

<https://doi.org/10.15407/geotech2020.31.053>
УДК 502.65:621.039.75:628.3

Бондарь Ю. В., Кузенко С. В., Сливинский В. М.

Бондарь Ю. В., к. геол.-мин. н., ст. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», juliavad_peremoga@ukr.net,
<https://orcid.org/0000-0002-5511-1387>

Кузенко С. В., н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Сливинский В. М., главный программист, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

НОВЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ С ФЕРРОЦИАНИДНОЙ ФАЗОЙ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ

*Развитие сорбционных технологий для удаления, разделения и концентрирования радионуклидов является важной проблемой. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка современных методов синтеза эффективных сорбентов. Для селективного выделения радионуклидов особый интерес представляют композитные сорбенты с сорбционно-активной неорганической фазой. Ионообменные смолы являются перспективной матрицей для получения композитных сорбентов путем *in situ* формирования неорганических наночастиц на поверхности/внутри полимерных гранул. В данной статье представлены экспериментальные результаты синтеза композитного сорбента на основе макропористой полистирольной смолы с сульфокислотными группами путем *in situ* формирования сорбционно-активной фазы ферроцианида калия-меди и апробации его для селективного выделения ионов цезия из модельных растворов, содержащих высокие концентрации конкурирующих ионов натрия. Результаты рентгенофазового анализа и электронно-микроскопических исследований подтверждают формирование ферроцианидной фазы на поверхности полимерных гранул в виде плотного равномерного слоя из наноразмерных агрегатов ферроцианида калия-меди. Сорбционные эксперименты показали, что композитные полимерные гранулы с ферроцианидной фазой характеризуются высокой селективностью к ионам цезия в присутствии значительного избытка конкурирующих ионов натрия. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что синтезированный композитный сорбент на основе макропористых полимерных гранул с ферроцианидной фазой представляет интерес для практического использования в процессах сорбционной очистки природных вод и технологических растворов от радионуклидов цезия.*

Ключевые слова: композитный сорбент, ионообменная смола, ферроцианид калия-меди, селективность, ^{137}Cs , жидкие радиоактивные отходы.

Введение

Развитие сорбционных технологий для удаления, разделения и концентрирования радионуклидов как с целью определения их содержания в объектах окружающей среды, так и для очистки технологических растворов предприятий ядерного топливного цикла является важной проблемой, решение которой необходимо для дальнейшего устойчивого развития атомной энергетики Украины.

В связи с этим особую актуальность приобретает разработка современных методов синтеза эффективных сорбентов. Для успешного внедрения сорбенты должны иметь такие характеристики как высокая емкость, селективность к определенному радионуклиду, способность обеспечить очистку больших объемов загрязненных вод, невысокая стоимость.

В практике очистки водных потоков от долгоживущих радионуклидов цезия и стронция, которые находятся в большинстве растворов в ионном состоянии, широкое применение нашли сорбционные методы с использованием как органических, так и неорганических сорбентов. При сорбции этих радионуклидов из мультикомпонентных растворов с высоким содержанием наивысшую эффективность продемонстрировали твердые синтетические неорганические сорбенты, так как они обладают высокой селективностью, химической, термической и радиационной стойкостью [1-3]. Однако этот класс сорбционных материалов не получил широкого внедрения в связи с тем, что такие материалы синтезируют обычно в виде ультрадисперсных частиц, которые малоприспособны для практического использования. Чтобы преодолеть эти недостатки раз-

рабатываются технологии получения композитных сорбентов с сорбционно-активной неорганической фазой. Было предложено два подхода, один из которых состоит в предварительном синтезе мелкодисперсных неорганических частиц и инкорпорации внедрении их в твердую матрицу путем физического смешивания компонентов, а второй – в формировании неорганических частиц *in situ* на поверхности (и в объеме) твердой матрицы. В качестве твердой матрицы были использованы как неорганические (цеолиты, силикагели, гидроксиды титана и циркония, глины и др.), так и органические материалы (полимерные гранулы, волокна, пленки). Выбор твердой матрицы определяется, как правило, активностью загрязненных вод и стратегией последующего обращения с использованным сорбентом [4-8].

Ионообменные смолы являются перспективной матрицей для получения композитных сорбентов с использованием второго подхода - путем *in situ* формирования неорганических наночастиц на поверхности/внутри гранул. Следует отметить, что большинство ионообменных смол (ИОС) являются коммерческим продуктом крупнотоннажного производства и имеют невысокую стоимость. ИОС широко используются на атомных электростанциях для очистки жидких технологических сред с целью контроля их химического состава и снижения радиоактивности. Однако большинство традиционных ИОС не обладают высокой селективностью к радионуклидам цезия и стронция, поэтому их используют для сорбционной очистки растворов с низким содержанием. Очевидно, что внедрение селективной неорганической фазы в матрицу ионообменных смол позволит расширить сферу использования последних. Дополнительным экономическим преимуществом рассматриваемого подхода является возможность получения недорогих селективных сорбентов путем объединения матрицы невысокой стоимости с одностадийным *in situ* процессом синтеза неорганической фазы.

Однако, несмотря на очевидные экономические преимущества и простоту *in situ* синтеза композитных сорбентов на основе ИОС, имеется мало публикаций, в которых рассматриваются особенности их синтеза и использования для сорбции радионуклидов. Так, в работе [4] представлены результаты применения композитного сорбента на основе сульфокатионита КУ-2 и анионита АВ-17 с ферроцианидной фазой для очистки бассейнов выдержки отработанного ядерного топлива. Было показано, что полученный сорбент позволяет увеличить степень очистки вод от ^{137}Cs более, чем в 10 раз при сохранении высокой степени очистки от ^{90}Sr . В другой работе [9] упоминается об использовании ком-

позитных сорбентов на основе ионообменных смол КУ-2 и АВ-17, импрегнированных ферроцианидом меди, для определения уровня загрязнения радионуклидами цезия рек Днепр и Десна в начальный период после аварии на Чернобыльской АЭС. Коэффициент улавливания радиоцезия композитными сорбентами составил около 80 %. В нескольких иностранных источниках [10-12] представлены результаты синтеза и использования композитных сорбентов с ферроцианидной фазой на основе коммерческих анионообменных смол для очистки низкоактивных ЖРО и экспресс-определения содержания радионуклидов цезия в природных водах и продуктах питания.

В связи с тем, что в указанных источниках представлено недостаточно информации об особенностях синтеза композитных сорбентов на основе катионообменных смол и перспективах их использования в высокосолеватых растворах, целью данной работы является синтез композитного сорбента на основе макропористой полистирольной смолы с сульфокислотными группами путем *in situ* формирования сорбционно-активной фазы ферроцианида калия-меди и апробация сорбента для селективного выделения ионов цезия из модельных растворов, содержащих высокие концентрации конкурирующих ионов натрия.

Материалы и методы

В качестве матрицы для синтеза композитного сорбента был выбран макропористый сильнокислотный катионит «Hydrolite ZGC151» (компания «Экофильтр»). Ионообменная смола по своим характеристикам является аналогом таким смолам как Purolite C150, DOW MSC-1, Lewitat SP-112 и др. и по химическому составу аналогична катиониту КУ-2-8. Смола обладает высокой обменной емкостью (~ 4,5 ммоль/г) и физико-химической стабильностью в агрессивных средах (рабочий диапазон pH - 1 – 14). Макропористая структура смолы предопределяет хорошую кинетику ионного обмена, а также улучшенную диффузию вовнутрь/из частиц. Выбранная макропористая полистирольная смола имеет развитую нанопористую структуру с высокой подвижностью полимерной сетки и является «идеальной» матрицей для *in situ* формирования в ней ферроцианидной фазы.

Схема синтеза композитных полимерных гранул с активной фазой ферроцианида калия-меди детально описана в [5]. Морфологию исходных и композитных гранул исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Jeol JSM 6490LV, оснащенного приставкой для энергодисперсионного микро-

анализа INCA Wave (Oxford Instruments). Перед исследованием образцы напыляли платиной. Фазовый состав синтезированного образца определяли методом рентгенофазового анализа. Съемку проводили на дифрактометре ДРОН-3 (Cu_{Kα} излучение, область сканирования 2θ = 10 - 60° в режиме пошагового сканирования).

Исследование сорбции ионов цезия проводили в статических условиях. В серию пробирок помещали полимерные гранулы (0,05 г), добавляли 15 мл раствора стабильного цезия (CsCl) с начальной концентрацией C₀ и выдерживали 48 ч при комнатной температуре. Раствор отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в нем концентрацию цезия с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (модель АА-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 C₀, C_τ – исходная и текущая концентрации цезия в исследуемом растворе соответственно, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса образца, г

Эффективность адсорбции, или степень извлечения ионов цезия из раствора (E, %), определяли как

$$E = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100$$

Все используемые реагенты были марки «хч» или «осч». Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

Результаты и их обсуждение

Хорошо известно, что нерастворимые двойные ферроцианиды двухвалентных переходных металлов являются высокоселективными сорбентами для радионуклидов цезия в широком диапазоне pH [2-8, 13]. 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 нами были проведены исследования по синтезу композитного сорбента с использованием ионообменной смолы в качестве матрицы-носителя для ферроцианидной фазы.

Исходная смола представляет собой мелкие сферические гранулы (0,12 – 0,15 мм) бежевого цвета (рис 1 а). После осаждения фазы ферроцианида калия-меди (ФЦ(К-Сu)) бежевый цвет исходных гранул изменился на темно-коричневый (рис. 1 б).

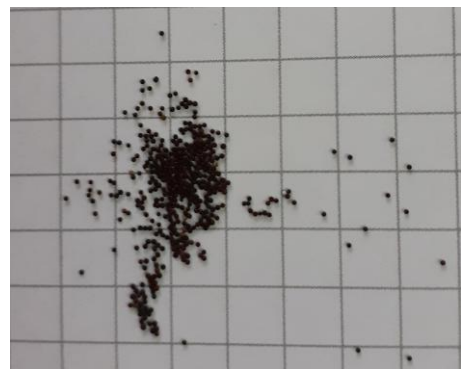
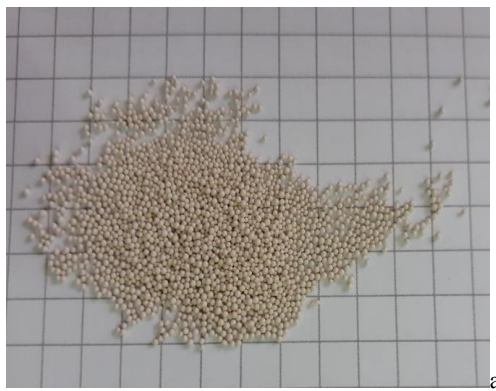


Рисунок 1. Гранулы исходной ионообменной смолы (а) и композитные гранулы с фазой ферроцианида калия-меди (б)

Figure 1. Original polymer granules (a) and composite granules with the K-Cu ferrocyanide phase (б)

На микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, можно видеть гладкую текстуру исходных полимерных гранул (рис. 2 а, б). Результаты микроанализа в отмеченной области показывают в составе гранул наличие элементов, характерных для полимерного катионита с сульфогруппами - S, O, Na (рис. 2 в, г).

На СЭМ изображениях композитных гранул видно, что ферроцианидная фаза формируется на поверхности гранул в виде наноразмерных агрегатов, которые составляют плотный равномерный слой (рис. 2 д, е). Результаты микроанализа в отмеченной области на поверхности гранулы показывают наличие элементов, соответствующих составу ферроцианида калия-меди – K, Cu, Fe (рис. 2 ж, з).

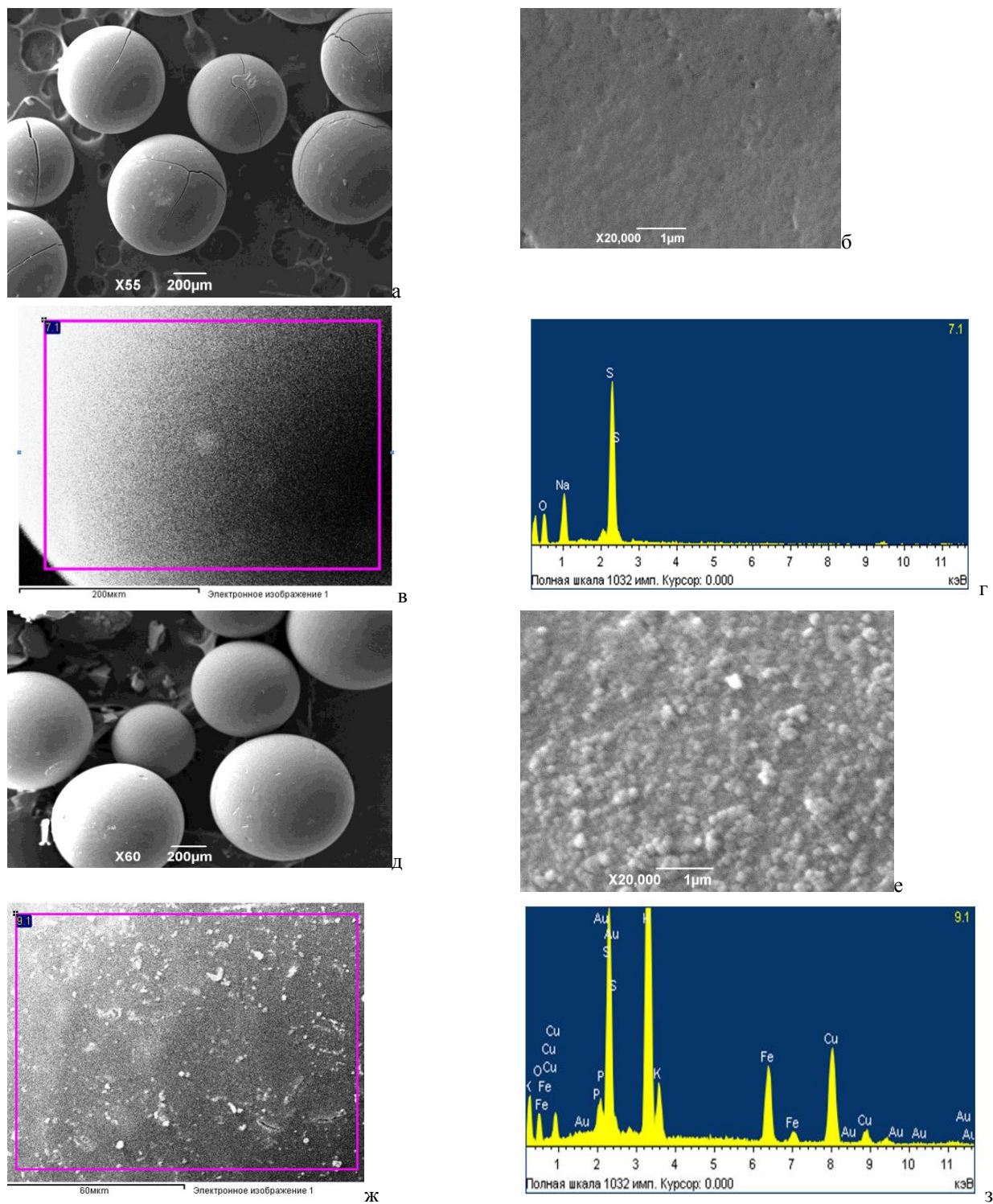
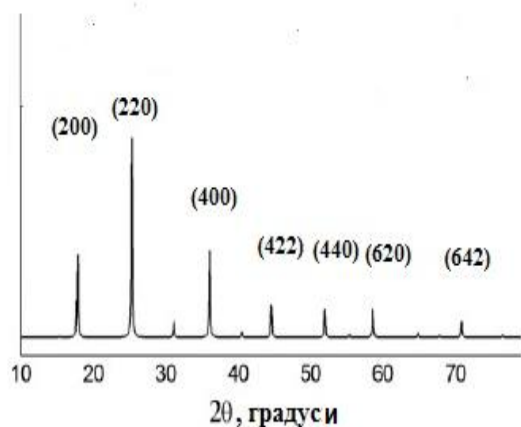


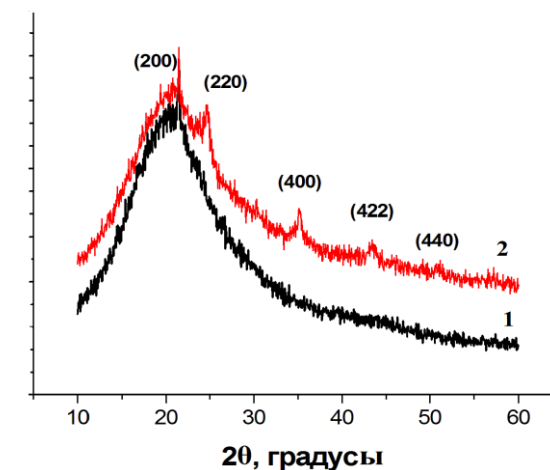
Рисунок 2. СЭМ изображения исходных полимерных гранул (а-г) и композитных гранул с фазой ФЦ (К-Сu) (д-з)

Figure 2. SEM images of the original polymer granules (a-г) and composite granules with the K-Cu ferrocyanide phase (д-з)

Образование ферроцианидной фазы на поверхности гранул подтверждается также данными рентгенофазовых исследований. При сопоставлении типичной рентгеновской дифрактограммы микрокристаллов ФЦ(К-Ni) (рис. 3 а), представленной в [14], с дифрактограммами исходных полимерных гранул (рис. 3 б (1)) и композитных гранул с осажденным слоем ФЦ(К-Cu) (рис. 3 б (2)) можно видеть, что пики на дифрактограмме композитных гранул являются



а



б

Рисунок 3. (а) Типичная рентгеновская дифрактограмма ФЦ(К-Ni); (б) дифрактограммы исходных (1) и композитных полимерных гранул с фазой ФЦ(К-Cu) (2)

Figure 3. (а) Typical X-ray diffractogram of the K-Ni ferrocyanide; (б) X-ray diffractograms of the original (1) and composite polymer granules with the K-Cu ferrocyanide phase (2)

Нерастворимые двойные ферроцианиды проявляют высокую селективность по отношению к ионам цезия. Ряд селективности имеет вид: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ \approx H^+ > Li^+$ [13]. Это значит, что в мультикомпонентных растворах, которые содержат наряду с ионами цезия ионы щелочных металлов, двойные ферроцианиды будут извлекать преимущественно ионы цезия. Однако присутствие в растворе конкурирующих ионов Na^+ , NH_4^+ и K^+ может приводить к существенному снижению адсорбционных параметров.

Процесс сорбции ионов цезия исходными и композитными гранулами с ферроцианидной фазой изучали с использованием модельных растворов с одинаковой концентрацией ионов цезия (~ 140 мг/л (или 1,05 ммоль/л)) и близкими значениями рН (~ 6,5-7). Растворы подобраны так, чтобы оценить способность синтезированных композитных гранул селективно извлекать ионы цезия из мультикомпонентных растворов в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия. Первый раствор содержит ионы цезия и является однокомпонентным по катиону раствором. Второй и третий растворы – двухкомпонентные растворы, которые содержат наряду с ионами цезия ионы натрия (0,3 и 0,67 моль/л, соответственно). Результаты определения степени извлечения ионов цезия исходными и композитными полимер-

ными гранулами с фазой ФЦ(К-Cu) после двух дней сорбции представлены на рис. 4. Представленные результаты показывают, что исходные полимерные гранулы эффективно сорбируют ионы цезия из однокомпонентного раствора – степень извлечения достигает 98,8 %. Однако в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия (модельные растворы 2 и 3) сорбции ионов цезия не происходит. Это связано с тем, что исходная смола с сульфогруппами не обладает селективными свойствами по отношению к ионам цезия, поэтому в растворах со значительным избытком конкурирующих ионов натрия адсорбция ионов цезия настолько низкая, что зафиксировать ее невозможно.

Композитные гранулы с фазой ФЦ(К-Cu) также эффективно сорбируют ионы цезия из однокомпонентного раствора; степень извлечения достигает 98,0 %. Однако в отличие от исходной смолы они также эффективно связывают ионы цезия и в модельных растворах, содержащих высокие концентрации конкурирующих ионов натрия. Например, степень извлечения ионов цезия из второго модельного раствора (Na^+ - 0,3 моль/л) достигает 51%; при сорбции из третьего раствора (Na^+ - 0,67 моль/л) наблюдается незначительное уменьшение E - до 49%.

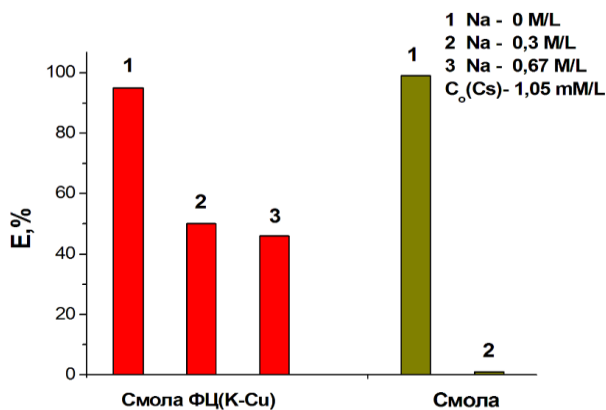


Рисунок 4. Степень извлечения ионов цезия исходными и композитными полимерными гранулами с фазой ФЦ(К-Сu) из одно- и мультикомпонентных модельных растворов. Время сорбции - 48 часов

Figure 4. Adsorption efficiency of Cs ions by the original and composite polymer granules with the K-Cu ferrocyanide phase from mono- and multicomponent model solutions. Adsorption time – 48 h

Полученные результаты согласуются с литературными данными для полимерных гранул с сульфогруппами в том, что минерализация растворов оказывает существенное влияние на их адсорбционные параметры [3]. В тоже время, сорбенты на основе двойных ферроцианидов, согласно литературным данным, характеризуются высокой селективностью к ионам цезия и присутствие в растворе ионов натрия до 1 моль/л практически не оказывает влияния на их адсорбционные параметры [3, 5-7, 9]. Полученные нами результаты показывают, что осаждение ферроцианидной фазы на поверхность полимерных гранул с сульфогруппами приводит к появлению у композитных гранул селективных свойств к ионам цезия, характерных для ферроцианидной фазы, что проявляется в эффективной адсорбции ионов цезия из мультикомпонентных растворов с высоким содержанием.

Из многочисленных литературных источников известно, что сорбенты на основе нерастворимых двойных ферроцианидов эффективно поглощают цезий из мультикомпонентных растворов в широком диапазоне pH. При этом адсорбция растет с увеличением pH от 2 до 5 - 7 с последующим небольшим ростом (или стабильным значением) к pH 9 - 10. Было показано, что низкие значения адсорбции в кислых растворах связаны с конкуренцией между ионами H^+ и Cs^+ . При значениях pH меньших, чем 2 и больших, чем 11 происходит разложение ферроцианидов и адсорбция ионов цезия резко падает [13]. С другой стороны имеются данные, свидетельствующие, что свойства ферроцианидных сорбентов также зависят от способа их получения. Например, в работе [15] авторы, проводя детальное исследование химической и термической стабильности гранул ферроцианида калия-

никеля ($d < 0,15$ мм), полученных при разных экспериментальных условиях, показали, что ряд синтезированных гранул обладает химической стабильностью в 8 М HCl или 8 М HNO_3 (24 ч, 20 °C) и разлагается в щелочных растворах с концентрацией NaOH выше 1 М.

На рисунке 5 представлена зависимость степени извлечения ионов цезия композитными гранулами с фазой ФЦ(К-Сu) из мультикомпонентных растворов с разными значениями pH. Можно видеть, что значение E не меняется при переходе от кислого раствора (pH ~ 2) к нейтральному и немного увеличивается в щелочном растворе (pH ~ 9).

Хорошо известно, что катионы металлов, адсорбированные ионообменными смолами с сульфогруппами, могут быть десорбированы с помощью растворов кислот. В тоже время для ферроцианидных сорбентов характерна сильная фиксация адсорбированных ионов цезия внутри сорбента. Например, в работе [16] было показано, что десорбция ионов цезия из ферроцианидных сорбентов с помощью одноионных растворов KCl и HCl в течение 24 ч составила 4,5% и 0,8%, соответственно.

Нами было проведено исследование десорбции ионов цезия с помощью растворов 0,1 М HCl, 0,5 М KCl и 1М NH_4NO_3 . Полученные результаты показывают (рис.6), что после десорбции из композитных гранул в течение 24 часов в кислотном растворе оказалось 7 % адсорбированных ионов цезия, а в растворе хлорида калия – 20%. В результате десорбции из композитных гранул в течение 5 суток в 1М NH_4NO_3 растворе оказалось 25% адсорбированных ионов цезия.

Выводы.

Синтезирован композитный сорбент для селективного извлечения ионов цезия из загрязненных вод путем *in situ* осаждения фазы ферроцианида калия-меди на поверхность макропористых полимерных гранул с сульфогруппами. Результаты рентгенофазового анализа и электронно-микроскопических исследований подтверждают формирование ферроцианидной фазы на поверхности гранул в виде плотного равномерного слоя из наноразмерных агрегатов.

Сорбционные эксперименты с использованием стабильного нуклида цезия показали, что композитные полимерные гранулы с ферроцианидной фазой характеризуются высокой селективностью к ионам цезия в присутствии значительного избытка конкурирующих ионов натрия, при этом pH раствора (от 2 до 9) слабо влияет на их адсорбционные параметры. Для синтезированных композитных полимерных гранул характерна достаточно сильная фиксация адсорбированных ионов цезия внутри сорбента.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что синтезированный композитный сорбент на основе макропористых полимерных гранул с ферроцианидной фазой представляет интерес для

практического использования в процессах сорбционной очистки природных вод и технологических растворов от радионуклидов цезия.

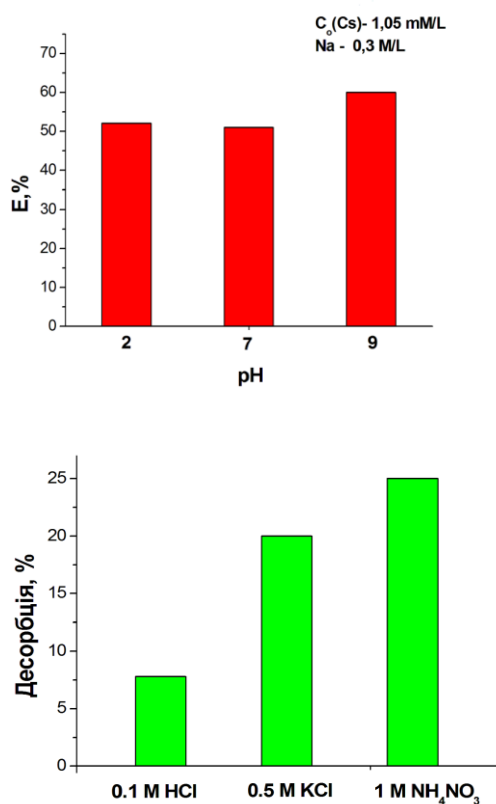


Рисунок 5. Зависимость степени извлечения ионов цезия композитными полимерными гранулами с фазой ФЦ(К-Сu) от pH раствора

Figure 5. Effect of pH on the adsorption efficiency of cesium ions onto the composite polymer granules with the K-Cu ferrocyanide phase

Рисунок 6. Десорбция ионов цезия из композитных гранул с фазой ФЦ(К-Сu) в растворах 0,1 М HCl, 0,5 М KCl (1 день) и 1М NH₄NO₃ (5 дней)

Figure 6. Desorption of cesium ions from the composite polymer granules with the K-Cu ferrocyanide phase in 0,1 M HCl, 0,5 M KCl solutions (1 day) and in 1M NH₄NO₃ solution (5days)

Литература

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. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. 16(3). с.313-322.

4. Epimakhov V., Moskvina, L., Chetverikov V., et al. Treatment of water from spent nuclear fuel storage basins with ion-exchange resins modified with transition metal hexacyanoferrates. *Radiochemistry*. 2010. 52, p.610–612

5. 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.

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

8. Воронина А. В, Куляева И. О., Гупта Д. К. Определение параметров селективной сорбции Cs природными и модифицированными ферроцианидами глауконитом и кли-

ноптилолитом. *Радиохимия*. 2018. 60 (1). с. 35-40.

9. Епифанов А.О., Епифанова И.Э. Использование композитных сорбентов на основе гексацианоферратов для концентрации радиоцезия при проведении радиологического мониторинга природных вод. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2018. 11 (1). с. 181-187.

10. Watari K., Imai K., Ohmomo Y., et al. Simultaneous adsorption of Cs-137 and I-131 from water and milk on metal ferrocyanide-anion exchange resin. *J. Nucl. Sci. Technol.* 1988. 25 (5). p. 495–499.

11. Won H.-J., Moon J.-K., Jung C.-H., et al. Evaluation of ferrocyanide anion exchange resins regarding the uptake of Cs⁺ ions and their regeneration. *Nuclear Engineer. Technol.* 2008. 40 (6). p. 489–496.

12. Valsala, T.P., Roy, S.C., Shah, J.G., et al. Removal of radioactive caesium from low level radioactive waste (LLW) streams using cobalt ferrocyanide impregnated organic anion exchanger. *J. Hazard. Mater.* 2009. 166. p.1148–1153.

13. Тананаев И.В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я. и др. Химия ферроцианидов. - М.: Наука, 1971. 320 с.

14. 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

15. Mimura H., Lehto J., Harjula R. Chemical and Thermal Stability of Potassium Nickel Hexacyanoferrate(II) . *J. Nucl. Sci. Technol.* 1997. 34(6). p. 582 - 587.

16. Didukh M. I., Lazaryev M. M. Use of natural minerals as sorbents of radiocaesium in agricultural production. *Вісник*

References

1. *Waste treatment and immobilization technologies involving inorganic sorbents* (1997), IAEA-TECDOC-947, Vienna
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. (Russ.).
3. Milyutin, V.V., Nekrasova, N.A., Haritonov, O.V., et al. (2016), *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 16(3), pp 313–322. (Ru.).
4. Epimakhov, V., Moskvina, L., Chetverikov, V., et al. (2010), *Radiochemistry*, 52, pp.610–612.
5. Bondar, Yu., Kuzenko, S., Han, D-H. (2014), *Nanoscale Res. Lett.*, 9, p. 180.
6. Vincent, T., Vincent, C., Guibal, E. (2015), *Molecules*, 20, pp. 20582 – 20613.
7. Galysh, V.V., Kartel, M.T., Milyutin, V.V., et al. (2014), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 301(2), pp. 315 - 321.
8. Voronina, A. V., Kulyaeva, I. O. & Gupta, D. K. (2018), *Radiochemistry*, 60 (1), pp. 35-40.
9. Epifanov A.O., Epifanova I.E. (2018), *international journal of applied and fundamental research* 11 (1). pp. 181-187. (Russ.).
10. Watari K., Imai K., Ohmomo Y., et al. (1988), *J. Nucl. Sci. Technol.*, 25 (5), pp. 495–499.
11. Won H.-J., Moon J.-K., Jung C.-H., et al. (2008). *Nuclear Engineer. Technol.* 40 (6). pp. 489–496.
12. Valsala, T.P., Roy, S.C., Shah, J.G., et al. *J. Hazard. Mater.* 2009. 166. pp.1148–1153.
13. Tananaev, I.V., Saifer, G.B., Kharitonov, Yu.Ya. et al. (1971), *Ferrocyanide chemistry*, Nauka, Moskva, 320 p. (Russ.).
14. Chang, C-Y., Chau, L-K., Hu, W-P., et al. (2008), *Micropor. Mesopor.*, 109 (1-3), pp. 505–512
15. Mimura, H., Lehto, J., Harjula, R.(1997). *J. Nucl. Sci. Technol.*, 34(6), pp. 582 - 587.
16. Didukh, M. I., Lazaryev, M. M. (2010), *VZNAU*, N1 (47, 1), pp.3-10. (UA).

NOVEL COMPOSITE ADSORBENT BASED ON ION EXCHANGE RESIN WITH FERROCYANIDE PHASE FOR SELECTIVE REMOVAL OF CESIUM RADIONUCLIDES

Bondar Yu., Senior scientist, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine»

Kuzenko S., Scientist, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine»

Slyvinsky V., Chief programmer, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine»

The development of sorption technologies for the removal, separation, and concentration of radionuclides is an actual problem. In this respect the development of modern fabrication approaches of efficient adsorbents become especially relevant nowadays. Composite adsorbents with a sorption-active inorganic phase are of particular interest for selective removal of radionuclides. Ion exchange resins are a promising solid support matrix for fabrication of composite adsorbents by formation of inorganic nanoparticles on the surface/inside polymer granules by one stage experiment in situ. This article presents the experimental results on the fabrication of novel composite adsorbent based on macroporous polystyrene resin with sulfonic acid groups by in situ formation of potassium-nickel ferrocyanide phase and its application for selective removal of cesium ions from the model solutions with high concentrations of competitive sodium ions. The obtained results of X-ray diffraction and scanning electron-microscopy studies confirm the formation of a ferrocyanide phase on the surface of polymer granules in the form of dense uniform layer of nanoscaled aggregates of potassium-copper ferrocyanide. Sorption experiments showed that composite polymer granules with the ferrocyanide phase are characterized by high selectivity to cesium ions in the presence of a significant excess of competitive sodium ions. The performed studies allow concluding that the synthesized composite adsorbent based on macroporous polymer granules with the ferrocyanide phase is of interest for practical use in sorption purification of natural waters and technological solutions from cesium radionuclides.

Keywords: composite adsorbent, ion exchange resin, potassium-copper ferrocyanide, selectivity, ¹³⁷Cs, liquid radioactive waste.

НОВИЙ КОМПОЗИТНИЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВІ ІОНООБМІННОЇ СМОЛИ З ФЕРОЦІАНІДНОЮ ФАЗОЮ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЛУЧЕННЯ РАДІОНУКЛІДІВ ЦЕЗІЮ

Бондар Ю.В. к.геол.-мін.н., ст.н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», juliavad_peremoga@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-5511-1387>

Кузенко С.В. н.с. ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Сливінський В. М. гол. програміст ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

Розвиток сорбційних технологій для видалення, розділення і концентрування радіонуклідів є важливою проблемою. У зв'язку з цим особливої актуальності набуває розробка сучасних методів синтезу ефективних сорбентів. Для селективного видалення радіонуклідів особливий інтерес представляють композитні сорбенти з сорбційно-активною неорганічною фазою. Іонообмінні смоли є перспективною матрицею для синтезу композитних сорбентів шляхом in situ формування неорганічних наночастинок на поверхні /всередині полімерних гранул. У даній статті наведено експериментальні результати синтезу композитного сорбенту на основі макропористої полістирольної смоли з сульфокислотними групами шляхом in situ формування сорбційно-активної фази фeroціаніду калію-міді і апробації його для селективного видалення іонів цезію з модельних розчинів, що містять високі концентрації конкуруючих іонів натрію. Результати рентгенофазового аналізу і електронно-мікроскопічних досліджень підтверджують формування нової фeroціанідної фази на поверхні полімерних гранул у вигляді цільного рівномірного шару з фeroціаніду калію-міді у вигляді нанорозмірних агрегатів. Сорбційні експерименти показали, що композитні полімерні гранули з фазою фeroціаніду калію-міді характеризуються високою селективністю до іонів цезію в присутності значного надлишку конкуруючих іонів натрію. Проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що синтезований композитний сорбент на основі макропористих полімерних гранул з фазою фeroціаніду калію-міді становить інтерес для практичного використання в процесах сорбційної очистки природних вод і технологічних розчинів від радіонуклідів цезію.

Ключові слова: композитний сорбент, іонообмінна смола, фeroціанід калію-міді, селективність, ¹³⁷Cs, рідкі радіоактивні відходи