

## СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЦЕЗІЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

В.В. Галиш

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164, Україна, e-mail: v.galysh@gmail.com*

*В огляді наведено відомості про сорбційну здатність щодо цезію природних і синтетичних матеріалів органічної та неорганічної природи. Проаналізовано фізико-хімічні характеристики сорбентів та вплив основних параметрів сорбції (рН середовища, вміст і концентрація супутніх елементів) на ефективність поглинання радіоцезію, наведено механізми сорбційної взаємодії. Огляд охоплює фундаментальні та прикладні дослідження і дозволяє визначити перспективні напрямки створення сорбентів з високими сорбційними та експлуатаційними характеристиками.*

### Вступ

Розробка ефективних сорбентів для поглинання радіонуклідів з водних розчинів є актуальним завданням хімічної технології у зв'язку з необхідністю вирішення радіоекологічних проблем, пов'язаних з утворенням, накопиченням та поширенням радіоактивного забруднення у навколишньому середовищі. Утворення техногенних радіоактивних відходів відбувається при видобуванні та переробленні уранових руд; експлуатації підприємств зі збагачення урану; виробництві тепловиділяючих елементів; експлуатації атомних електростанцій, атомних станцій тепlopостачання та атомних теплоелектроцентралей; виготовленні атомних реакторів; переробці та регенерації відпрацьованого ядерного палива та ін. [1]. Більшість ізотопів розпадається досить швидко [2]; основну небезпеку представляють радіоізотопи, які мають періоди напіврозпаду в десятки років.

До таких радіоізотопів відноситься цезій-137 з періодом напіврозпаду в 30,1 років, який є одним з основних дозоутворюючих радіонуклідів, продуктом ділення урану та плутонію. Він характеризується високими міграційними властивостями та токсичністю. Радіоцезій хімічно є аналогом калію, саме тому він здатен накопичуватися в рослинних тканинах і живих організмах. Інші радіонукліди (плутоній, європій, уран та ін.) не є аналогами важливих для життєдіяльності рослин хімічних елементів, що і визначає їх низьке накопичення. Наприклад, рівень накопичення плутонію рослинами в тисячу разів менший, ніж цезію. Рослини, які виростають в умовах радіонуклідного забруднення ґрунту, засвоюють радіонукліди цезію та накопичують їх у своїй біомасі [3]. В організм людини радіонукліди потрапляють в основному через органи дихання та перорально з забрудненими продуктами харчування та водою. Незалежно від шляхів потраплення всмоктування розчинних форм нуклідів відбувається швидко і сягає майже 100 %. Накопичений цезій здатен негативно впливати на організм людини, викликаючи ряд захворювань.

Розробка нових та вдосконалення існуючих методів і матеріалів для дезактивації рідких радіоактивних відходів від мікрокількостей цезію є важливою складовою екологічної безпеки. Традиційно для видалення радіонуклідів з водних розчинів використовують фізико-хімічні методи: мембранні, електрохімічні, біохімічні сорбційні, реагентне оброблення [4]. На сьогодні найбільш простими, менш вартісними, доступними та ефективними є сорбційні методи очищення з використанням різних сорбційних матеріалів: природних і синтетичних іонообмінних,

комплексоутворюючих, композиційних та ін. [5]. Ефективність сорбенту оцінюють за сорбційною ємністю, ступенем вилучення, коефіцієнтом розподілу, тривалістю досягнення сорбційної рівноваги. В свою чергу, значення вказаних параметрів визначаються природою матеріалів, що використовуються. Ефективність дії сорбенту та характер процесу поглинання радіоцезію залежить не стільки від концентрації радіоактивних, скільки від концентрації та природи супутніх елементів і від рН середовища. Не менш важливими є хімічна, механічна та радіаційна стійкість сорбційних матеріалів, а також їх вартість. Крім того, при виборі сорбенту враховують можливість подальшої переробки шляхом регенерації чи утилізації відпрацьованих матеріалів, що залежить від рівня радіаційної активності поглиначів, їх природи і потребує окремого детального розгляду.

В даній роботі узагальнені дослідження з використання різних типів сорбційних матеріалів для концентрування мікрокількостей цезію з водних розчинів різного сольового складу.

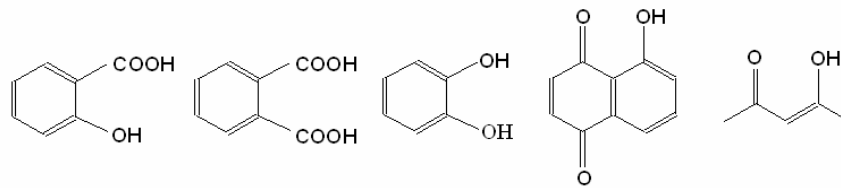
### **Полімерні іонообмінники**

Органічні іонообмінні смоли (іоніти) – тверді, гранульовані матеріали, які містять у своєму складі функціональні (іоногенні) групи, що здатні до обміну з катіонами (катіоніти) і аніонами (аніоніти) та характеризуються високою механічною стійкістю і можуть розглядатися як поглиначі радіонуклідів. Для концентрування радіоактивних елементів з водних розчинів можуть використовуватись катіоніти з різними функціо-нальними групами, селективними до певного типу радіоактивного забруднення [6].

Основними недоліками використання полімерних смол для поглинання цезію з низькоактивних розчинів є: незадовільні кінетичні характеристики процесу сорбції (рівновага досягається через 3–6 год контакту); можливість використання в обмеженому діапазоні рН середовищ (наприклад, при використанні резорцин-формальдегідних смол у лужних розчинах відбувається їх деполімеризація, в результаті чого втрачаються іонообмінні властивості) [7]; низькі значення коефіцієнтів розподілу цезію (не перевищують 1000 мл/г) [8]; незадовільна селективність (літійотропний ряд –  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ ) [9]. Необхідна умова ефективного використання органічних полімерних іонітів для концентрування цезію – загальний вміст солей у водному розчині не має перевищувати 1 г/л [10]. Саме цим, імовірно, пояснюється порівняно невелика кількість опублікованих робіт, присвячених використанню органічних іонообмінників для вилучення радіонуклідів.

### **Сорбенти на основі органічних сполук**

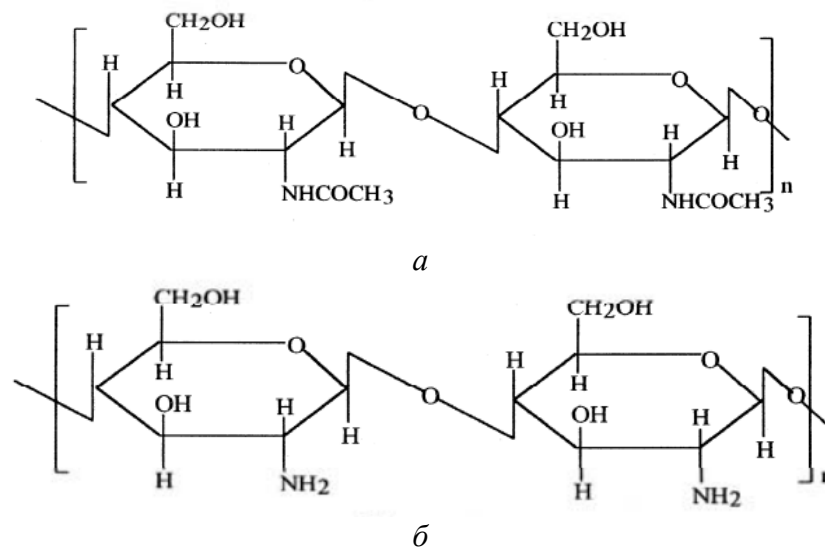
Гумінові речовини (ГР) – природні високомолекулярні комплекси, що входять як органічна складова до складу ґрунтів, природних вод та твердих горючих матеріалів, являють широкий клас гомологів і складаються зі сполук, які відрізняються структурою, складом, кількістю і топографією молекулярних фрагментів. У складі гумінових речовин можуть переважати як низькомолекулярні, так і високомолекулярні сполуки з різним вмістом аліфатичних і ароматичних фрагментів [11]. Наявність у молекулах ГР різних функціональних груп (карбоксильних, гідроксильних та ін.) у поєднанні з ароматичними фрагментами обумовлюють здатність ГР вступати у взаємодію з різними типами екотоксикантів, таких як важкі метали та органічні сполуки. Встановлено [12], що відповідальними за взаємодію ГР з радіонуклідами є структурні фрагменти:



Ефективність вилучення іонів цезію сорбентами, що містять гумінові кислоти, в значній мірі залежить від наявності в розчині супутніх елементів і зменшується у послідовності:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ \gg \text{K}^+$  [13].

Сорбційну здатність щодо радіонуклідів виявляють сорбенти на основі компонентів рослинних матеріалів [14]. Пектинові речовини характеризуються комплексоутворюючими властивостями щодо катіонів металів. Це обумовлено наявністю в молекулі полісахариду, утвореного залишками головним чином галактуронової кислоти, карбоксильних і гідроксильних груп [15]. Аналогічними властивостями характеризуються і сорбенти на основі альгінатів, які одержують з морських водоростей [16].

Хітин – кополімер зв'язаних  $\beta$ -1,4-зв'язком 2-фцетамідо-2-деоксі-D-глюкопіранози (рис. 1а). Хітозан – амінополісахарид, одержаний з хітину дезацетильованням за допомогою лугу, який складається з 2-аміно-2-дезоксі- $\beta$ -D-глюкану (рис. 1б) [17]. На відміну від хітину, хітозан може мати структурну неоднорідність, що обумовлена неповним завершенням реакції деацетильовання. Вміст залишкових ацетильних груп може сягати 30 % і характер їх розподілу може суттєво впливати на деякі фізико-хімічні властивості хітозану.



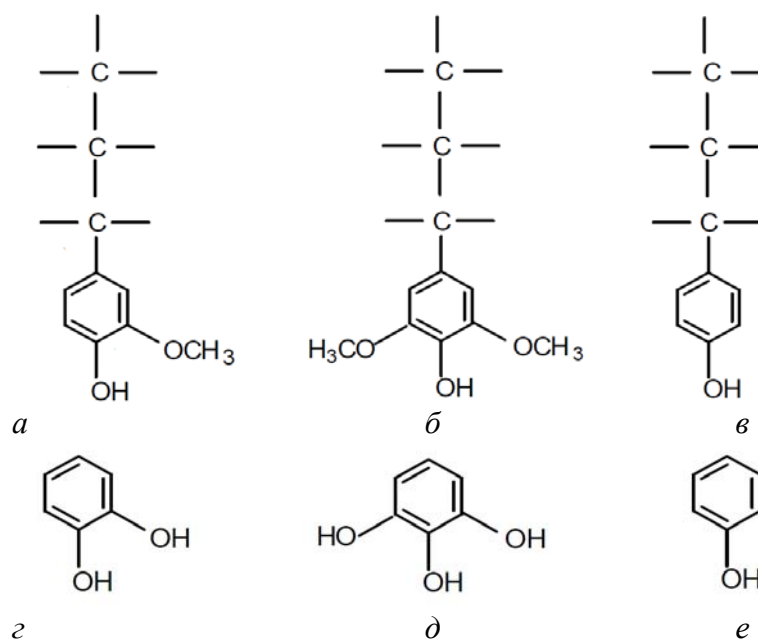
**Рис. 1.** Фрагменти молекул: а – хітину; б – хітозану [17].

Хітин, як і його дезацетильоване похідне хітозан, характеризуються високими сорбційними властивостями завдяки наявності ряду функціональних груп (гідроксильних, аміно-, ацетиламідних та ін.) [18]. Велика кількість вільних аміногруп у молекулі зазначеного полісахариду визначає його властивості зв'язувати протони і набувати надлишковий позитивний заряд, що обумовлює його комплексотвірні та іонообмінні властивості. Внаслідок цього полімер здатен зв'язувати і міцно утримувати іони металів, зокрема радіоактивних ізотопів і токсичних елементів, за рахунок електростатичних і донорно-акцепторних взаємодій [17].

Головним джерелом хітину є панцири морських ракоподібних, комахи та гриби. За літературними даними найбільшими сорбційними властивостями характеризується хітин, виділений з грибів [19]. При цьому кінцевим продуктом при переробці грибів є

не чистий хітин, а комплекс біополімерів, в основному хітин-глюкановий. Максимальне значення коефіцієнту розподілу цезію на хітин-глюкановому комплексі складає  $10^3$  мл/г при сорбції з кислих середовищ. Збільшення рН розчину до лужних значень супроводжується зниженням коефіцієнту розподілу в 5–6 разів. Експериментальним шляхом встановлено, що сорбція металів хітином зростає зі збільшенням їх порядкового номера в періодичній таблиці:  $Cs^+ < Sr^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+}$  [20]. На жаль, низька механічна міцність волокон та висока вартість хітину обмежує його широке використання.

Лігнін – полімерна сполука ароматичної природи, яка складається з фенілпропанових структурних одиниць [21]. Лігнін хвойних дерев складається переважно з структур гваяцилпропану (рис. 2а) – 4-гідрокси-3-метоксифенілпропан. Лігнін листяних порід деревини, поряд з ним, містить структурні одиниці похідних сиригільпропану (рис. 2б) – 4-гідрокси-3,5-диметоксифенілпропан. В лігніні однорічних рослин входять також *p*-гідроксифенілпропанові одиниці (рис. 2в). Структурні одиниці гваяцилового типу є похідними пірокатехіну (рис. 2г), сиригільового – пірогалолу (рис. 2д), а *p*-гідроксифенілпропанові одиниці – фенолу (рис. 2е).



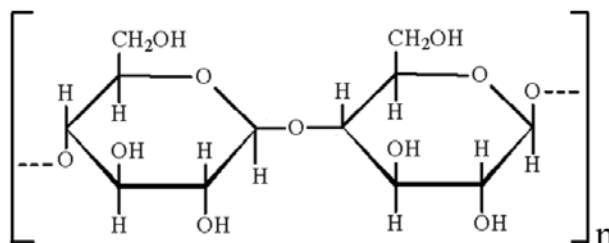
**Рис. 2.** Структурні одиниці лігніну: *a* – гваяцилпропанова; *б* – сиригільпропанова; *в* – фенілпропанова; *г* – пірокатехін; *д* – пірогалол; *е* – фенол [21].

Певний інтерес представляє гідролізний лігнін – багатотонажний побічний продукт целюлозно-паперової промисловості, який завдяки наявності різних функціональних груп (метоксильних, гідроксильних, карбонільних), характеризується високими сорбційними властивостями щодо катіонів металів [21].

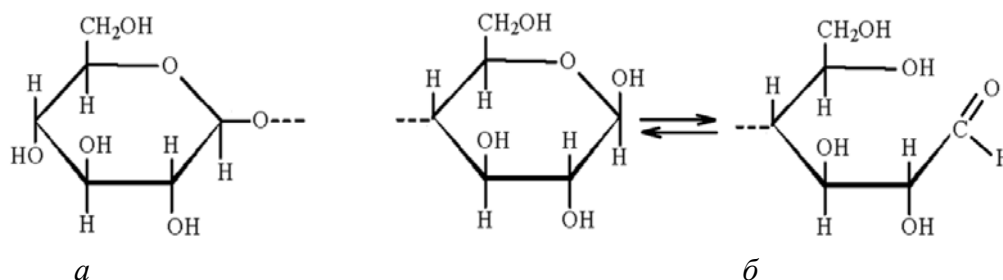
Важливу роль в іонообмінних властивостях гідролізного лігніну відіграє мінеральна складова, а саме наявність калію, натрію, кальцію, магнію та ін. елементів, які можуть приймати участь в реакціях іонного обміну. Ступінь вилучення іонів цезію з низькоактивних водних розчинів лігнінами різного походження складає 28–76 % [22].

Целюлоза – полісахарид, який складається із ланок  $\beta$ -D-глюкопіранози, з'єднаних 1-4-глюкозидним зв'язком (рис. 3). Емпірична формула  $[C_6H_{10}O_5]_n$  або  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ , де *n* – ступінь полімеризації. Дві кінцеві ланки макромолекули целюлози відрізняються від середніх ланок (рис. 4). «Лівий» залишок D-глюкози

містить додатковий гідроксил біля 4 атома вуглецю. «Правий» залишок D-глюкози є редуруючим (відновлюючим), оскільки може існувати у відкритій альдегідній формі.

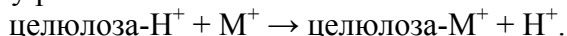


**Рис. 3.** Елементарні ланки целюлози [21].



**Рис. 4.** Кінцеві ланки целюлози: а – «ліва»; б – «права» [21].

Завдяки вмісту різних функціональних груп ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}-$ ,  $=\text{CO}$ ,  $-\text{COOH}$ ) з неподіленими парами електронів на атомах кисню целюлоза може сорбувати іони перехідних металів з розчину за рахунок комплексоутворення за участю електродонорних груп. Крім того, целюлоза представляє собою слабку полікислоту, протони якої обмінюються у розчині на катіони металів:



Поглинання іонів металів на вибіленій целюлозі відбувається еквівалентно вмісту карбоксильних груп [23], проте лігноцелюлозні матеріали не вирізняються селективністю.

### Природні неорганічні сорбенти

Алюмосилікатні сорбенти природного чи штучного походження – сполуки загальної формули:  $\text{M}_{2/n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , де  $\text{M}$  – катіон лужного або лужноземельного металу. Серед природних сорбційних матеріалів особлива увага приділяється цеолітам [24] та шаруватим алюмосилікатам (вермикуліт, монтморилоніт [25], бентоніт [26], ілліт [27–29], каолініт [30]).

Природні цеоліти – мінерали сімейства алюмосилікатів лужних та лужноземельних металів, що характеризуються високоефективними сорбційними, іонообмінними властивостями, які визначаються їх відкритою пористою мікроструктурою. Особливість кристалічної структури цеолітів обумовлює їх сорбційну активність, так званий «молекулярно-ситовий ефект». Висока здатність поглинати і розділяти за розмірами іони або молекули різних речовин дозволяє ефективно використовувати цеолітні породи в сорбції.

За співвідношенням  $\text{Si}/\text{Al}$  цеоліти поділяють на дві групи: високо- та низькокремністі. Високкремністі цеоліти характеризуються високими термостійкістю та кислотостійкістю, на відміну від низькокремністих, які, в свою чергу, відрізняються порівняно високою адсорбційною ємністю. Значний вплив на адсорбційні властивості (ємність, селективність) цеолітів має їх катіонна форма [31]. Природні цеоліти використовуються для вилучення іонів цезію з розчинів з низьким та середнім рівнем активності радіоактивних елементів.

Загальноприйнятною є думка, що поглинання розчинних форм радіонуклідів відбувається за механізмом іонного обміну [32] з катіонами лужних ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) та лужноземельних металів ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), які виступають в ролі протиіонів та компенсують негативний заряд кристалічної ґратки алюмосилікату [33]. Основним недоліком використання цеолітних матеріалів є низька селективність щодо іонів цезію в присутності супутніх елементів першої групи ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ), оскільки відбувається їх поглинання [34], що призводить до подальшого блокування процесів сорбції радіонукліду [35, 36], а також низька здатність утримання сорбованих елементів [37].

Поглинання радіоактивних елементів шаруватими силікатами може здійснюватися ще двома шляхами: або за рахунок слабкої електростатичної взаємодії, або через сильні зв'язки між нуклідом та лігандом глинистого матеріалу. Важливим фактором, що обумовлює селективність шаруватих силікатів до іонів цезію, є наявність на поверхні так званих дитригональних лунок, утворених основами кремнекисневих тетраедрів, співрозмірних з радіусом гідратованих іонів цезію. Це обумовлює для іонів цезію можливість інтенсивної взаємодії з іонами кисню, що входять до  $\text{SiO}_4$ -тетраедра, з їх входженням до дитригональної порожнини, тоді як для гідратованих іонів стронцію, що мають більший радіус, такий механізм неможливий [38, 39].

Важливу роль в процесах сорбції відіграє рН середовища через вміст  $\text{SiOH}$ -груп, які локалізовані переважно на бокових гранях: при низьких значеннях рН, коли дисоціація цих груп пригнічена, сорбція низька; при підвищенні, по мірі збільшення кількості дисоційованих груп, ефективність сорбції зростає.

Експериментальним шляхом встановлено, що серед природних глинистих матеріалів найбільша ступінь очистки водних розчинів від радіонуклідів досягається при використанні монтморилоніту. Це пояснюється особливостями його структури, які обумовлюють можливість сорбції радіонуклідів не лише на зовнішній поверхні частинок, а і в міжшарових проміжках структурних шарів із заміщенням відповідних іонообмінних позицій. Для мінералів зі структурою, що слабо набухає, таких як каолінит, палигорськіт, доломіт, величини сорбції значно нижчі.

Використання природних мінералів для очистки води прийнятно з екологічної та економічної точок зору, однак найчастіше такі матеріали не вирізняються селективністю [40].

Можливість ефективного використання неорганічних сорбційних матеріалів багато в чому залежить не лише від хімічних властивостей, але і від гідромеханічної стійкості, оскільки більшість неорганічних сорбентів є високодисперсними кристалічними речовинами, що ускладнює їх використання для очистки водних розчинів у динамічному режимі через високий гідродинамічний опір [41]. Як правило, для неорганічних іонообмінних матеріалів забезпечення необхідної гідромеханічної стійкості досягається за рахунок утворення композиційних сорбентів. Як зв'язуючу речовину при цьому можна використовувати поліакриламід, полівінілацетат, карбоксиметилцелюлозу. За цих умов висока гідромеханічна стійкість композиційного сорбенту забезпечується зниженням частки активної складової в сорбенті, що призводить до зменшення її сорбційної ємності.

При виборі як сорбенту неорганічних природних матеріалів слід враховувати, що водні розчини в залежності від походження частіше за все, крім радіонуклідів, можуть містити катіони інших металів та органічні сполуки. Відомо, що вміст у природних водах ГР, які сприяють міграції радіонуклідів, значно пригнічують процес сорбції радіоелементів на глинистих матеріалах [42].

### **Сорбенти на основі гідроксидів полівалентних металів**

Неорганічні поглиначі на основі нерозчинних оксигідратів полівалентних металів – сполуки загальної формули:  $\text{MO}_x(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , де М – Fe(III), Cr(III), Mn(IV),



### Поглиняльна здатність солей гетерополікіслот

На сьогодні розроблено способи синтезу солей гетерополікіслот складу  $M_2XY_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ , де X – P, As, Sb, Si; Y – Mo, W; M – іон лужного металу, які характеризуються високою спорідненістю щодо радіоелементів [54]. Молібдофосфат амонію – аніон з структурою  $\alpha$  Кегіна – складається з центрального гетероатома ( $P^{5+}$ ), оточеного чотирма атоми кисню, формуючи тетраедр, який знаходиться в оболонці з дванадцятьма  $MoO_6$ -одинацями, зв'язаними між собою кисневими містками, як показано на рис. 6 [55].

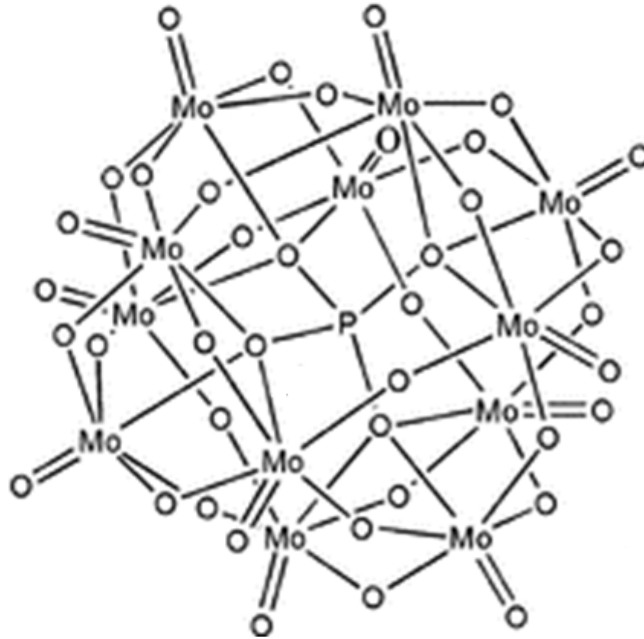


Рис. 6. Структура молібдофосфата амонію [55].

Іони  $[NH_4]^+$  знаходяться в проміжках кристалічної ґратки структури Кегіна. Іонообмінний характер сорбції забезпечується частковим заміщенням катіонів амонію в кристалічній ґратці на катіони цезію з утворенням  $Cs_2NH_4PMoO_4$ . Молібдофосфат амонію характеризується максимальною іонообмінною здатністю щодо  $Cs^+$  у кислих середовищах – 1,0 ммоль/г [56]. Неорганічні іонообмінники – молібдофосфат олова [57] та титану [58] – придатні для використання як сорбенти також за низьких рН. Дані [59] свідчать про те, що молібдофосфат амонію з майже однаковою ефективністю поглинає цезій як з прісної, так і з морської води.

З метою поліпшення експлуатаційних характеристик солей гетерополікіслот проводять їх гранулювання з використанням зв'язуючих [60]. Як органічні полімерні зв'язуючі запропоновано використовувати поліакрилонітрил [61] та поліакриламід [62]. Однак введення зв'язуючого призводить до зменшення коефіцієнту розподілу радіоцезію з 5000 мл/г до 3000 мл/г. Обмежений діапазон рН середовища лімітує промислове використання таких сорбентів для дезактивації радіоактивних вод.

### Сорбенти на основі важкорозчинних солей полівалентних металів

Фосфати металів – сполуки з високою сорбційною ємністю кристалічної та аморфної структури, які можуть використовуватися для концентрування радіоелементів [63]. У роботах [64, 65] проведено порівняльний аналіз поглиняльної здатності сорбентів на основі солей полівалентних металів аморфної та кристалічної структури щодо радіонуклідів. Встановлено, що використання аморфного поглинача дозволяє ефективніше вилучати радіоелементи з водних розчинів. Це пов'язано з більшими питомою поверхнею такого матеріалу та об'ємом пор, ніж у кристалічного,



що також забезпечує позитивну кінетику сорбційних процесів. Коефіцієнти розподілу  $^{137}\text{Cs}$  на фосфатах цирконію та титану відповідно складають 2560 та 15130 мл/г [66], ступінь очищення радіоактивно забрудненого розчину (питома активність цезію-137  $3,6 \cdot 10^7$  Бк/л) фосфатами титану та цирконію відповідно 99,3 та 99,9 % [67].

Комбінований неорганічний сорбент на основі молібдату та вольфрамату цирконію характеризується досить високою спорідненістю щодо радіонуклідів [68]. Коефіцієнт розподілу за радіоцезієм на такому матеріалі складає 7000 мл/г, ефективність вилучення з 0,1 М розчинів азотної кислоти – складає 90 %. Для порівняння, коефіцієнт розподілу за стронцієм за тих же умов – 70 мл/г, ефективність вилучення – лише 20 %.

Високу селективність щодо радіонуклідів виявляють кристалічні силікотитанати – коефіцієнт розподілу за іонами цезію сягає  $10^4$ – $10^5$  мл/г [69]. Однак у присутності  $\text{K}^+$  та залежно від їх концентрації селективність зменшується до  $10^2$ – $10^4$  мл/г. За даними [70] величина сорбції радіоцезію суттєво залежить від тривалості процесу, і в інтервалі 1–17 год ця залежність має лінійний характер, коефіцієнт розподілу при цьому сягає значень  $10^5$  мл/г. Проте за даними [71] необхідно 10–12 днів для досягнення повної сорбційної рівноваги на силікотитанаті, що свідчить про низькі кінетичні властивості такого матеріалу.

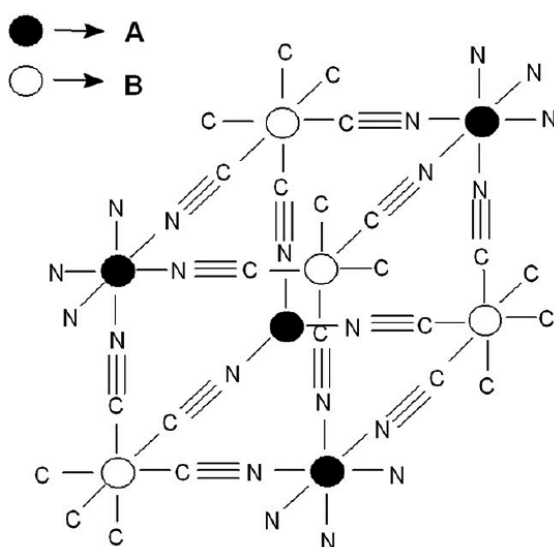
Перспективним є використання для дезактивації рідких радіоактивних відходів солей фероціанідів перехідних металів ([ФЦ]М), які характеризуються високою спорідненістю щодо іонів цезію [72]. Причому перевага надається саме використанню нерозчинних солей [ФЦ]М, де М – катіони 3d-металів. Коефіцієнти розподілу радіоцезію на [ФЦ]-солях сягають  $10^5$ – $10^6$  мл/г, що свідчить про їх високу селективність. Ефективність зв'язування та вилучення іонів цезію залежить від умов одержання [ФЦ]-солей та їх складу. Основними механізмами зв'язування радіонуклідів цезію солями [ФЦ]М є іонний обмін та комплексоутворення [73, 74].

Результати співсаджень мікрокількостей цезію [75] свідчать, що селективність щодо  $^{137}\text{Cs}$  для [ФЦ]-солей на основі різних металів змінюється у послідовності:  $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ . Така послідовність сорбційних властивостей може бути пояснена будовою кристалічної ґратки (рис. 7). Діаметр каналів ґратки цих сорбентів змінюється в межах 3,0–3,5 Å. Солі [ФЦ] на основі нікелю характеризуються максимальною спорідненістю щодо радіонукліду [76] і є сполуками кубічної структури з діаметром каналів кристалічної ґратки 3,2 Å, що відповідає розмірам гідратованого іону  $\text{Cs}^+$  [77]. Тобто разом з іонообмінними властивостями [ФЦ]М виявляють іоноситову дію.

Оскільки в індивідуальному стані [ФЦ]М є високодисперсними мікрокристалічними речовинами, це викликає певні труднощі їхнього використання для дезактивації радіоактивних вод. Для покращення експлуатаційних характеристик [ФЦ]М проводять їх гранулювання або іммобілізацію на різних пористих носіях неорганічного та органічного походження. Ефективність вилучення  $^{137}\text{Cs}$  з водних розчинів гранульованим [ФЦ]-сорбентом складає  $80 \pm 5$  % [78], гранульований комбінований сорбент на основі кремнієвої кислоти з вмістом [ФЦ]М в об'ємі носія на рівні 50 % характеризуються значенням коефіцієнту розподілу цезію на рівні  $10^4$  мл/г [79].

Способи одержання комбінованих фероціанідних сорбентів з використанням неорганічних носіїв, наприклад, алюмосилікатів [80], алюмогелю [81], силікагелю [82], діоксиду кремнію [83], гідроксиду цирконію [84], ґрунтуються на імпрегнації матриць з високою питомою поверхнею розчинами солей високої концентрації. В результаті цього одержані сорбенти характеризуються високим вмістом модифікатора (на рівні 10–30%), частина якого неактивна при сорбції, оскільки є заблокованою в порах. Крім

того, такі комбіновані сорбенти характеризуються слабкою здатністю утримання фази модифікатора в об'ємі носія (здатною вимиватися у водних розчинах, тим самим забруднюючи їх) та невисокими кінетичними характеристиками.



**Рис. 7.** Кубічна структура [ФЦ]-солей загальною формулою  $A[B(CN)_6]$ , де А – іон перехідного металу, В – іон заліза (III) [77].

Авторами [85] запропоновано використовувати шаруватий подвійний гідроксид Zn і Al, інтеркальований гексаціаноферат(II)-іонами, як сорбент для вилучення цезію із водних розчинів. Спосіб отримання сорбенту полягає в осадженні гідроксидів цинку та алюмінію з використанням гідроксиду натрію в інертній атмосфері з додаванням гексаціаноферат(II)калію в стехіометричному співвідношенні до утворення дрібнодисперсного осаду з контролем рН середовища. Після старіння протягом доби при  $60^{\circ}\text{C}$  осад відмивали і висушували за кімнатної температури. Встановлена висока ефективність вилучення іонів цезію з водних розчинів за різних значень рН середовищ і з різним вмістом конкуруючих іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  і  $\text{K}^{+}$  при витраті сорбенту  $2 \text{ г/дм}^3$ .

Термоксид Т-55 – сферогранульований сорбент на основі гідратованого діоксиду титану та [ФЦ]К-Ni з вмістом [ФЦ]-фази 20–22 %, який одержують золь-гель методом, характеризується коефіцієнтом розподілу цезію з індивідуальних розчинів за лужних значень рН середовища на рівні  $10^5$ – $10^6$  мл/г, нейтральних –  $10^4$  мл/г, кислотних –  $10^3$  мл/г. Тобто зменшення рН середовища супроводжується поступовим погіршенням селективності [86]. Золь-гель метод в синтезі комбінованих сорбентів на основі силікагелю дозволяє одержати матеріали з вмістом [ФЦ]-солі до 60 %, коефіцієнт розподілу  $^{137}\text{Cs}$   $10^3$ – $10^4$  мл/г [87].

Модифіковані природні неорганічні матриці вермікуліту та цеоліту, одержані шляхом просочення розчинами модифікатора високої концентрації, характеризуються високим вмістом [ФЦ]Си в об'ємі носія на рівні 20–30 % [88]. Показано, що збільшення частки [ФЦ]-фази супроводжується погіршенням сорбційної здатності синтезованих матеріалів. Ефективність вилучення іонів цезію складає 95,8 та 91,4 % відповідно. Ще одним недоліком таких комбінованих сорбентів є низькі кінетичні властивості – досягнення сорбційної рівноваги відбувається протягом 6–24 год контакту.

Способи одержання комбінованих [ФЦ]-сорбентів на основі синтетичних полімерів, зазвичай, ґрунтуються на введенні попередньо одержаної та висушеної солі [ФЦ]М у розчин полімеру перед стадією формування гранул або волокна. Така схема одержання сорбентів пов'язана з властивостями синтетичних полімерів, а саме їхньою гідрофобністю. Коефіцієнт розподілу іонів цезію з індивідуального розчину на

композиційному сорбенті на основі поліакрилонітрилу не перевищує 2000 мл/г [89], в присутності у розчині катіонів  $\text{Na}^+$  чи  $\text{K}^+$  призводить до зменшення значення цього показника до 229 та 167 мл/г відповідно. Головним недоліком таких сорбційних матеріалів є використання попередньо приготованих солей [ФЦ]М, процес сушіння яких супроводжується значною агломерацією частинок, в результаті чого падає їх сорбційна ємність.

Наразі зусилля багатьох науковців спрямовані на одержання сорбційних матеріалів на основі компонентів рослинної сировини. У зв'язку з цим однією з актуальних задач хімічної технології є розробка способів модифікування рослинних полімерів з метою одержання ефективних сорбентів. Як носії [ФЦ]М запропоновано використовувати лігноцелюлозні комплекси з відходів агропромислового комплексу та харчової промисловості [90–92], гранульовану деревну целюлозу [93], фільтрувальний папір [94], бавовняну вибілену целюлозу [95]. Серед всіх зазначених матриць особливу увагу привертають порошкоподібна лігноцелюлозна збагачена на вміст лігніну та целюлози та довговолокониста целюлозна з мінімальним вмістом компонентів нецелюлозного характеру. Отримані авторами [90, 95] результати відкривають можливість ефективного застосування модифікованого целюлозного волокна з вмістом [ФЦ]М на рівні 4% як фільтрувальних матеріалів для промислового використання з метою дезактивації низькоактивних кубових залишків атомних електростанцій, а модифікованих порошкоподібних – як ентеросорбентів-декорпораторів радіонуклідів у медицині та ветеринарії.

## **Висновки**

Необхідність вирішення екологічних проблем, пов'язаних з забрудненням біосфери «довгоживучими» радіонуклідами, зумовлює необхідність розробки нових способів одержання ефективних сорбентів. Дослідження в області розробки сорбційних технологій направлені на створення матеріалів з покращеними селективними, кінетичними і експлуатаційними характеристиками. З цією метою проводять синтез нових матеріалів або вдосконалення існуючих шляхом модифікування.

Основним суттєвим недоліком більшості відомих сорбентів є обмежений робочий діапазон рН, зміна якого призводить до їх деполімеризації, в результаті чого втрачаються властивості матеріалу (полімерні іонообмінні смоли), або до зміни заряду поверхні матеріалу (електрокінетичних властивостей), що визначає спорідненість матеріалу до іонів елемента (сорбенти органічного походження, а також природні та синтетичні неорганічні поглиначі). Всі неорганічні сорбенти, виняток становлять солі [ФЦ]М, характеризуються незадовільними кінетичними характеристиками, оскільки час, необхідний для досягнення сорбційної рівноваги, становить години, а у деяких випадках дні, що є істотним недоліком.

Значення коефіцієнту розподілу за радіоцезієм полімерних іонообмінників і органічних сорбентів з індивідуальних розчинів залишаються низькими (менше 1000 мл/г) у порівнянні з неорганічними сорбційними матеріалами, для яких зазначений показник складає  $10^3$ – $10^4$  мл/г. Проте присутність супутніх елементів у розчинах призводить до його зменшення в середньому на порядок, що вказує на незадовільну селективність.

Найбільша ефективність сорбції іонів цезію досягається солями [ФЦ]М, оскільки за всіма показниками (ефективність вилучення з розчину, коефіцієнт розподілу і час досягнення рівноваги) вони характеризуються максимальними значеннями і можуть ефективно використовуватись для селективного вилучення мікрокількостей цезію з індивідуальних і мінералізованих розчинів.

## Література

1. Ewing R.C. Nuclear fuel cycle: environmental impact // MRS Bull. – 2008. – Vol. 33. – P. 338–340.
2. Ключников А.А., Пазухин Э.М., Шигера Ю.М. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними. Монография. – Киев.: Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2005. – 487 с.
3. Дементьев Д.В., Болсуновский А.Я. Содержание техногенных радионуклидов в кустарниковых растениях и грибах в зоне влияния Горно-химического комбината (Красноярский край) // Журн. Сибир. федер. ун-та. – 2009. – № 2 (2). – P. 172–181.
4. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений [2-е изд., перераб. и доп.] – Москва: Атомиздат, 1974. – 360с.
5. Cornell R.M. Adsorption of cesium on minerals: a review // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1993. – Vol. 171, № 2. – P. 483–500.
6. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – Т. 1, № 5. – С. 55–63.
7. Egorin A.M., Tutov M.V., Slobodyuk A.B., Avramenko V.A. Stability of resorcinol-formaldehyde resins in alkaline solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2014. – Vol. 56, № 2. – P. 183–188.
8. Hassan N.M., Adu-Wusu K., Marra J.C. Resorcinol-formaldehyde adsorption of cesium from Hanford waste solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2005. – Vol. 262, № 3. – P. 579–586.
9. Kargov S.I., Shelkovnikova L.A., Ivanov V.A. The nature of ion exchanger selectivity of phenol-formaldehyde sorbents with respect to cesium and rubidium ions // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2012. – Vol. 86, № 5. – P. 860–866.
10. Милютин В.В., Гелис В.М. Современные методы очистки жидких радиоактивных отходов и радиоактивно-загрязненных природных вод // IV Международный интернет-симпозиум по сорбции и экстракции. – Владивосток (Россия). – 2011. – Режим доступа к журн. <http://www.ich.dvo.ru/~isse/2011/images/stories/papers/russian/milyutin.pdf>
11. Лиштван И.И., Абрамец А.М., Янюта Ю.Г. [и др.] Гуминовые вещества торфа: физико-химические свойства и перспективы применения // Природопользование. – 2012. – № 22. – С. 92–96.
12. Карпюк Л.А. Алкоксисилильные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.03 / МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2008. – 26 с.
13. Разворотнева Л.И., Гишинская Л.Г., Маркович Т.И. Модифицированные природные сорбенты как поглотители радионуклидов // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». – 2009. – № 1 (27). Режим доступа к журн. <http://onznnews.wdcb.ru/publications/asempg/geoccol-11.pdf>
14. Мясоедова Г.В. Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2005. – Т. XLIX, № 2. – С. 72–75.
15. Аджиахметова С.Л., Селина И.И., Лигай Л.В. и др. Исследование сорбционной способности пектинов и водорастворимых полисахаридов крыжовника отклоненного (*grossulariareclinata* (L) mill.), листьев шелковицы черной (*morusnigral.*) и шелковицы белой (*morusalbal.*) // Научные ведомости. Серия медицина. Фармация. – 2013. – № 11 (154). – С. 278–283.
16. Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future // Biotechnol. Adv. – 2009. – № 27. – P. 195–226.

17. Будняк Т.М., Тьортих В.А., Яновська Е.С. Хітозан та його похідні, як ефективні сорбенти для вилучення йонів металів // *Поверхность*. – 2013 – № 5 (20). – С. 118–134.
18. Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications // *Prog. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 31, № 7. – P. 603–632. 18.
19. Велешко И.Е., Розанов К.В., Велешко А.Н. и др. Сорбция радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Y}$  биополимером микотон для радиозкологического мониторинга и пострadiaционной реабилитации природных и техногенных сред // *Известия Самар. науч. центра Рос. ак. наук*. – 2011. – Т. 13, № 5 (2). – С. 151–154.
20. Маркова М.Е., Урьяш В.Ф., Степанова Е.А. и др. Сорбция тяжелых металлов высшими грибами и хитином разного происхождения в опытах *in vitro* // *Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского*. – 2008. – № 6. – С. 118–124.
21. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. – Санкт-Петербург: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
22. Kapustina I.B., Moskalchuk L.N., Matyushonok T.G. et al. Investigation of hydrolysis lignin for the purpose of its possible use as a land reclamation sorbent for rehabilitation of soil polluted with radionuclides // *Chem. Sustain. Dev.* – 2006. – № 4. – P. 13–18.
23. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов // *Химия раст. сырья*. – 2009. – № 1. – С. 5–14.
24. Johan E., Yamada T., Munthali M.W. et al. Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium // *Procedia Environmental Sciences*. – 2015. – Vol. 28. – P. 52–56.
25. Staunton S., Roubaud M. Adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ion strength, concentration of Cs, K and fulvic acid // *Clays and clay minerals*. – 1997. – Vol. 45, № 2. – P. 251–260.
26. Aldayel O.A., Alandis N.M., Mekhemer W.K. et al. Removal of cesium and strontium from aqueous solution by natural bentonite: effect of pH, temperature and bentonite treatment // *J. Eenv. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 4, № 4. – P. 1–10.
27. Wendling L.A., Harsh J.B., Pamer C.D. et al. Cesium sorption to illite as affected by oxalate // *Clays and clay minerals*. – 2004. – Vol. 52. – P. 375–381.
28. Rob N.J., Hockley C., Hockley D.E. Kinetics of cesium sorption on illite // *Geochimica et cosmochimica acta*. – 1992. – Vol. 56. – P. 1157–1164.
29. Ishikawa N.K. Radiocesium sorption behavior on illite, kaolinite, and their mixture // *Radioprotection*. – 2009. – Vol. 44, № 5. – P. 141–145.
30. Lim C.H., Jackson M.L., Koons R.D., Helmke P.A. Kaolins: sources of differences in cation-exchange capacities and cesium retention // *Clays and clay minerals*. – 1980. – Vol. 28, № 3. – P. 223–229.
31. Геворкян Р.Г., Мазманиян Л.Г., Саргсян А.О. Природные цеолиты Армении в геоэкологии // *Ученые записки Ереванского Государственного Университета*. – 2007. – № 2. – С. 117–123.
32. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена: Под ред. С.М.Черноброва. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 492 с.
33. Rajec P., Dominova K. Cesium exchange reaction on natural and modified clinoptilolite zeolites // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2008. – Vol. 275, № 3. – P. 503–508.
34. Atun G., Bilgin B., Mardinli A. Sorption of cesium on nomtmorillonete and effects of salt concentration // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1996. – Vol. 211, № 2. – P. 435–50.
35. Sawhney B.L. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review // *Clays and clay minerals*. – 1972. – Vol. 20. – P. 93–100.
36. Ishikawa K., Ito A., Umita T. Possibility of removing radionuclides in landfill leachate using advanced wastewater treatment processes // *International symposium on environmental monitoring and dose estimation of residents after accident of NEPCO's Fukushima Daiichi Nuclear power station. Proceedings*. – 2012. – p. 4.

37. Дикий Н.П., Довбня А.Н., Медведева Е.П. и др. Эффекты радиационного и высокотемпературного воздействия на диффузионную подвижность радионуклидов в туфе и клиноптилолите // Вісник Харківського університету. – 2011. – № 946. – С. 29–36.
38. Пшинко Г.Н., Тимошенко Т.Г., Корнилович Б.Ю., Терликовский Е.В. Сорбционная очистка воды от  $^{90}\text{Sr}$  и его иммобилизация в керамических матрицах // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 3. – С. 262–274.
39. Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. – Киев: Наукова думка, 1992. – 128 с.
40. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке вод. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – с. 201.
41. Москальчук Л.Н., Баклай А.А., Леонтьева Т.Г., Лемутов М.И. Синтез и свойства композиционного сорбента на основе алюмосиликатов, выделенных из глинисто-солевых шламов // Труды БТТУ. – 2012. – № 3. – С. 116–120.
42. Пшинко Г.Н. Влияние гуминовых веществ на сорбцию радионуклидов монтмориллонитом // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 3. – С. 286–299.
43. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Часть 2. – Москва: Мир, 1985. – 280 с.
44. Ruzicka J.Y., Bakar F.A., Thomsen L., Cowie B.C. et al. XPS and NEXAFS study of fluorine modified  $\text{TiO}_2$  nano-ovals reveals dependence of  $\text{Ti}^{3+}$  surface population on the modifying agent // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4, № 40. – P. 20649-20658.
45. Shabana E.I., El-Dessouky M.I. Sorption of cesium and strontium ions on hydrous titanium dioxide from chloride medium // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2002. – Vol. 253, № 2. – P. 281–284.
46. Altas Y., Hasany S.M., Chaudhary M.H. Sorption kinetics of cesium on hydrous titanium dioxide // Radiochimica Acta. – 2003. – Vol. 91, № 10. – P. 603–606.
47. Шавинский Б.М., Левченко Л.М., Митькин В.Н. Получение гидратированного пентоксида сурьмы для сорбции ионов цезия и стронция // Химия в интересах устойчивого развития – 2010. – № 18. – С. 755–759.
48. Терещенко О.М., Макаренко І.М. Дезактивація води природними й модифікованими сорбентами // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2012. – №1. – доступ до журналу <http://chemengine.kpi.ua/wp-content/uploads/2012/07/20.pdf>
49. Gafvert T., Ellmark C., Holm E. Removal of radionuclides at a waterworks // J. Environ. Radioact. – 2002. – Vol. 63, № 2. – С. 105–115.
50. Пат. 77610 Україна, C02F1/28, C02F1/58, G21F9/04, G21F9/12. Спосіб очистки води від радіонуклідів стронцію / Корнілович Б.Ю., Терліковський Є.В., Тимошенко Т.Г., Пшинко Г.М. – Опубл. 15.12.2006., Бюл. №12.
51. Тимошенко Т.Г., Пшинко Г.Н., Корнилович Б.Ю. и др. Очистка радиоактивно загрязненных вод от  $^{90}\text{Sr}$  и  $\text{U(VI)}$  ферритным методом // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 5. – С. 449–461.
52. Gossuin Y., Colet J.-M., Roch A. et al. Cesium Adsorption in hydrated iron oxide particles suspensions: an NMR study // J. Magnetic Reson. – 2002. – № 157. – P. 132–136.
53. Карелин В.А. Водоподготовка. Физико-химические основы процессов обработки воды. – Томск: Изд-во Томского политех. ен-та, 2012. – с. 97.
54. Naushad Mu. Inorganic and composite ion exchange materials and their applications // Ion exchange letters. – 2009. – № 2. – P. 1 – 14. – доступ до журналу <http://iel.vscht.cz/articles/1803-4039-02-0001.pdf>
55. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. – Москва: Госхимиздат, 1962. – 424 с.

56. Zhaoyi T., Zhaoya H., Dong Z., Xiaolin W. Structural characterization of ammonium molybdophosphate with different amount of cesium adsorption // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2014. – № 299. – P. 1165–1169.
57. Marageh M.G., Husain S.W., Khanchi A.R. Selective sorption of radioactive cesium and strontium on stannic molybdophosphate ion exchanger // *Appl. Radiat. Isot.* – 1999. – Vol. 50, № 2. – P. 459–630.
58. Yavari R., Huang Y.D., Ahmadi S.J. Uptake behavior of titanium molybdophosphate for cesium and strontium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2010. – № 286. – P. 223–229.
59. Kleszcz K., Mietelski J.W., Lokas E. Potassium influence on the sorption of <sup>134</sup>Cs and <sup>83</sup>Rb by AMP in fresh and salty waters // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2015. – Vol. 305, № 2. – P. 439–443.
60. Sebesta F., Stefula V. Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1990. – Vol. 140, № 1. – P. 15–21.
61. Todd T.A., Mann N.R., Tranter T.J. et al. Cesium sorption from concentrated acidic tank wastes using ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbents // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2002. – Vol. 254, № 1. – P. 47–52.
62. Khanchi A.R., Yavari R., Pourazarsa S.K. Preparation and evaluation of composite ion-exchanger for the removal of cesium and strontium radioisotopes // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2007. – Vol. 273, № 1. – P. 141–145.
63. Димова Л.М., Смирнов Г.И. Фосфаты металлов – ионообменники при глубокой очистки солей. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. Ун-та, 2009. – 96 с.
64. Strelko V.V. New sol-gel processes in the synthesis of inorganic sorbents and ion exchangers based on nanoporous oxides and phosphates of polyvalent metals // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* – 2013. – Vol. 68, № 3. – P. 438–446.
65. Васильева Г.В. Фізико-хімія процесів вилучення продуктів ініційованого поділу <sup>235</sup>U із водних розчинів на неорганічних сорбентах // Вісник Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника. Хімія. – 2010. – № 10. – С. 5–14.
66. Komarneni S., Roy R. Cesium exchange, selectivity, and fixation properties of  $\gamma$ -titanium phosphate // *Nucl. Waste Manag.* – 1986. – Vol. 20, №16. – P. 207–214.
67. Закутевский О.И., Псарева Т.С., Стрелко В.В. и др. Сорбенты для аккумуляирования и поглощения радионуклидов и урана из водных растворов // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 199–204.
68. Kumar S.S., Sivaiah M.V., Venkatesan K.A., Krishna R.M. Removal of cesium and strontium from acid solution using a composite of zirconium molybdate and zirconium tungstate // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2003. – Vol. 258, № 2. – P. 321–327.
69. Lujanienė G., Meleshevych S., Kanibolotsky V. et al. Synthesis and characterization of inorganic sorbents and their application to sorption of radionuclides // *Lith. J. Phys.* – 2008. – Vol. 48, № 1. – P. 107–114.
70. Каніболоцький В.А., Олексієнко О.В., Мелешевич С.І., Стрелко В.В. Кристалічні та аморфні титаносилікати для селективного поглинання радіонуклідів цезію та стронцію // II Міжнародна (IV Всеукраїнська) конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (22–24 квітня, 2009, Київ). – С. 29.
71. Solbra S., Allison N., Waite S. et al. Cesium and strontium ion exchange on the framework titanium silicate  $M_2Ti_2O_3 \cdot SiO_4 \cdot nH_2O$  (M = H, Na) // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – № 35. – P. 626–629.
72. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов. – Москва: Наука, 1971. – 320 с.
73. Nilchi A., Malek B., Chanadi M. et al. Exchange properties of cyanide complex. Part I. Ion exchange of cesium on ferrocyanides // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2002. – Vol. 258, № 3. – P. 457–462.
74. Han F., Zhang G.H., Gu P. Adsorption kinetics and equilibrium modeling of cesium on copper ferrocyanide // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2013. – № 295. – P. 369–377.

75. Milyutin V.V., Gelis V.M., Klindukhov V.G., Obruchikov A.V. Coprecipitation of microamounts of Cs with ferrocyanides of various metals // *Radiochemistry* – 2004. – № 5. – P. 479–480.
76. Ismail I.M., El-Sourougy M.R., Abdel Moneim N., Aly H.F. Equilibrium and kinetic studies of studies of the sorption of cesium by potassium nickel hexacyanoferrate complex // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1999. – Vol. 240, № 1. – P. 59–67.
77. Parab H., Sudersanan M. Engineering a lignocellulosic biosorbent – coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies // *Water Res.* – 2010. – № 44. – P. 854–860.
78. Пат. 2069094 Российская Федерация, В01J20/02. Способ получения неорганического сорбента на основе ферроцианида железа / Кудрявский Ю.П., Калинин Н.Ф., Бондарев Э.И. и др. – Оpubл. 20.11.1996.
79. Милютин В.В., Михеев С.В., Гелис В.М. и др. Исследование сорбции цезия на ферроцианидных сорбентах из высокосолевых растворов // *Радиохимия*. – 2009. – Т. 51, №3. – С.261–263.
80. Петрова М.А., Мовчан І.О. Вплив кобальту та мангану на адсорбцію радіонуклідів модифікованими глинистими сорбентами // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2013. – №10. Т.6. – С. 24–27.
81. А.с. 801871 СССР, В01J19/04. Способ получения смешанных сорбентов / Ермолаев М.И., Чернышова Л.И., Зуева В.В. – Оpubл. 07.02.81. Бюл. №5.
82. Pat. 6046131 United States, В01J20/02, В01J20/10, В01J20/26. Method for the preparation of a cesium-separating sorbent / Tanihara K. – Publ. 04.09.1997.
83. Ghaffar A., Mashiattullah A., Yaqoob N. Pre-concentration of Cs-137 through sorption: low level analysis in seawater // *Current Environmental Engineering*. – 2014. – Vol. 1, №3. – P. 185–190.
84. Пат. 2113024 Российская Федерация, G21F9/12. Неорганический сферогранулированный композиционный сорбент на основе гидроксида циркония и способ его получения / Шарыгин Л.М., Моисеев В.Е., Муромский А.Ю., Барьбин В.И. – Оpubл. 10.06.1998.
85. Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Кобец С.А. и др. Слоистый двойной гидроксид Zn и Al, интеркалированный гексацианоферрат(II)-ионами – сорбент для извлечения цезия из водных сред // *Радиохимия*. – 2015. – Т. 57, № 3. – С. 221–226.
86. Semenischev V.S., Voronina A.V., Bykov A.A. The study of sorption of caesium radionuclides by “T-55” ferrocyanide sorbent from various types of liquid radioactive wastes // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2013. – Vol. 295. – P. 1753–1757.
87. Rajec P., Orechovska J., Novak I. NIFSIL: a new composite sorbent for cesium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2000. – Vol. 245, № 2 – P. 317–321.
88. Huang C.-T., Wu G. Improvement of Cs leaching resistance of solidified radwastes with copper ferrocyanide (CFC)-vermiculite // *Waste Manag.* – 1999. – № 19. – P. 263–268.
89. 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. – № 172. – P. 572–580.
90. Галыш В.В., Картель Н.Т., Милютин В.В., Бакалинская О.Н. Синтез и свойства лигноцеллюлозно-неорганических биосорбентов // *Экотехн. и ресурсосбереж.* – 2014. – № 3. – С. 28–34.
91. Ding D., Zhao Y., Yang S. et al. Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue – walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies // *Water Res.* – 2013. – № 47. – P. 2563–2571.
92. Ding D., Lei Z., Yang Y. et al. Selective removal of cesium from aqueous solutions with nickel (II) hexacyanoferrate (III) functionalized agricultural residue – walnut shell // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – №270. – P. 187–195.
93. Пат. 2021009 Российская Федерация, В01J20/02, В01J20/30. Способ получения композитных сорбентов и композитный сорбент / В.П. Ремез – Оpubл. 15.10.1994.



94. Егорин А.М., Авраменко В.А., Братская С.Ю. Синтез и свойства материалов на основе целлюлозы и ферроцианидов переходных металлов, для анализа цезийсодержащих растворов // V конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. Химия и технология радиоактивных элементов, радиоэкология и радиационная химия. Физикохимия (25–30 ноября, 2010, Москва, Российская Федерация). – С. 77.
95. Galysh V.V., Kartel M.T., Milyutin V.V. et al. Composite cellulose-inorganic sorbents for  $^{137}\text{Cs}$  recovery // J. Radioanal. Nucl. Chem.. – 2014. – V. 301, № 2. – P. 315–321.

## **СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЦЕЗИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

**В.В. Гальш**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164, Украина, e-mail: v.galysh@gmail.com*

*В обзоре приведены сведения о сорбционной способности по отношению к цезию природных и синтетических материалов органической и неорганической природы. Проанализированы физико-химические характеристики сорбентов и влияние основных параметров сорбции (рН среды, содержание и концентрация сопутствующих элементов) на эффективность поглощения радиоцезия, приведены механизмы сорбционного взаимодействия. Обзор охватывает фундаментальные и прикладные исследования и позволяет определить перспективные направления создания сорбентов с высокими сорбционными и эксплуатационными характеристиками.*

## **SORPTION REMOVAL OF CAESIUM IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

**V.V. Galysh**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: v.galysh@gmail.com*

*The review provides information about sorption capacity towards caesium of natural and synthetic materials of organic and inorganic nature. The physical and chemical characteristics of the sorbents, the effect of the main parameters of sorption (pH, content and concentration of the accompanying elements) on the caesium absorption efficiency were analyzed, sorption interaction mechanisms were shown. The review covers fundamental and applied research and allows to determine perspective areas for the creation of sorbents with high sorption and operational characteristics.*