує велика потреба в сорбентах як для проведення експрес-визначення радіонуклідів цезію в природних і технологічних розчинах, так і для очищення РРВ, випуск вітчизняних селективних сорбентів не налагоджений, не зважаючи на те, що є цікаві експериментальні роботи в цьому напрямі [12, 13, 15, 16].

З точки зору можливості промислового випуску недорогих селективних сорбентів з фероціанідною фазою перспективними є композити на основі полімерних волокон. Такі композити об'єднують унікальні властивості фероціанідної фази (висока швидкість хімічних реакцій, селективність по відношенню до іонів цезію) і корисні технологічні властивості полімерних волокон (хімічна стійкість, висока питома поверхня і висока гідравлічна проникність волокнистої структури).

На відміну від більшості технологій отримання композитних сорбентів, які складаються з 2х стадій (синтез фероціанідної фази і внесення ФЦ частинок в/на тверду матрицю-носії), композитні волокна можуть бути отримані в одну стадію – шляхом формування ФЦ фази на поверхні волокна у розчині (in situ). Використовуючи одностадійну стратегію, ми отримали композитні сорбенти з фероціанідною фазою на основі поліпропіленових та поліакрилонітри-

льних волокон та протестували їх в якості селективних сорбентів для іонів цезію [12 - 14]. Результати експериментів з селективної сорбції ^{137}Cs із модельних мультикомпонентних розчинів у присутності значного надлишку іонів натрію і калію на композитні поліакрилонітрильні (ПАН) волокна з шаром фероціаніду К-Ni продемонстрували високі значення коефіцієнта розподілу [13]. Для композитних ПАН волокон з шаром фероціаніду К-Сi таких даних нема.

Метою даного дослідження є апробація композитного сорбенту на основі ПАН волокон з осадженим на поверхні волокон шаром фероціаніду К-Сi в процесі сорбції ^{137}Cs із модельних розчинів і порівняння експериментальних результатів з результатами, які були отримані для композитних волокон з шаром фероціаніду К-Ni.

Експериментальна частина. Метод синтезу композитних волокон та основні аналітичні процедури детально описані в [12].

Результати та обговорення. Вихідними волокнами для синтезу композитних сорбентів з активною фазою фероціаніду калію-міді (ФЦ(К-Сi)) служили поліакрилонітрильні волокна з карбоксильними групами. Після осадження шару ФЦ(К-Сi) кремевий колір вихідних ПАН волокон змінився на темно-коричневий. На СЕМ-зображенні композитного волокна видно, що фероціанідна фаза осаджується на поверхні волокон у вигляді щільного рівномірного шару (рис.1). Результати мікроаналізу в зазначеній області на поверхні волокна показали присутність елементів, що відповідають складу фероціаніду калію-міді – С, N, Fe, К, Сi.

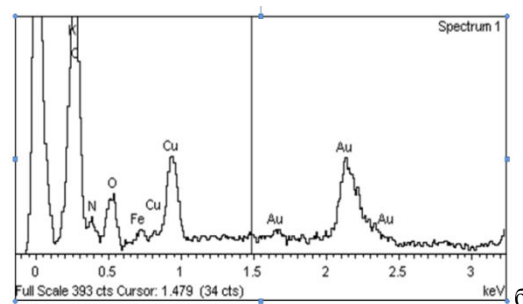
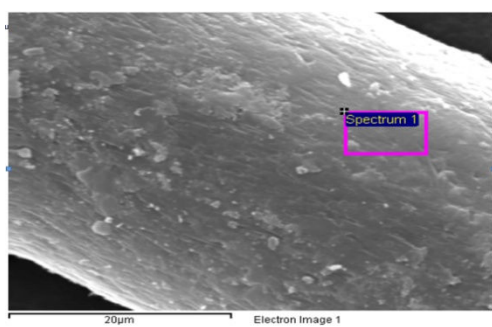
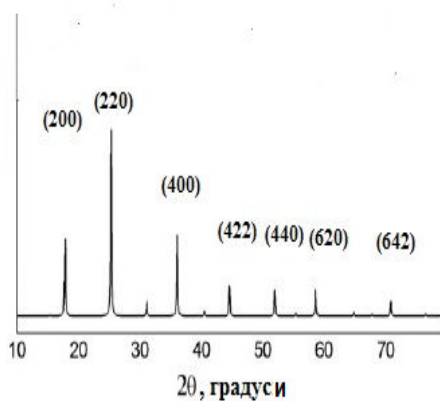


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні композитного волокна з осадженим шаром ФЦ(К-Сi) (а) і результати мікроаналізу в зазначеній області на поверхні композитного волокна (б).

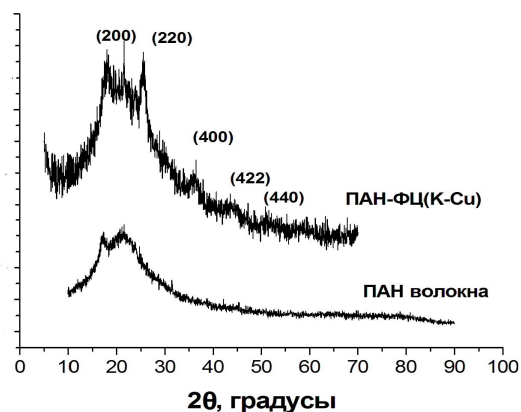
Fig.1. SEM image of the composite fibers' surface (a) and results of microanalysis of the fiber surface's selected area (b)

Формування шару ФЦ(К-Сi) на поверхні ПАН волокон також підтверджується даними рентгенофазового дослідження (рис.2). На рис.2а представ-

лена типова рентгеновська дифрактограма ФЦ(К-Ni) [17], а дифрактограми вихідних ПАН волокон і волокон з шаром ФЦ(К-Сi) показані на рис.



а



б

Рис.2. Типова рентгенівська дифрактограма ФЦ(К-Ni) (а); дифрактограми вихідних ПАН волокон та композитних волокон з шаром ФЦ(К-Cu) (б).

Fig.2. -ray diffractogram of the K-Ni ferrocyanide (a); X-ray diffractograms of the original PAN fibers and composite fibers with the layer of K-Cu ferrocyanide (b)

Можна бачити, що піки на дифрактограмі композитних волокон є накладенням піків дифракції вихідних ПАН волокон і фероціанідної фази. На дифрактограмі композитних волокон з'явилися нові піки при $2\theta = 17,5^\circ$ і $25,1^\circ$, $30,6^\circ$, $35,6^\circ$, $40,4^\circ$, $44,5^\circ$ та ін. (ідентичні пікам для фероціаніду К-Ni на рис. 2а), які вказують на появу нової кристалічної фази з гранецентрованою кубічною ґраткою.

Нерозчинні подвійні фероціаніди проявляють високу селективність по відношенню до іонів цезію. Ряд селективності має вигляд: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ \approx \text{H}^+ > \text{Li}^+$ [5]. Це означає, що в мультикомпонентних розчинах, що містять поряд з цезієм іони лужних металів, фероціаніди повинні переважно вилучати іони цезію. Однак, присутність у розчині конкуруючих іонів K^+ , NH_4^+ і Na^+ може сильно знижувати адсорбційні параметри.

Щоб судити про здатність синтезованих композитних волокон селективно вилучати радіонукліди цезію з високосольового розчину були проведені дослідження з сорбції ^{137}Cs з двох модельних розчинів (рН ~ 7) – на основі дистильованої води (розчин 1) і з високосольового розчину на основі ропи з лиману Куяльник (розчин 2).

Ропи з лиману Куяльник (Одеса) має хлоридний натрієво-магнієвий склад [18]. Основними складовими є наступні компоненти, мг/л: аніони Cl^- – 60529 – 86550, HCO_3^- – 229 – 337, SO_4^{2-} – 3183 – 4410; катіони $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ – 22951 – 34644, Mg^{2+} – 4957 – 7470, Ca^{2+} – 1425 – 2012. У якості мікрокомпонентів у ропі виявлені Br, F, B, Pb, Cd, Cu, Zn, V, Cr, Hg, кремнієва кислота, феноли, гумінові кислоти, жирні кислоти, полісахариди. Сумарна мінералізація ропи 94 – 132 г/л, рН $\sim 7,2$. За даними проведених нами досліджень вміст стабільного цезію в ропі $\sim 1,0$ мг/л, а співвідношення K/Na $\sim 1/80$.

До модельних розчинів додали задану кількість радіоактивного цезію ($^{137}\text{CsNO}_3$) і залишали роз-

чини на добу для досягнення рівноваги між ^{137}Cs та іншими компонентами. Потім в колби з підготовленими розчинами (15 мл) внесли композитні волокна (0,05 г) та після 24 годин сорбції виміряли активність фільтрату і розраховували ступінь вилучення іонів радіоцезію з розчину (ϵ) та коефіцієнт розподілу (K_d) (табл. 1).

Отримані результати показують, що синтезовані композитні волокна з шаром фероціаніду К-Cu ефективно вилучають ^{137}Cs . Ступінь вилучення цезію з розчину на основі дистильованої води сягає $\sim 93\%$, а K_d – $4,1 \times 10^3$ см³/г. Про високу селективність по відношенню до ^{137}Cs свідчать результати сорбції з високосольового розчину на основі ропи з лиману Куяльник. При високому вмісті конкуруючих іонів натрію і калію в розчині ступінь вилучення і коефіцієнт розподілу мають значення 99% і $1,9 \times 10^4$ см³/г відповідно. Адсорбційні параметри композитних волокон у випадку сорбції з високосольового розчину виявляються вищими, ніж у випадку сорбції з розчину на основі дистильованої води (можливо, унаслідок присутності іонів стабільного цезію в ропі).

У статті [13] представлено результати експериментів для композитних ПАН волокон з шаром ФЦ(К-Ni) щодо дослідження сорбції ^{137}Cs з розчинів, які за складом аналогічні розчинам 1 і 2 даної роботи. Результати для композитних волокон з шаром ФЦ(К-Ni) схожі на дані, що були отримані в даній роботі для композитних волокон з шаром ФЦ(К-Cu) в тому, що коефіцієнт розподілу в розчині на основі дистильованої води виявляється меншим, ніж у розчині на основі ропи з лиману Куяльник ($4,9 \times 10^2$ та $1,75 \times 10^3$ см³/г, відповідно). Проте композитні волокна з шаром ФЦ(К-Cu) показують більш високі адсорбційні параметри.

Таблиця 1. Параметри адсорбції ^{137}Cs на композитні ПАН-ФЦ(К-Сu) волокна з модельних розчинів на основі дистильованої води і ропи з лиману Куяльник

Table 1. Adsorption of ^{137}Cs by the composite fibers with the K-Cu ferrocyanide layer from the solutions based on distilled water and brine from Liman Kuyalnik

№	Розчин	Характеристика розчину		Активність, Бк		ε, %	K _d , см ³ /г
		^{137}Cs : (K+Na)	Мінералізація, г/л	Розчин	Фільтрат		
1	^{137}Cs + дистил. вода	~ 1 : 2 x 10 ²	< 0,2	2380	161	93	4,1x10 ³
2	^{137}Cs + (розчин на основі ропи)	~ 1 : 1 x 10 ⁹ *	~ 40	2380	37	98	1,9x10 ⁴

*Cs загальний : (K+Na) ~ 1: 1.4 x 10⁵ (з урахуванням стабільного цезію, який знаходиться в ропі)

Висновки. Композитний сорбент на основі поліакрилонітрильних волокон з шаром фероціаніду калію-міді був апробований в процесі сорбції ^{137}Cs з модельних розчинів на основі дистильованої води і ропи з лиману Куяльник. Отримані результати показують, що композитні волокна з шаром ФЦ(К-Сu) ефективно вилучають ^{137}Cs . Ступінь вилучення радіоцезію з розчину на основі дистильованої води сягає ~ 93%, а K_d – 4,1x10³ см³/г. Аналогічні параметри при сорбції з високосольового розчину на основі ропи з лиману Куяльник мають значення 99% і 1,9x10⁴ см³/г відповідно. Представлені результати для композитних волокон з шаром ФЦ(К-Сu) схожі на дані, що були отримані для композитних ПАН волокон з шаром ФЦ(К-Ni), але перші показують більш високі адсорбційні параметри. Синтезовані композитні волокна можуть бути рекомендовані для виділення радіоізотопів цезію з природних і промислових вод, а також для очищення низькоактивних рідких радіоактивних відходів з високим вмістом іонів калію і натрію.

Література

1. Waste treatment and immobilization technologies involving inorganic sorbents: IAEA-TECDOC-947. Vienna : IAEA, 1997. 238 p.
2. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. L (5). с. 55—63.
3. Figueiredo B.R., Cardoso S.P., Portugal I., et al. Inorganic ion exchangers for cesium removal from radioactive wastewater // Separation & Purification Reviews. 2017. 46(2). p. 1—31.
4. Милотин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В. и др. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии // Сорбц. хромат. процессы. – 2016. – 16(3). с. 313—322.
5. Тананаев И.В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я. и др. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
6. Vincent T., Vincent C., Guibal E. Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents - A Mini-Review. Molecules. 2015. 20. p. 20582—20613.
7. 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. 107. p. 279—284.
8. Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю. Неорганический сорбент для ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. 2004. 46(2). с. 171—175.

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. 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. 9(5). с. 627—632.

11. Sinha P.K., Lal K.B., Jaleel A. 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. 238(1–2). p. 51—59.

12. Bondar Yu., Kuzenko S., Han D-H. Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric // Nanoscale Res. Lett. 2014. 9. p. 180.

13. Бондарь Ю. В., Кузенко С. В., Сливинский В.М. и др. Новые композитные волокна для очистки природных и сточных вод от радионуклидов цезия. Ядерная физика та енергетика. 2017. 18(1). с. 106—114.

14. Бондарь Ю.В. Синтез нового адсорбента на основе полиакрилонитрильных волокон с осажденным слоем ферроцианида калия-меди для селективного извлечения цезия из загрязненных вод // Доп. НАН України. 2015. 1. с. 166-172.

15. Galysh V.V., Kartel M.T., Milyutin V.V., et al. Composite cellulose-inorganic sorbents for ^{137}Cs recovery. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. 301(2). p. 315 - 321.

16. Стрелко В. В., Милотин В. В., Гелис В. М. и др. Сорбция радионуклидов цезия на полукристаллических силикотитанатах щелочных металлов. Радиохимия. 2015. 57(1). с. 64 – 68.

17. Chang C-Y., Chau L-K., Hu W-P., et al. Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium // Micropor. Mesopor. Mat. 2008. 109 (1-3). p. 505—512

18. Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Бабинцев С.К. и др. Особенности ионно-солевого состава воды Куяльницкого лимана. Вісник ОНУ. Хімія. 2006. 11(1 - 2). с. 67—74.

References

1. Waste treatment and immobilization technologies involving inorganic sorbents (1997), IAEA-TECDOC-947, Vienna , IAEA, 238 p.
2. Myasoedova, G. V., Nikashina, V. A. (2006), Ros. him. zh. (Zh. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva), L (5), pp. 55—63.
3. Figueiredo, B.R., Cardoso, S.P., Portugal, I., et al. (2017), Separation & Purification Reviews., 46(2), pp. 1—31.
4. Milyutin, V.V., Nekrasova, N.A., Haritonov, O.V., et al. (2016), Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy, 16(3), pp 313—322.

5. Tananaev, I.V., Saifer, G.B., Kharitonov, Yu.Ya. et al. (1971), *Ferrocyanide chemistry*, Moskva, Nauka, 1971. - 320 p.
6. Vincent, T., Vincent, C., Guibal, E. (2015), *Molecules*, 20, pp. 20582—20613.
7. Tusa, E.H., Paavola, A., Harjula, R. et al. (1994), *Nucl. Technol.*, 107, pp. 279—284.
8. Sharygin, L.M., Muromskij, A.Yu. (2004), 46(2), pp 171 - 175.)
9. Šebesta, F. (1997), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 220(1), pp. 77—88.
10. Remez, V.P., Zelenin, V.I., Smirnov, A.L. et al. (2009), 9(5), pp. 627 - 632.
11. Sinha, P.K., Lal, K.B., Jaleel, A. (1998), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 238(1 - 2), pp. 51—59.
12. Bondar, Yu., Kuzenko, S., Han, D-H. (2014), *Nanoscale Res. Lett.*, 9, pp. 180.
13. Bondar, Yu.V., Kuzenko, S.V., Slivinskij, V.M., et al. (2017), *Yaderna Fizyka ta Energetyka*, 18(1), pp. 106—114.
14. Bondar, Yu. V. (2015), *Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr.*, 1, pp. 166-172.
15. Galysh, V.V., Kartel, M.T., Milyutin, V.V., et al. (2014), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 301(2), pp. 315 - 321.
16. Strelko, V.V., Milyutin, V.V., Gelis, V.M., et al. (2015), *Radiokhimiya*, 57(1), pp.64 - 68.
17. Chang, C-Y., Chau, L-K., Hu W-P., et al. (2008), *Micropor. Mesopor. Mat.*, 109 (1-3), pp. 505—512.
18. Ennan, A.A., Shykhaleeva, G.N., Babynets, S.K. et al. (2006), *Visnyk Odes'kogo natsional'nogo universytetu. Khimiya*, 11(1 - 2), pp. 67 - 74.

APPLICATION OF COMPOSITE FIBERS WITH THE FERROCYANIDE K-Cu LAYER FOR SELECTIVE REMOVAL OF ¹³⁷Cs FROM MULTICOMPONENT SOLUTION

Bondar Yu., PhD (Geol.-min.S.), senior scientist, SI "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

Kuzenko S., Researcher, SI "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

Slyvinsky V., general programmer, SI "Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

The development of selective adsorbents for liquid radioactive waste amount reduction is an actual problem. Composite adsorbents with the active ferrocyanide phase are of particular interest for ¹³⁷Cs removal from contaminated waters. Polymer fibers are a promising host solid support for the synthesis of composite adsorbents because composite fibers can be synthesized through a one-stage experiment by formation of ferrocyanide layer on the fibers' surface in a solution (in situ). Composite adsorbent based on polyacrylonitrile fibers was synthesized by in situ formation of the ferricyanide K-Cu layer on the fibers' surface. This paper presents the experimental data on ¹³⁷Cs removal from model solutions prepared from distilled water and high-saline solution from Liman Kuyalnik brine. It was found that the synthesized composite fibers with ferrocyanide K-Cu layer can effectively remove ¹³⁷Cs from both solutions. In the case of solution based on distilled water, the adsorption efficiency was 93% and the distribution coefficient - 4,1x10³ cm³/g. High selectivity with regard to ¹³⁷Cs is confirmed by the data on adsorption from the high-saline solution prepared from Liman Kuyalnik brine. In the case of a high concentration of competing sodium and potassium ions in the solution, the adsorption efficiency and distribution coefficient were 99% and 1,9x10⁴ cm³/g, respectively. The obtained results are similar to those for the composite polyacrylonitrile fibers with the ferricyanide K-Ni layer, while the composite fibers with the ferricyanide K-Cu layer demonstrate higher adsorption parameters. The synthesized composite fibers can be recommended for the removal of cesium radionuclides from natural and industrial waters, as well as for the decontamination of low-level liquid radioactive waste with a high content of competing potassium and sodium ions

Keywords: composite adsorbent, polyacrylonitrile fibers, potassium-copper ferrocyanide, selectivity, ¹³⁷Cs, liquid radioactive waste.