

УДК 502.65:621.039.75:628.3

**КОМПОЗИТНЫЙ АДсорбЕНТ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН С ОСАЖДЕННЫМ СЛОЕМ ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ-НИКЕЛЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ  $^{137}\text{Cs}$  ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД****Бондарь Ю. В., Коромысличенко Т. И.**

**Бондарь Ю. В.** к. г.-м. н., ст. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», [juliavad@mail.ru](mailto:juliavad@mail.ru)  
**Коромысличенко Т. И.** вед. с., Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины

*Синтезирован новый композитный адсорбент для концентрирования  $^{137}\text{Cs}$  из загрязненных вод путем осаждения слоя ферроцианида калия-никеля на поверхность модифицированных полипропиленовых волокон. Был реализован двухстадийный метод синтеза, который включал радиационно-индуцированную прививочную полимеризацию мономера «акриловая кислота» на поверхность полипропиленовых волокон на первой стадии и формирование слоя ферроцианида на поверхности модифицированных волокон *in situ* – на второй. Результаты электронно-микроскопического, рентгенофазового и инфракрасного исследований подтвердили формирование ферроцианидного слоя на поверхности волокон. Синтезированный образец был протестирован в качестве адсорбента для селективного выделения  $^{137}\text{Cs}$  из модельного раствора с высоким соотношением ионов  $^{137}\text{Cs}$  к сумме ионов  $\text{K}+\text{Na}$  ( $1:2 \times 10^9$ ). Рассчитанные значения коэффициента распределения ( $9.4 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и степени адсорбции (72.4 %) свидетельствуют о высокой эффективности использования синтезированных композитных волокон для выделения  $^{137}\text{Cs}$  из загрязненных вод с высоким содержанием конкурирующих ионов.*

**Ключевые слова:**  $^{137}\text{Cs}$ , жидкие радиоактивные отходы, композитный адсорбент, полипропиленовые волокна,

**Введение**

Селективное удаление  $^{137}\text{Cs}$  из жидких радиоактивных отходов и количественное определение радионуклида в объектах окружающей среды приобретает в последние годы большое значение. На территории Украины определяющий вклад в суммарную активность поверхностных вод, а также жидких радиоактивных отходов (ЖРО) вносят радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . В поверхностных водах содержание  $^{137}\text{Cs}$ , связанное с глобальным выпадением, как правило, невелико и варьирует в пределах  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  Бк/л [1, 2], поэтому гамма-спектрометрическое определение этого радионуклида невозможно без предварительного концентрирования из больших объемов воды (более сотни литров) с использованием селективных сорбентов. Селективные сорбенты также необходимы для выделения  $^{137}\text{Cs}$  из растворов с высоким солесодержанием в присутствии большого избытка конкурирующих ионов.

Среди известных природных и синтетических неорганических сорбентов наибольшую эффективность при выделении радиоизотопов цезия ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) продемонстрировали нерастворимые двойные ферроцианиды (ФЦ) переходных металлов (Fe, Cu, Co, Zn и др.) с общей формулой  $M_1 2n^+ I M_1 (2-n)^+ II [Fe(CN)_6]$  [1]. Механизм процесса сорбции цезия нерастворимыми двойными ферроцианидами обсуждался во многих публикациях. Полагают, что адсорбция цезия происходит путем ионного обмена катиона  $M^+$  ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ ) на цезий. Ряд селективности имеет следующий вид:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ \approx \text{H}^+ > \text{Li}^+$  [1]. Это означает, что в мультикомпонентных растворах, содержащих наряду с цезием ионы щелочных металлов, ферроцианиды будут преимущественно извлекать ионы цезия.

Однако нерастворимые двойные ферроцианиды синтезируют обычно в виде ультрадисперсных частиц, которые характеризуются низкой механической стойкостью и пептизацией в водных растворах [1]. Чтобы преодолеть эти недостатки был предложен

синтез композитних адсорбентов путем осаждения /или внедрения ультрадисперсных частиц ФЦ на/в твердые матрицы.

С экономической точки зрения и возможности промышленного выпуска недорогих адсорбентов перспективными являются композитные адсорбенты на основе полимерных волокон. Полимерные волокна (или нетканые материалы) благодаря высокоразвитой поверхности характеризуются оптимальными кинетическими параметрами, низким сопротивлением фильтрующего слоя, что позволяет их эффективно использовать как в статических, так и в динамических режимах сорбции. Удобная форма волокнистых материалов дает возможность упростить стадию отделения сорбента от раствора и производить измерения содержания загрязнителя на образце, что обуславливает их преимущества по сравнению с гранулированными и мелкодисперсными неорганическими сорбентами.

Для синтеза композитных адсорбентов полимерные волокна должны содержать химически-активные функциональные группы, которые служат центрами *in situ* формирования неорганической фазы на поверхности волокон. Через функциональные группы неорганические наночастицы также закреплены на поверхности волокон и не подвержены агломерации в условиях эксплуатации адсорбента, что позволяет многократно его использовать как в статическом, так и динамическом режимах сорбции.

Цель данной работы состояла в синтезе композитного адсорбента на основе полипропиленовых волокон с осажденным слоем ферроцианида калия-никеля и апробация их для селективного выделения  $^{137}\text{Cs}$  из модельного раствора, содержащего высокие концентрации конкурирующих ионов натрия и калия.

### Материалы и методы исследования

*Синтез композитного адсорбента.* В качестве полимерной основы для получения композитного адсорбента использовали нетканый материал из полипропиленовых волокон с толщиной около 1 мм.

Морфологию волокон до и после синтеза исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4100 с энерго-дисперсионной приставкой, которую использовали для микроанализа. Перед исследованием образцы напыляли платиной. Инфракрасные (ИК) спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum 100 (PerkinElmer) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

*Адсорбция  $^{137}\text{Cs}$ .* Исследование адсорбции  $^{137}\text{Cs}$  на синтезированные композитные волокна проводили в статических условиях. В солевой раствор вносили заданное количество радиоактивного цезия в виде раствора нитрата  $^{137}\text{Cs}$ . После установления радиохимического равновесия (24 ч) в подготовленный раствор ( $15 \text{ см}^3$ ) добавляли композитные волокна (0,042 г) и после сорбции (24 ч) раствор отфильтровывали и определяли активность  $^{137}\text{Cs}$  радиометрическим методом. Композитные волокна промывали дистиллированной водой и также определяли его активность, обусловленную адсорбированным цезием. Коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$   $K_d$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) 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 в растворе соответственно, Бк.

Степень адсорбции определяли по отношению

$$\varepsilon = \frac{a_0 - a_p}{a_p} \cdot 100$$

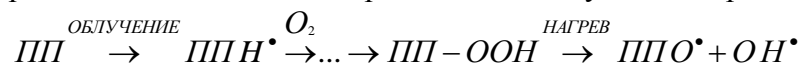
### Результаты и их обсуждения

Полипропиленовые волокна являются перспективной основой для синтеза композитных

адсорбентов. Это обусловлено тем, что волокна имеют не только прекрасные физико-химические свойства (низкая плотность – 0.91–0.92 г/см<sup>3</sup>, эластичность, устойчивость к двойным изгибам, высокая стойкость к действию кислот, щелочей и органических растворителей, нетоксичность), но и низкую себестоимость.

Широко используемым методом модификации химически инертной основы полипропилена (ПП) является радикальная прививочная полимеризация (прививка) [4]. Этот метод позволяет вводить и химически закреплять на поверхности (и в объеме) инертной полимерной матрицы нано(микро)цепи вторичного прививаемого мономера с желаемой функциональной группой, контролируя при этом длину и плотность привитых цепей. Прививочная полимеризация может быть инициирована как химическими, так и радиационными методами [5]. В настоящее время радиационно-индуцированная прививочная полимеризация под воздействием потока высокоэнергетичных электронов – широко-используемое и интенсивно развиваемое направление модификации полимерных материалов [6–8].

В представленном исследовании для инициации прививочной полимеризации полипропиленовые волокна облучали на воздухе потоком ускоренных электронов с энергией 1.0 МэВ (ускоритель конвейерного типа ЭЛВ-04, ИЯФ, Россия). В результате облучения на поверхности ПП матрицы формировались первичные алкил-радикалы, которые в присутствии кислорода воздуха моментально трансформировались в перекиси и гидроперекиси (в основном). Последние, термически стабильные при комнатной температуре, распадаются при нагревании с образованием макрорадикалов (ППО<sup>•</sup>) и гидроксил-радикалов (ОН<sup>•</sup>). Макрорадикал предоставляет место для «прививки» мономера (М), в то время как гидроксил-радикал может инициировать нежелательную реакцию гомополимеризации мономера в растворе (образование цепей M<sub>n</sub>). Схематически процесс роста цепей может быть представлен следующим образом:



$\text{ППО}^{\bullet} + \text{M} \rightarrow \text{ППО-M}^{\bullet} \xrightarrow{\text{кМ}} \text{ППО-(M)}_k - \text{M}^{\bullet}$  (реакция прививочной полимеризации, рост цепи на поверхности полимерной матрицы);

$\text{ОН}^{\bullet} + \text{M} \rightarrow \text{M}^{\bullet} - \text{OH} \xrightarrow{\text{нМ}} \text{M}^{\bullet} - (\text{M})_n - \text{OH}$  (реакция гомополимеризации; рост цепи в растворе).

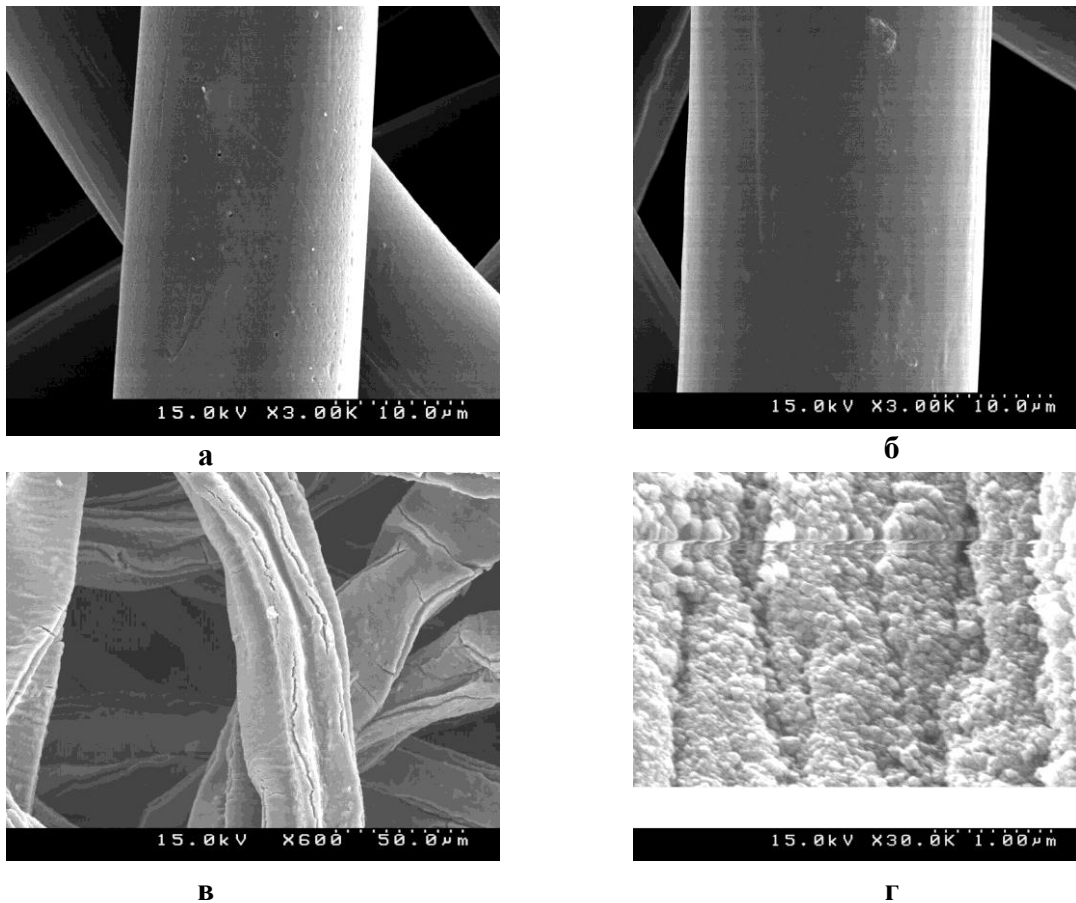
Для получения композитных полипропиленовых волокон с осажденным слоем ферроцианида калия-никеля был реализован двухстадийный синтез. На первой стадии была осуществлена радиационно-индуцированная прививочная полимеризация акриловой кислоты [9], что позволило ковалентно закрепить на поверхности химически инертных полипропиленовых волокон цепи полиакриловой кислоты (ПАК) с химически-активными карбоксильными группами. На второй стадии проводили *in situ* осаждение слоя ферроцианида калия-никеля, центрами формирования и закрепления которого на поверхности волокон служили карбоксильные группы полиакриловой кислоты.

В результате синтеза были получены композитные волокна с осажденным слоем ферроцианида калий-никель (ФЦ К-Ni). Белый цвет исходных полипропиленовых волокон изменился на зеленовато-оливковый.

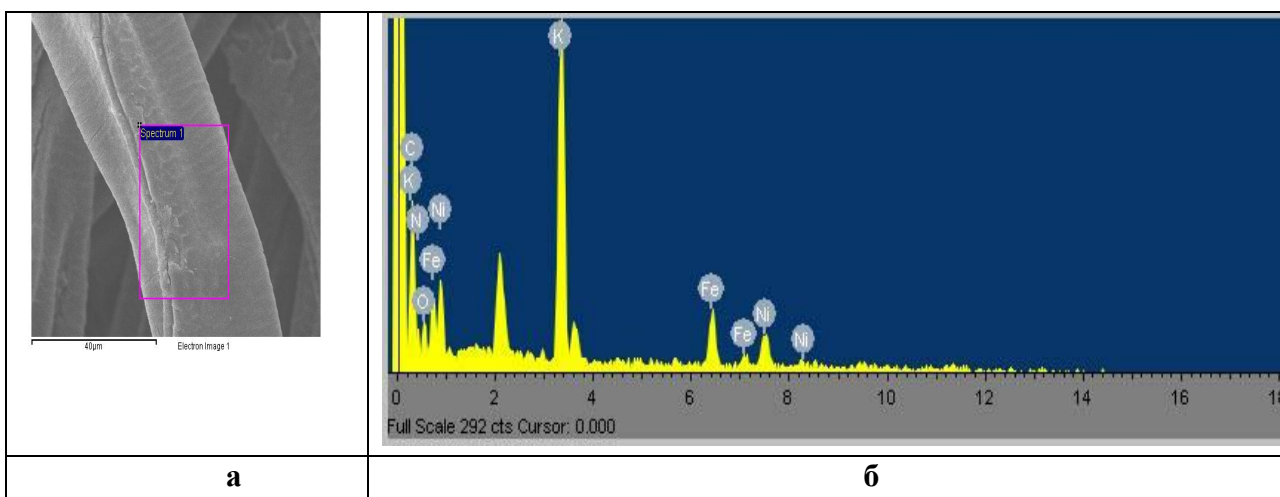
На электронно-микроскопических снимках исходных полипропиленовых волокон (рис. 1а) и волокон с привитыми цепями ПАК можно видеть, что они имеют округлую форму и гладкую текстуру (рис. 1а, б). После осаждения слоя ФЦ К-Ni изменилась форма волокон (1в). При большом увеличении проявляется наноструктура осажденного слоя ФЦ К-Ni (рис. 1б,с).

Результаты микроанализа в отмеченной области на поверхности волокна (рис. 2а, б) показали в осажденном слое присутствие элементов, соответствующих составу ферроцианида калия-никеля — С, О, N, Fe, К, Ni. На СЭМ-изображении композитного

волокна видно, что ферроцианидный слой осаждается на поверхности волокон в виде плотного равномерного слоя.



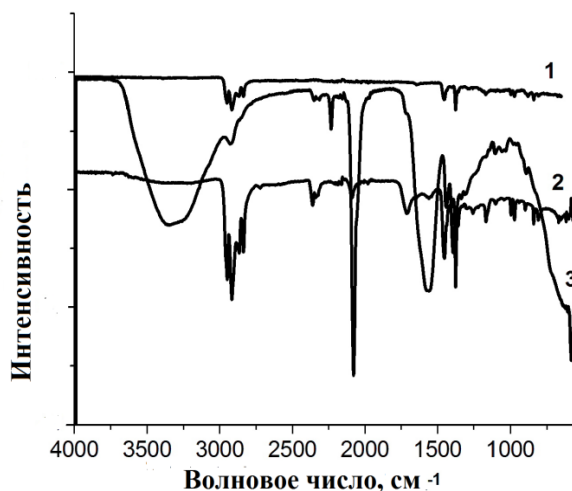
**Рис. 1.** Микрофотографии исходных ПП волокон (а), ПП волокон с привитыми цепями ПАК (степень прививки 171% ) (в) и привитых ПП волокон (степень прививки 171%) с осажденным слоем ферроцианида калия-никеля (г)



**Рис. 2.** Результаты микроанализа (б) и СЭМ-изображение выделенного участка (а) композитного волокна осажденным слоем ферроцианида калия-никеля.

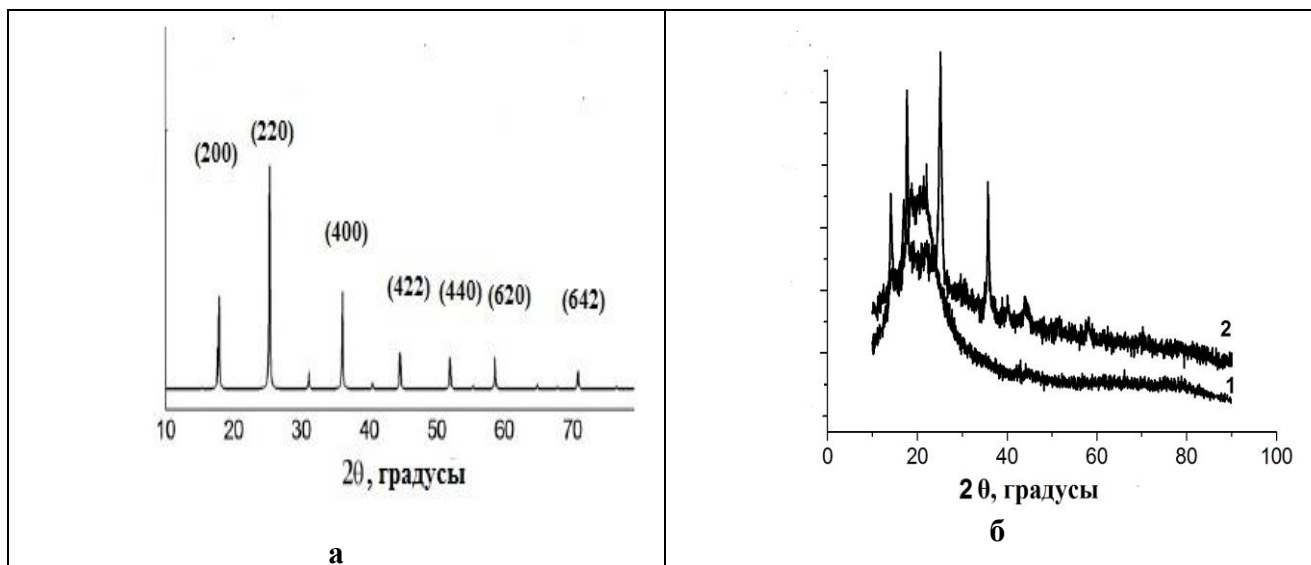
Образование ферроцианидного слоя на поверхности волокон подтвердилось данными ИК-Фурье спектроскопии. В спектрах композитных волокон с осажденным слоем ФЦ К-Ni

(рис. 3., спектр 3) присутствует интенсивная полоса поглощения при волновом числе  $2090\text{ см}^{-1}$ , соответствующая области валентных колебаний C-N группы, координированной с металлом указывает на наличие комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .



**Рис. 3.** ИК спектры полипропиленовых волокон (1), волокон с привитыми цепями ПАК (2), композитных волокон с осажденным слоем ФЦ К-Ni (3).

Образование слоя ФЦ К-Ni на поверхности волокон также подтверждается данными рентгенофазового исследования (рис. 4). На рисунке 4а представлена типичная рентгеновская дифрактограмма ферроцианида К-Ni [11], а полученные нами дифрактограммы полипропиленовых волокон и волокон с осажденным слоем ФЦ К-Ni показаны на рисунке 4б. На дифрактограмме композитных волокон появились новые пики при  $2\theta = 17.5^\circ$  и  $25.1^\circ$ ,  $30.6^\circ$ ,  $35.6^\circ$ ,  $40.4^\circ$  и  $44.5^\circ$  (идентичные ферроцианиду К-Ni на рис. 4а), что свидетельствует об образовании новой кристаллической фазы на поверхности полипропиленовых волокон с гранцентрированной кубической решеткой.



**Рис. 4.** Типичная рентгеновская дифрактограмма ферроцианида К-Ni – (а); дифрактограммы полипропиленовых волокон – (б, спектр 1) и волокон с осажденным слоем ФЦ К-Ni – (б, спектр 2).

Чтобы судить о способности синтезированного нами адсорбента селективно извлекать ионы цезия из мультикомпонентных растворов, содержащих конкурирующие ионы калия и

© Бондарь Ю.В., Коромысличенко Т.И. КОМПОЗИТНЫЙ АДСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН С ОСАЖДЕННЫМ СЛОЕМ ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ-НИКЕЛЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ  $^{137}\text{Cs}$  ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД

натрия, были проведены исследования по сорбции Cs из высокосолевого раствора на основе рапы из лимана Куяльник Одесской обл. (рапа ЛК). Рапа ЛК имеет хлоридный натриево-магниевый состав. Ее основными составляющими являются следующие компоненты, мг/л: анионы  $\text{Cl}^-$  – 60 529-86 550,  $\text{HCO}_3^-$  – 229-337,  $\text{SO}_4^{2-}$  – 3 183-4 410; катионы  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  – 22 951-34 644,  $\text{Mg}^{2+}$  – 4 957-7 470,  $\text{Ca}^{2+}$  – 1425-2 012. Присутствуют также и другие микрокомпоненты, мг/л: бром — 200-800, фтор – 0,03-0,25, бор – 9,4-24,2; а также Pb, Cd, Cu, Zn, V, Cr, Hg, кремневая кислота, фенолы, гуминовые кислоты, жирные кислоты, полисахариды. Суммарная минерализация рапы – 94-132 г/л, pH – 7,2-7,8 [12].

Был приготовлен раствор (pH ~7) на основе рапы ЛК с высоким соотношением ионов цезия к сумме ионов натрия и калия ( $^{137}\text{Cs}:(\text{K}+\text{Na})=1:2 \times 10^9$ ). Плоский образец композитного нетканого материала на основе полипропиленовых волокон с низкой степенью прививки (50%) был протестирован в качестве адсорбента для  $^{137}\text{Cs}$ . Активность исходного раствора ( $V=15 \text{ см}^3$ ) составила  $2,38 \cdot 10^3$  Бк (табл.1). После адсорбции  $^{137}\text{Cs}$  на синтезированные композитные волокна ( $m = 0.042 \text{ г}$ ) активность фильтрата снизилась до  $6,56 \cdot 10^2$  Бк. Рассчитанные значения коэффициента распределения ( $K_d=9,4 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и степень адсорбции ( $\epsilon=72.4 \%$ ) свидетельствуют о высокой эффективности использования синтезированных композитных волокон для адсорбции радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  из высокосолевых растворов.

В табл. 1 представлены результаты активности исходного раствора, фильтрата и образца после адсорбционного эксперимента. Разница активностей исходного раствора и фильтрата совпадают с активностью образца из композитных волокон. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования синтезированных композитных волокон для определения (и выделения)  $^{137}\text{Cs}$  в низкоактивных растворах (природных и промышленных водах, в питьевой и морской воде, молоке и др.) путем преконцентрирования радионуклида из больших исследуемых объемов на адсорбент с последующим измерением активности композитного образца. Необходимо проведение дополнительных исследований для определения оптимальных параметров синтеза образцов, эффективных как для селективного выделения, так и для экспресс определения  $^{137}\text{Cs}$  в загрязненных водах.

**Таблица 1.** Адсорбция  $^{137}\text{Cs}$  на композитный адсорбент на основе полипропиленовых волокон с осажденным слоем ферроцианида калия-никеля

Активность раствора, Бк			Активность адсорбента, Бк	$K_d$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$\epsilon$ , %
Раствор*	Фильтрат	$\Delta$			
2380	656	1724	1650, 1650, 1710 (ср.1670)	$9.4 \times 10^2$	72.4

\* Соотношение ионов цезия-137 к сумме ионов натрия и калия в растворе –  $1:2 \times 10^9$ .

### Выводы

Рассмотрен перспективный метод синтеза новых композитных волокон путем *in situ* осаждения слоя ферроцианида калия-никеля на поверхность модифицированных полипропиленовых волокон. Результаты электронно-микроскопического, рентгенофазового и инфракрасного исследований подтверждают формирование ферроцианидного слоя на поверхности волокон.

Композитные волокна характеризуются высокой селективностью по отношению к ионам цезия в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия и калия.

Синтезированные волокна могут быть рекомендованы для экспресс-определения радиоизотопов цезия в природных и промышленных водах, а также для очистки низкоактивных ЖРО с высоким содержанием конкурирующих ионов натрия и калия.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Клепус В. Г.* Радіоекологічне вивчення водойм міської зони Києва / В. Г. Клепус, Ю. М. Ситник, О. Є. Каглян та ін. // Наукові записки. Серія: біологія, спец. випуск: гідроекологія. – Тернопільський педуніверситет. – 2001. – Т. 4. – № 15. – С. 17-18.
2. *Кузьменко М. І.* Радіонукліди та їх екологічне значення у водоймах України / М. І. Кузьменко, Д. І. Гудков, І. В. Паньков // Наукові записки. Серія: біологія, спец. випуск: гідроекологія. – Тернопільський педуніверситет. – 2001. – Т. 4. – № 15. – С. 19-21.
3. *Тананаєв І.В.* Хімія ферроціанидів / І. В. Тананаєв, Г. Б. Сейфер, Ю. Я. Харитонов и др. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
4. *Chapiro A.* Radiation Chemistry of Polymeric Systems / A. Chapiro - New York: Interscience, 1962. – 712 p.
5. *Kato K.* Polymer surface with graft chains / K. Kato, E. Uchida, E. Kang, et al. // Prog. Polym. Sci. – 2003. – V. 28, № 2. – P. 209-259.
6. *Bhattacharya A.* Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications / A. Bhattacharya, B. N. Misra // Prog. Polym. Sci. – 2004. – V. 29, № 8. – P. 767–814.
7. *Кабанов В.Я.* Радиационная химия полимеров / В. Я. Кабанов, В. И. Фельдман, Б. Г. Ершов и др. // Химия выс. энергий. – 2009. – Т. 43, №1. – С. 5-21.
8. *Nasef M.M.* Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions / M.M. Nasef, O. Güven // Prog. Polym. Sci. – 2012. – V. 37, № 12. – P. 1597-1656.
9. *Бондарь Ю.В.* Оптимизация условий радиационно-химического синтеза полипропиленовых волокон с карбоксильными группами / Ю. В. Бондарь, Д. Х. Хан // Доповіді НАН України. – 2012. - № – С.111-117.
10. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото — М.: Мир. 1991. — 536 с.
11. *Chang C-Y.* Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium / C-Y. Chang, L-K. Chau, W-P. Hu, et al. // Micropor. Mesopor. Mat. – 2008. – **109**, № 1-3. - P. 505–512
12. *Эннан А. А.* Особенности ионно-солевого состава воды Куяльницкого лимана / А. А. Эннан, Г. Н. Шихалева, С. К. Бабинец и др. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2006. - Т. 11, № 1-2, С. 67-74.

## REFERENCES

1. *V. Klepus* Radioekologichne vyvchennia vodoim miskoi zony Kyieva [Radioecological study of ponds of Kiev city zone] / V. H. Klepus, Iu. M. Sytnyk, O. Ye. Kahlian ta in. // Naukovi zapysky. Serii: biolohiia, spets. vypusk: hidroekolohiia. – Ternopil'skyi peduniversytet. – 2001. – Т. 4. – № 15. – S. 17-18 [in Ukrainian].
2. *M. Kuzmenko* Radionuklidy ta yikh ekolohichne znachennia u vodoimakh Ukrainy [Radionuclides and their ecological significance in Ukraine ponds] / M. I. Kuzmenko, D. I. Hudkov, I. V Pankov // Naukovi zapysky. Serii: biolohiia, spets. vypusk: hidroekolohiia. – Ternopil'skyi peduniversytet. – 2001. – Т. 4. – № 15. – S. 19-21. [in Ukrainian]
3. *I. Tananaev* Khimiiia ferrotsianidov [Chemistry of ferrocyanides] / I. V Tananaev, G. B. Seifer, Iu. Ia. Kharitonov i dr. – М.: Nauka, 1971. – 320 s. [in Russian]
4. *A. Chapiro* Radiation Chemistry of Polymeric Systems / A. Chapiro - New York: Interscience, 1962. – 712 p.
5. *K. Kato* Polymer surface with graft chains / K. Kato, E. Uchida, E. Kang, et al. // Prog. Polym. Sci. – 2003. – V. 28, № 2. – P. 209-259.
6. *A. Bhattacharya* Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications / A. Bhattacharya, B. N. Misra // Prog. Polym. Sci. – 2004. – V. 29, № 8. – P. 767–814.
7. *V. Kabanov* Radiatsionnaia khimiiia polimerov [Radiation chemistry of polymers] / V. Ya. Kabanov, V. I. Feldman, B. G. Ershov i dr. // Khimiiia vys.energii. – 2009. – Т.43, №1. – S. 5-21. [in Russian]
8. *M. Nasef* Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions / M.M. Nasef, O. Güven // Prog. Polym. Sci. – 2012. – V. 37, № 12. – P. 1597-1656.
9. *Yu. Bondar* Optymizatsiia uslovii radiatsionno-khimicheskoho sinteza polipropilennykh volokon s karboksilnymi gruppami [Optimization of radiation-chemical synthesis of polypropylene fibers with carboxyl groups] / Yu. V. Bondar, D. Kh. Khan // Dopovidi NAN Ukrainy. – 2012. - № 9. – S.111-117. [in Russian]

10. K. Nakamoto *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedynenii* [Infrared spectrums of inorganic and coordination compounds / K. Nakamoto — М.: Myr. 1991. — 536 s. [in Russian]
11. C-Y. Chang Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium / C-Y. Chang, L-K. Chau, W-P. Hu, et al. // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2008. – **109**, № 1-3. - P. 505–512
12. A. Ennan Osobennosti ionno-solevogo sostava vody Kuialnitskogo limana / A. A. Ennan, G. N. Shykhaleeva, S. K. Babinets i dr. // *Visnyk ONU. Khimii.* – 2006. - Т. 11, № 1-2, S. 67-74. [in Russian]

## КОМПОЗИТНИЙ АДСОРБЕНТ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИХ ВОЛОКОН З ОСАДЖЕНИМ ШАРОМ ФЕРОЦІАНІДУ КАЛІЮ- НІКЕЛЮ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ $^{137}\text{Cs}$ ІЗ ЗАБРУДНЕНИХ ВОД

**Бондар Ю. В., Коромисліченко Т. І.**

**Бондар Ю. В.** к. г.-м. н., ст. н. сп., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», [juliavad@mail.ru](mailto:juliavad@mail.ru)  
**Коромисліченко Т. І.** пров. сп., Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

*Синтезовано новий композитний адсорбент для концентрування  $^{137}\text{Cs}$  із забруднених вод шляхом осадження шару фероціаніду калію - нікелю на поверхню модифікованих поліпропіленових волокон. Був реалізований двохстадійний метод синтезу, який включав радіаційно-індуковану прищепну полімеризацію мономера «акрилова кислота» на поверхню поліпропіленових волокон на першій стадії і формування шару фероціаніду на поверхні модифікованих волокон *in situ* – на другій. Результати електронно-мікроскопічного, рентгенофазового і інфрачервоного досліджень підтвердили формування фероціанідного шару на поверхні волокон. Синтезований зразок був протестований як адсорбент для селективного видалення  $^{137}\text{Cs}$  з модельного розчину з високим співвідношенням іонів  $^{137}\text{Cs}$  до суми іонів  $\text{K}+\text{Na}$  ( $1:2 \times 10^9$ ). Розраховані значення коефіцієнта розподілу ( $9,4 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ ) і ступеня адсорбції (72.4 %) свідчать про високу ефективність використання синтезованих композитних волокон для видалення  $^{137}\text{Cs}$  із забруднених вод з високим вмістом конкуруючих іонів.*

**Ключові слова:**  $^{137}\text{Cs}$ , рідкі радіоактивні відходи, композитний адсорбент, поліпропіленові волокна, фероціанід калію-нікелю, селективність

## COMPOSITE ADSORBENT BASED ON POLYPROPYLENE FIBERS WITH DEPOSITED LAYER OF POTASSIUM-NICKEL FERROCYANIDE FOR CONCENTRATION OF $^{137}\text{Cs}$ FROM CONTAMINATED WATERS

**Yu. Bondar, T. Koromyslichenko**

**Yu. Bondar** Ph. D. (Geol.-Min.), Senior Researcher of the SI «Institute of Environmental Geochemistry of the NASU», [juliavad@mail.ru](mailto:juliavad@mail.ru)  
**T. Koromyslichenko** Principal Specialist of the M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NASU

*Novel composite adsorbent for  $^{137}\text{Cs}$  concentration from contaminated waters was synthesized by deposition of K-Ni ferrocyanide layer on the modified polypropylene fibers' surface. A two-stage synthesis was applied: radiation-induced graft polymerization of acrylic acid monomer onto the surface of polypropylene fibers, followed by *in situ* formation of potassium nickel ferrocyanide layer within the grafted chains. Data of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and infrared spectroscopy confirmed the formation of ferrocyanide layer on the fibers' surface. The synthesized sample was tested as adsorbent for selective removal of  $^{137}\text{Cs}$  from the model solution with high ratio of  $^{137}\text{Cs}$  ions to the sum of K and Na ions ( $1:2 \times 10^9$ ). The calculated values of distribution coefficient ( $9.4 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) and adsorption degree (72.4 %) testify to the high efficiency of the synthesized composite fibers in  $^{137}\text{Cs}$  removal from contaminated waters with high concentration of competitive ions.*

**Keywords:**  $^{137}\text{Cs}$ , liquid radioactive waste, composite adsorbent, polypropylene fibers, potassium-nickel ferrocyanide, selectivity