

Научная статья
УДК 544.58
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.073

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ^{137}Cs ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА ФЕРРОЦИАНИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА

Ю. Г. Шибецкая¹, В. А. Разина², Н. А. Бежин³, В. В. Милютин⁴, И. Г. Тананаев⁵

^{1–3,5}Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

⁵Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹juliia.shibetskaia@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-4628-9095>

²razina.v@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2602-4583>

³nickbezhin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1670-4251>

⁴vmilyutin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7023-2980>

⁵geokhi@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Аннотация

Получены сорбенты на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и ферроцианидов переходных металлов. Оценено влияние состава исследуемых растворов (pH, концентрации ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+) на коэффициенты распределения цезия при его извлечении полученными сорбентами. Проведено исследование извлечения микроколичеств ^{137}Cs в сравнении с коммерчески доступными высокоэффективными сорбентами (ФНС-10 и Термоксид-35), показано, что полученные сорбенты не уступают промышленным ферроцианидным сорбентам.

Ключевые слова:

цезий, ^{137}Cs , сорбция, ПАН-волокно, ферроцианиды переходных металлов

Для цитирования:

Извлечение ^{137}Cs из растворов различного состава ферроцианидными сорбентами на основе полиакрилонитрильного волокна / Ю. Г. Шибецкая [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 448–453. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.073.

Original article

^{137}Cs RECOVERY FROM DIFFERENT COMPOSITION SOLUTIONS BY FERROCYANIDE SORBENTS BASED ON POLYACRYLONITRILE FIBER

I. G. Shibetskaia¹, V. A. Razina², N. A. Bezhin³, V. V. Milyutin⁴, I. G. Tananaev⁵

^{1–3,5}Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

⁴Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russia

⁵I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹juliia.shibetskaia@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-4628-9095>

²razina.v@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2602-4583>

³nickbezhin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1670-4251>

⁴vmilyutin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7023-2980>

⁵geokhi@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Abstract

Sorbents based on polyacrylonitrile (PAN) fiber and transition metal ferrocyanides were obtained. The influence of the studied solution composition (pH, concentration of Na^+ , K^+ , NH_4^+ ions) on the cesium distribution coefficients during its recovery by the obtained sorbents was assessed. A study of the trace amount sorption of ^{137}Cs was carried out in comparison with commercially available highly efficient sorbents (FNS-10 and Termoksid-35), and it was shown that the resulting sorbents are not inferior to industrial ferrocyanide sorbents.

Keywords:

caesium, ^{137}Cs , sorption, PAN fibre, transition metal ferrocyanides

For citation:

^{137}Cs recovery from different composition solutions by ferrocyanide sorbents based on polyacrylonitrile fiber / I. G. Shibetskaia [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 448–453. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.073.

Введение

Наиболее широкое распространение для извлечения ^{137}Cs получили сорбенты ферроцианидов переходных металлов [1, 2]. Большой интерес представляют волокнистые сорбенты, импрегнированные ферроцианидами переходных металлов, которые, вследствие развитой удельной поверхности, обладают повышенными кинетическими параметрами ионообменного процесса [3], что обеспечивает более полное извлечение ^{137}Cs при повышенных скоростях пропускания исследуемого раствора. Благодаря этим особенностям, а также простоте метода получения данный тип материалов может считаться наиболее перспективным. В особенности это актуально при радиоэкологическом мониторинге природных сред, когда через сорбент необходимо пропустить большие объёмы проб природных вод с низким содержанием ^{137}Cs . Высокая скорость пропускания в экспедиционных условиях позволяет обработать большее количество проб, что позволит построить более детальное распределение ^{137}Cs .

К сожалению, волокнистые сорбенты на текущий момент недоступны для использования по причине отсутствия налаженного промышленного выпуска в России. Однако следует отметить, что в зарубежных исследованиях для извлечения ^{137}Cs большое распространение получили сорбенты именно на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна — KNiFC-PAN [1, 4].

Поэтому ранее [5] нами получены новые сорбенты на основе полиакрилонитрильного волокна и ферроцианидов переходных металлов. Оценено влияние температуры синтеза сорбентов, концентрации и pH раствора ферроцианида калия, концентраций солей переходных металлов, используемых при получении. Установлены оптимальные рецептуры и условия синтеза сорбентов CoFeFC-PAN, CoMnFC-PAN и CoFeFC-PAN.

Целью настоящего исследования являются испытания полученных сорбентов при извлечении цезия, в том числе ^{137}Cs , из растворов различного состава.

Материалы и методы

Сорбция ионов цезия. Сорбцию ионов цезия проводили по методике, представленной в работе [6]. Навеску сорбента массой 0,1 г взвешенной с точностью 0,0001 г непрерывно перемешивали с 20 мл исследуемого раствора в течение 48 ч. Затем сорбент и раствор разделяли фильтрованием через бумажный фильтр «белая лента» и определяли концентрацию цезия в фильтрате. Каждый опыт повторяли не менее трёх раз. В качестве жидкой фазы использовали растворы нитрата натрия с концентрацией 0,1 и 1 моль/л, pH 6 и в морской воде с концентрацией цезия 10–20 мг/л. Согласно [6] данные растворы нитрата натрия рекомендованы для оценки сорбционных свойств сорбентов по отношению к цезию. Количественное определение концентрации цезия в растворах проводили на атомно-адсорбционном спектрофотометре КВАНТ-2 (ООО «Кортэк», Москва, Россия) в режиме эмиссии в пламени «ацетилен-воздух» при длине волны 852,1 нм. Погрешность определения цезия в среднем составляла 1 % и не превышала 2 %. Коэффициент распределения цезия находили по формуле, приведённой в работе [7].

Извлечение микроколичеств ^{137}Cs . Эксперименты по извлечению микроколичеств ^{137}Cs проводили в статических условиях путём непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0,05 г, взвешенной с точностью 0,0001 г, с 20 мл раствора в течение 24 ч. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность ^{137}Cs прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Москва, Россия). По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения соответствующего радионуклида по формуле [8]. Исследуемые объекты 0,1 и 1 моль/л представляли растворы нитрата натрия с pH 6 и морскую воду приведённого выше состава. Перед началом экспериментов в раствор вносили индикаторные количества радионуклида ^{137}Cs в количестве около 10^5 Бк/л и выдерживали в течение 3 сут при комнатной температуре для достижения равновесия различных ионных и радиоактивных форм компонентов раствора.

Результаты и обсуждения

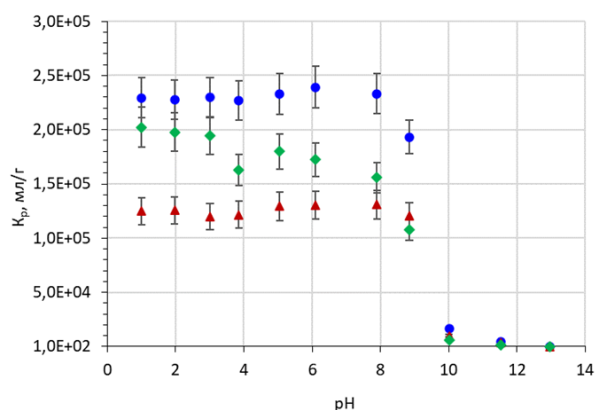


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения цезия при извлечении полученными сорбентами CoFeFC-PAN (●), FeMnFC-PAN (▲) и CoMnFC-PAN (◆) от pH исследуемого раствора

Проведено исследование эффективности извлечения цезия из растворов различного состава (pH, концентрации ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+) полученными в данной работе сорбентами.

Получены следующие результаты оценки влияния pH раствора на сорбцию цезия (рис. 1).

По результатам оценки влияния pH раствора наглядно видно, что для полученных ферроцианидных сорбентов характерна независимость коэффициентов распределения цезия от pH в интервале от 1 до 8, что связано с высокой селективностью ферроцианидной фазы к цезию. В то же время для сорбентов наблюдалось снижение коэффициентов распределения цезия в щелочной среде при pH более 9, связанное с пептизацией и частичным разрушением фазы ферроцианида.

В целом же результаты показывают, что

полученные сорбенты потенциально пригодны для извлечения и концентрирования цезия из жидких сред в интервале pH от 1 до 9.

На рис. 2 представлена оценка зависимости эффективности сорбции цезия от типа и концентрации катиона, способного оказывать значительное конкурирующее действие.

Наглядно видно, что полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными по сорбции ферроцианидами переходных металлов ионов щелочных металлов и аммония [9]. Снижение значений коэффициентов распределения цезия выражается в ряду присутствующих катионов: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$. Ферроцианиды сорбируют ионы щелочных металлов за счёт цеолитного эффекта, который проявляется тем сильнее, чем ближе диаметр сорбируемого иона к размерам сечения каналов в структуре ферроцианида. Максимальный цеолитный эффект наблюдается для катиона Cs^+ , наиболее близок к иону Cs^+ по размеру ион NH_4^+ . Так, эффективный диаметр гидратированного катиона Cs^+ составляет 0,25 нм; для сравнения: диаметр иона NH_4^+ также 0,25 нм, K^+ — 0,3 нм, Na^+ — 0,4–0,45 нм, поэтому ион NH_4^+ оказывает большее влияние на сорбцию Cs^+ , чем катионы других рассматриваемых элементов [10].

Извлечение микроколичеств ^{137}Cs . Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию ^{137}Cs на следующих сорбентах: ФНС-10 — сорбент на основе ферроцианида никеля-калия, нанесённого на силикагель (ТУ 2641-003-51255813-2007, производитель ИФХЭ РАН); Термоксид-35 — сферогранулированный неорганический сорбент на основе ферроцианида никеля и гидроксида циркония (ТУ 6200-305-12342266-98, производитель АО «Неорганические Сорбенты» (бывший НПФ «Термоксид»), г. Заречный Свердловской обл.).

Полученные коэффициенты распределения ^{137}Cs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов приведённого выше состава приведены в таблице, из которой видно, что во всех изученных средах наиболее высокими сорбционными характеристиками по отношению к ^{137}Cs обладает сорбент CoFeFC-PAN, не уступающий лучшим промышленным ферроцианидным сорбентам.

Кроме того, необходимо отметить, что ранее в аналогичных условиях при извлечении из 0,1 и 1 моль/л растворов нитрата натрия с pH 6 [6, 11] и морской воды [12] проведены испытания большого количества сорбентов различных типов: органических ионообменных смол, природных и синтетических алюмосиликатов и цеолитов, оксигидратов, фосфатов, титаносиликатов, ферроцианидных и углеродных

сорбентов. В литературе [6, 11, 12] представлены подробные сравнительные таблицы коэффициентов распределения ^{137}Cs . При сопоставлении полученных нами результатов с представленными наглядно видно, что по эффективности полученные сорбенты не уступают существующим материалам. Так, например, максимально установленные коэффициенты распределения составляют $(6,8 \pm 0,6) \cdot 10^4$ и $(6,1 \pm 0,4) \cdot 10^4$ мл/г для ферроцианидных сорбентов Анфеж и ФД-М на основе целлюлозного носителя. В то же время как для полученных сорбентов CoFeFC-PAN и FeMnFC-PAN коэффициенты распределения составляют более 10^5 мл/г, что говорит об их перспективности для морских экспедиционных исследований.

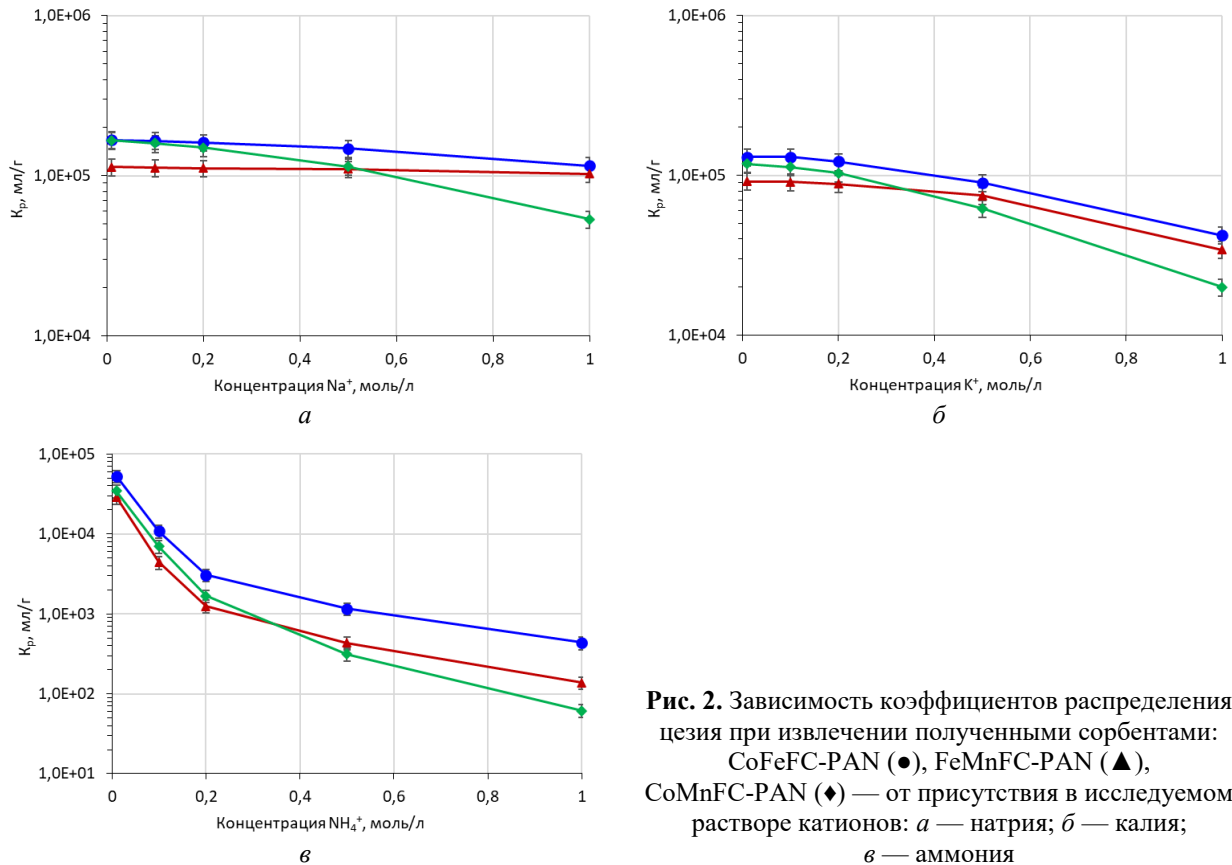


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения цезия при извлечении полученными сорбентами: CoFeFC-PAN (●), FeMnFC-PAN (▲), CoMnFC-PAN (◆) — от присутствия в исследуемом растворе катионов: а — натрия; б — калия; в — аммония

Коэффициент распределения ^{137}Cs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов

Сорбент	K _p ¹³⁷ Cs (мл/г) на различных сорбентах в растворе		
	0,1 моль/л NaNO ₃	1,0 моль/л NaNO ₃	морско вода
CoFeFC-PAN	(1,4±0,4)·10 ⁵	(1,0±0,2)·10 ⁵	(5,3±1,7)·10 ⁵
CoMnFC-PAN	(1,5±0,7)·10 ⁵	(4,5±0,1)·10 ⁴	(2,0±0,2)·10 ⁴
FeMnFC-PAN	(7,4±0,3)·10 ⁴	(1,1±0,3)·10 ⁵	(1,6±0,3)·10 ⁵
ФНС-10	(8,4±0,3)·10 ⁴	(7,3±0,2)·10 ⁴	(1,1±0,3)·10 ⁴
Термоксид-35	(1,2±0,4)·10 ⁵	(8,1±0,2)·10 ⁴	(3,1±0,3)·10 ⁴

Выводы

При изучении влияния состава раствора (рН, концентрации катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+) показано, что синтезированные сорбенты могут быть использованы для извлечения и концентрирования цезия из жидких сред в интервале рН от 1 до 9, содержащих макроколичества ионов натрия, калия и аммония. Наибольшее влияние на сорбцию цезия оказывает присутствие катиона NH_4^+ , влияние Na^+ минимально.

Исследовано извлечение микроколичеств ^{137}Cs полученными сорбентами, показана эффективность полученных сорбентов в сравнении с известными адсорбентами различных торговых марок, а также возможность их использования для извлечения и концентрирования ^{137}Cs из морской воды.

Список источников

1. New applications of KNiFC-PAN resin for broad scale monitoring of radiocesium following the Fukushima Dai-ichi nuclear disaster / C. F. Breier [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 307. P. 2193–2200.
2. Improvement of ^{137}Cs analysis in small volume seawater samples using the Ogoya underground facility / K. Hirose [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2008. Vol. 276. P. 795–798.
3. Application of ion-exchange materials with high specific surface area for solving environmental problems / M. K. Rustamov [et al.] // Rus. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. P. 2545–2551.
4. Activity concentration of Fukushima-derived radiocesium in the western subarctic area of the North Pacific Ocean in summer 2017 / Y. Kumamoto [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 325. P. 263–270.
5. New Sorbents Based on Polyacrylonitrile Fiber and Transition Metal Ferrocyanides for ^{137}Cs Recovery from Various Composition Solutions / I. G. Shibetskaia [et al.] // Appl. Sci. 2024. Vol. 14. P. 627.
6. Inorganic Sorbents for Wastewater Treatment from Radioactive Contaminants / N. A. Nekrasova [et al.] // Inorg. 2023. Vol. 11. P. 126.
7. Investigation on the thermal stability of cesium in soil pretreatment and its separation using AMP-PAN resin / J. Yang [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2023. Vol. 332. P. 877–885.
8. A novel sorbent based on Ti-Ca-Mg phosphates: Synthesis, characterization, and sorption properties / M. Maslova [et al.] // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. Vol. 27. P. 3933–3949.
9. Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев [и др.]. М.: Наука, 1971. 320 с.
10. Brian M. Tissue Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria: A Quantitative Approach. Hoboken: John Wiley & Sons, 2023. 496 p.
11. Милютин В. В., Некрасова Н. А., Каптаков В. О. Современные сорбционные материалы для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия и стронция // Радиоактивные отходы. 2020. № 4 (13). С. 80–89.
12. Study of sorbents for analysis of radiocesium in seawater samples by one-column method / N. A. Bezgin [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 327. P. 1095–1103.

References

1. Breier C. F., Pike S. M., Sebesta F., Tradd K., Breier J. A., Buesseler K. O. New applications of KNiFC-PAN resin for broad scale monitoring of radiocesium following the Fukushima Dai-ichi nuclear disaster. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, Vol. 307, pp. 2193–2200.
2. Hirose K., Aoyama M., Igarashi Y., Komura K. Improvement of ^{137}Cs analysis in small volume seawater samples using the Ogoya underground facility. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2008, Vol. 276, pp. 795–798.
3. Rustamov M. K., Gafurova D. A., Karimov M. M., Rustamova N. M., Bekchonov D. Zh., Mukhamediev M. G. Application of ion-exchange materials with high specific surface area for solving environmental problems. Russian Journal of General Chemistry, 2014, Vol. 84, pp. 2545–2551.
4. Kumamoto Y., Aoyama M., Hamajima Y., Murata A. Activity concentration of Fukushima-derived radiocesium in the western subarctic area of the North Pacific Ocean in summer 2017. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, Vol. 325, pp. 263–270.

5. Shibetskaia I. G., Razina V. A., Bezhin N. A., Tokar' E. A., Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Yankovskaya V. S., Tananaev I. G. New Sorbents Based on Polyacrylonitrile Fiber and Transition Metal Ferrocyanides for ^{137}Cs Recovery from Various Composition Solutions. *Applied Sciences*, 2024, Vol. 14, pp. 627.
6. Nekrasova N. A., Milyutin V. V., Kaptakov V. O., Kozlitin E. A. Inorganic Sorbents for Wastewater Treatment from Radioactive Contaminants. *Inorganic Chemistry*, 2023, Vol. 11, pp. 126.
7. Yang J., Wang M., Zhang L., Lu Y., Di B., Shi K., Hou X. Investigation on the thermal stability of cesium in soil pretreatment and its separation using AMP-PAN resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, Vol. 332, pp. 877–885.
8. Maslova M., Mudruk N., Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N. A novel sorbent based on Ti-Ca-Mg phosphates: Synthesis, characterization, and sorption properties. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, Vol. 27, pp. 3933–3949.
9. Tananaev I. V., Seifer G. B., Kharitonov Yu. Ya., Kuznetsov V. G., Korolkov A. P. *Himiya ferrocianidov* [Chemistry of ferrocyanides]. Moscow, Nauka, 1971, 320 p.
10. Brian M. *Tissue Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria: A Quantitative Approach*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2023, 496 p.
11. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kaptakov V. O. Sovremennyye sorbentskiye materialy dlya ochistki zhidkikh radioaktivnykh otdobov ot radionuklidov cезия i стронция [Modern Sorption Materials for Cesium and Strontium Radionuclide Extraction from Liquid Radioactive Waste]. *Radioaktivnye otdoby* [Radioactive Waste], 2020, Vol. 4 (13), pp. 80–89. (In Russ.).
12. Bezhin N. A., Dovhyi I. I., Milyutin V. V., Kaptakov V. O., Kozlitin E. A., Egorin A. M., Tokar' E. A., Tananaev I. G. Study of sorbents for analysis of radiocesium in seawater samples by one-column method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, Vol. 327, pp. 1095–1103.

Информация об авторах

Юлия Геннадиевна Шибецкая — младший научный сотрудник;

Виктория Алексеевна Разина — младший научный сотрудник;

Николай Алексеевич Бежин — кандидат технических наук, доцент, заведующий научно-исследовательской лабораторией;

Виталий Витальевич Милютин — доктор химических наук, заведующий лабораторией;

Иван Гундарович Тананаев — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор.

Information about the authors

Iuliia G. Shibetskaia — Junior Researcher;

Victoria A. Razina — Junior Researcher;

Nikolay A. Bezhin — PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Research Laboratory;

Vitaly V. Milyutin — Dr. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory;

Ivan G. Tananaev — Corresponding Member of the RAS, Dr. Sc. (Chemistry), Director.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.