

## Материалы

УДК 661.879 + 541.183

### Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред

Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина

*ГАЛИНА ВЛАДИМИРОВНА МЯСОЕДОВА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). Область научных интересов: сорбционные методы концентрирования и разделения ионов металлов, синтез и изучение свойств комплексобразующих сорбентов.*

*ВАЛЕНТИНА АЛЕКСЕЕВНА НИКАШИНА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГЕОХИ РАН. Область научных интересов: исследование и применение природных и модифицированных природных цеолитов для очистки природных и сточных вод и охраны окружающей среды.*

119991 Москва, В-334, ул. Косыгина, 19, ГЕОХИ РАН, тел. (495)939-02-01, E-mail gvmyas@geokhi.ru

#### Введение

Разработка эффективных сорбционных материалов для извлечения радионуклидов из водных растворов актуальна в связи с важностью радиоэкологических проблем, вызванных накоплением и распространением радиоактивных загрязнений в окружающей среде [1–4]. В результате проводившихся экспериментальных ядерных взрывов в атмосфере, многолетней работы атомных станций и переработки радиоактивных материалов, а также вследствие техногенных катастроф содержание радионуклидов в окружающей среде, в том числе в водных бассейнах, увеличилось. Особо токсичными являются долгоживущие актиниды (плутоний, америций, нептуний, технеций), а также стронций-90 и цезий-137, образующиеся в радиохимических процессах. Распространению радионуклидов в природных водных средах способствует их высокая миграционная способность (стронций, цезий, уран, нептуний, технеций) [5, 6].

Для извлечения радионуклидов из водных растворов широко применяются различные сорбционные материалы: природные и синтетические ионообменники, комплексобразующие, модифицированные, композиционные и другие сорбенты [7–9]. Эффективность извлечения радионуклидов зависит от селективности сорбентов в присутствии неорганических и органических компонентов, содержащихся в водных средах.

В последнее время для переработки жидких радиоактивных отходов и для очистки различных типов загрязненных вод все большее применение находят неорганические сорбенты, имеющие определенные преимущества перед синтетическими органическими ионообменниками [10]. Неорганические сорбционные материалы обладают высокой химической и радиаци-

онной устойчивостью и проявляют селективность к некоторым радионуклидам при их сорбции из водных сред. Например, высокой селективностью по отношению к цезию обладают природные сорбционные материалы на основе цеолитов [11] и ферроцианиды тяжелых металлов [12]. Для избирательного концентрирования радионуклидов из нейтральных природных вод применяются также комплексобразующие сорбенты с фосфорнокислыми, амидоксимными, гидроксамовыми, иминодиацетатными и другими группами, способные связывать радионуклиды в соответствующие комплексные соединения и эффективно выделять их из природных вод с высоким содержанием солей и в присутствии природных лигандов [9]. Повышенную селективность по отношению к урану и трансурановым элементам проявляют сорбенты на основе различных природных материалов, в частности хитина и хитозана, содержащие ацетамидные, карбоксильные, фенольные и аминокислотные группы [13–15] и фосфорилированные фитосорбенты [16, 17].

Селективные свойства сорбционных материалов в значительной мере определяются природой матрицы сорбента и его функциональных групп. Большое значение для сорбционного извлечения имеет также состояние радионуклидов в водной среде, а также природа и концентрация солей других элементов. Известно, что радионуклиды урана, плутония и нептуния в природных водных средах находятся в гидратированных ионных и коллоидных формах, а также в виде комплексных соединений с неорганическими ионами и гуминовыми кислотами [18]. Поэтому для извлечения радионуклидов предпочтительно использовать сорбционные материалы, способные избирательно сорбировать радионуклиды из водных сред сложного состава.

Помимо селективности сорбционные материалы должны обеспечивать высокую скорость извлечения веществ. Кинетические характеристики определяются природой сорбционного материала и формой его использования (гранулированная, мелкодисперсная, волокнистая и т. п.). В последнее время все больше используются сорбенты волокнистой структуры, обладающие лучшими кинетическими свойствами по сравнению с традиционными гранульными сорбентами. Волокнистые сорбенты удобны, например, в качестве фильтров [19, 20].

При выборе сорбционного материала необходимо учитывать устойчивость сорбента в водных средах (химическую, механическую, возможно и радиохимическую), а также такие факторы, как простота получения сорбента, доступность и стоимость используемых для синтеза материалов. Кроме того, необходимо учитывать возможность дальнейшей переработки или длительного хранения сорбционного материала.

В последнее время для повышения эффективности и селективности извлечения радионуклидов все больше используются различные способы модифицирования природных и синтетических материалов, а также доступных и дешевых природных и технологических продуктов [21–25].

В настоящем обзоре обобщены данные, опубликованные за последние 10–15 лет по использованию различных типов традиционных сорбционных материалов для извлечения радионуклидов из водных сред, а также по разработке новых сорбционных материалов — модифицированных, композиционных, гибридных и т.п.

#### Полимерные ионообменные сорбенты

Для извлечения радиоактивных элементов из водных сред и в технологических процессах переработки радиоактивных материалов широко используются катиониты с карбоксильными, фосфорнокислотными и сульфогруппами, а также винилпиридиновые ионообменники. В России выпускаются в промышленном и полупромышленном масштабе ионообменные смолы КУ-1, КУ-2, АНКБ-2, КБ-4П2 [7]. Однако эффективность применения этих ионообменников снижает их невысокая избирательность по отношению к радионуклидам, особенно при высоком содержании солей других элементов. Отметим, что в аналитической практике для повышения избирательности сорбентов используются различные приемы: маскирование макрокомпонентов, варьирование рН среды и др. [26]. Кроме того недостаточно удовлетворительны кинетические свойства ионообменных смол. Этим, вероятно, объясняется тот факт, что сравнительно мало опубликовано работ, посвященных использованию органических ионообменников для извлечения радионуклидов.

Вместе с тем в последнее время наблюдается большой интерес к возможности сорбционного извлечения технеция из водных растворов органическими ионообменниками. Технеций — высокотоксичный долгоживущий радионуклид, содержащийся в различных радиоактивных растворах [5]. В нейтральных водных средах он существует преимущественно в виде пертехнетат-иона  $TcO_4^-$ , который может извлекаться анионитами. В ряде работ показана высокая эффективность извлечения технеция органическими анионитами различной основности (АВ-17 и другими) из

растворов в присутствии других анионов при высоком содержании солей [27, 28]. Улучшенными сорбционными и кинетическими свойствами по отношению к технецию обладают волокнистые «наполненные» сорбенты с анионообменными смолами (АВ-17, ПОЛИОРГС 4 и 17 и другие) в качестве наполнителей [5]. Волокнистые наполненные сорбенты с АВ-17, весьма эффективны также для извлечения плутония из азотнокислых растворов [29].

Органические ионообменники используются в качестве носителей для получения селективных сорбентов путем их модифицирования различными комплексообразующими реагентами. Разработаны сорбционные материалы на основе других носителей, например силикагеля, модифицированного аминами и амидами, селективные по отношению к радионуклидам [30].

#### Комплексообразующие сорбенты

Многие комплексообразующие сорбенты с различными функциональными группами могут быть использованы для извлечения радионуклидов из нейтральных природных вод. Это сорбенты с группами фосфорнокислотными, амидоксимными, гидроксамовыми, иминодиацетатными и другими, которые в нейтральных растворах способны сорбировать радионуклиды за счет их комплексообразования в присутствии солей щелочных и щелочноземельных элементов [31, 32]. Такие сорбенты обеспечивают возможность избирательного извлечения радионуклидов из природных водных сред, в том числе с высоким содержанием солей [33].

Существуют различные способы синтеза комплексообразующих сорбентов: химическое и нековалентное закрепление комплексообразующих групп на синтетических и природных полимерных матрицах, импрегнирование и получение композитов на основе различных носителей. Создано много таких материалов и изучена возможность их использования для концентрирования урана и тория, в частности, для их выделения из различных природных вод (речных, грунтовых, морских) и последующего определения [9]. Сорбенты с амидоксимными группами на различных носителях, в том числе на полимерных и минеральных матрицах, а также на основе волокнистых материалов, показали высокую эффективность при извлечении радионуклидов в присутствии солей, а также хорошие кинетические свойства [18, 19, 22, 25, 33–37].

Для выделения радионуклидов из сложных по составу технологических растворов, образующихся при переработке ядерных материалов, наиболее эффективными являются сорбенты с дифосфорильными, амидофосфинатными, карбамоилметилфосфинатными и другими функциональными группами, которые способны давать стабильные комплексы с радионуклидами в сильноокислых средах [9, 38–42]. Синтезировано довольно много таких комплексообразующих сорбентов указанными выше способами, изучена их сорбционная способность по отношению к радионуклидам и разработаны способы избирательного концентрирования [41–50]. Однако сложность синтеза и высокая стоимость этих сорбентов ограничивают их широкое применение. Наиболее перспективными сорбентами с

карбамоилметилфосфинатными и другими группами представляются сорбенты с закрепленными комплексобразующими соединениями на готовых полимерных матрицах. Этот простой способ позволяет использовать для синтеза готовые экстрагенты в сравнительно небольших количествах. Получаемые таким способом комплексобразующие сорбенты — «твердофазные экстрагенты» — характеризуются хорошими сорбционными и кинетическими свойствами [44, 46, 50]. С помощью твердофазных экстрагентов достигаются высокие коэффициенты распределения при извлечении радионуклидов из азотнокислых растворов, что позволяет применять их для концентрирования из сильноокислых растворов [9, 45, 51–54]. Так, например, с использованием сорбентов Dipex-1, Dipex-2, TRU и U/TEVA фирмы «Eichrom—Technologies Inc.» (USA) разработаны хроматографические способы выделения и разделения трансплутониевых элементов [45, 47, 55, 56].

### Неорганические ионообменники

Неорганические сорбенты в значительной степени удовлетворяют требованиям селективности по отношению к отдельным радионуклидам, обладают механической, химической и радиационной устойчивостью, многие имеют невысокую стоимость. Интерес к неорганическим сорбентам с каждым годом возрастает, расширяется их ассортимент. Из природных сорбентов наибольшее значение имеют алюмосиликаты (вермикулиты, биотиты, глаукониты, цеолиты и др.), известняк, фосфориты, апатиты, оксиды (пирролизит) и т.д. Синтезировано также много новых неорганических сорбентов разных типов. Но несмотря на разнообразие неорганических сорбентов, как природных, так и синтетических, проявляющих достаточно высокую селективность к радионуклидам в определенных условиях, их применение ограничивается рядом недостатков. В некоторых случаях это недостаточно высокая химическая устойчивость и селективность, сложность их использования в динамических условиях и др. В связи с этим в последние 10–15 лет активизировались работы в области неорганических сорбентов: созданы новые сорбенты с улучшенными свойствами, в том числе композиционные, гибридные и другие формы сорбционных материалов, усовершенствованы свойства существующих природных и синтетических сорбентов путем модифицирования их органическими и неорганическими веществами.

Рассмотрим природные и синтетические неорганические сорбенты в соответствии с классификацией, основанной на их химическом составе [57]:

- алюмосиликаты (природные и синтетические);
- гидроксиды поливалентных металлов (оксигидратные сорбенты);
- труднорастворимые соли поливалентных металлов (гексацианоферраты, фосфаты, арсенаты, антимоанаты и др.);
- соли гетерополиоксидов состава  $M_3XY_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ , где  $X = P, As, Sb, Si$ ;  $Y = Mo, W$ ;  $M$  — ион щелочного металла или  $NH_4^+$ .

**Алюмосиликаты природные, синтетические и модифицированные.** В качестве сорбентов используются алюмосиликаты двухмерной структуры — глинистые

минералы: монтмориллонит, вермикулит, бентонит и др. [58, 59] и трехмерной структуры — природные и синтетические цеолиты [7, 60]. Селективность этих сорбентов к различным ионам, химическая устойчивость и другие свойства зависят от их структуры. Исследования показали, что алюмосиликаты двухмерной структуры менее селективны к радионуклидам цезия и стронция, а природные цеолиты проявляют весьма высокую селективность к цезию и значительно меньшую — к стронцию: коэффициент распределения  $K_d$  цезия изменяется в интервале  $10^3$ – $10^4$  мл/г, стронция — от 340 до 500 мл/г в зависимости от концентрации солевого фона [60, 7]. Среди синтетических цеолитов уникальную селективность к стронцию в высококонцентрированных Na-содержащих растворах проявляет искусственный К-шабазит [61].

В работе [62] исследован природный клиноптилолит (месторождение Турции) в качестве сорбента для удаления урана из водных растворов. Как известно, уранил-ион и растворимые комплексы уранил-иона очень высокоподвижны и поэтому являются потенциально опасными загрязнителями окружающей среды. Показано, что клиноптилолитом при оптимальных условиях сорбируется до 83–85% урана. В развитие этой работы авторами синтезированы на основе природного и синтетического цеолитов композитные сорбенты с полиакрилонитрилом в качестве связующего, определены катионообменная и адсорбционная емкость по урану и торию как цеолитов, так и их композитов и показана возможность использования этих сорбентов для удаления урана и тория из водных сред [63]. Для повышения механической устойчивости природных цеолитов, что необходимо при использовании их в качестве сорбентов в динамических условиях, разработан способ гранулирования природных алюмосиликатов, позволяющий сохранить сорбционные свойства минерала и получить прочные гранулы, выдерживающие большие гидравлические нагрузки [64].

В работах [67, 68] предложен способ повышения селективности природных алюмосиликатов (бентонита и клиноптилолита) к цезию и стронцию модифицированием их поверхности ферроцианидами тяжелых металлов. Установлена природа ионообменного комплекса, определена емкость и селективность по отношению к цезию ( $K_d > 10^4$  мл/г) и гидролитическая стабильность сорбента. Показано, что повышение солевого фона до 0,17 г/л не снижает существенно степень очистки раствора, однако при увеличении концентрации солей в растворе до 1,2 г/л коэффициент очистки по цезию уменьшается на 30–40%. Наименее чувствительным к солевому фону оказался сорбент на основе клиноптилолита, модифицированного ферроцианидом никеля.

Для повышения селективности по отношению к цезию и стронцию гранулированных алюмосиликатов — глауконита (Гл) и клиноптилолита (Кл) — на их поверхности осаждали в виде пленок труднорастворимые химические соединения: гидроксид железа (ГЖ), ферроцианид железа (ФЦЖ), взаимодействующие избирательно с Cs и Sr [70]. Получены неорганические гранулированные сорбенты состава ГЖ-Гл, ФЦЖ-Гл и ФЦЖ-Кл. Коэффициент распределения стронция из водопроводной воды на этих сорбентах приблизительно одинаков, однако статическая обменная емкость

сорбента ГЖ-Гл более чем в 10 раз превышает емкость исходного сорбента — глауконита (3,9 мг/г). Сорбция цезия на ФЦЖ-Гл и ФЦЖ-Кл из водопроводной воды характеризуется более высокими коэффициентами распределения ( $1,8 \cdot 10^4$  и  $1,0 \cdot 10^4$  мл/г, соответственно) по сравнению с немодифицированным глауконитом и клиноптилолитом ( $5,8 \cdot 10^3$  и  $3,2 \cdot 10^3$  мл/г, соответственно). По мнению авторов, эти сорбенты перспективны для очистки питьевой воды и дезактивации радиоактивных сточных вод [70].

В работе [71] для повышения селективности клиноптилолита к ионам Cs и Sr поверхность носителя модифицировали хроматом циркония, ферроцианидом сурьмы(V) и композицией, содержащей сурьму и кремний. При сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на клиноптилолите, модифицированном ферроцианидом сурьмы, коэффициент распределения изменяется от  $4 \cdot 10^3$  до  $1,3 \cdot 10^4$  мл/г, при сорбции  $^{90}\text{Sr}$  — от 78 до  $2,5 \cdot 10^3$  мл/г в зависимости от химического состава растворов. Наиболее высокую селективность к цезию и стронцию показывает материал, полученный с использованием ферроцианида сурьмы, а к стронцию — также клиноптилолит с нанесенной композицией сурьмы и кремния [71].

На основе природных цеолитсодержащих туфов и водорастворимого полимера полигексаметиленгуанидина и эпихлоргидрина как сшивающего агента синтезирован и органоцеолит — новый сорбент, проявляющий одновременно катионообменные, анионообменные и бактерицидные свойства [65]. Катионообменная емкость сорбента составляет 1,0 мг-экв/г, анионообменная — 0,23 мг-экв/г. Сорбент проявляет высокую селективность к кислородсодержащим анионам и карбонатным комплексам уранил-иона. Определенные по результатам измерения сорбции урана из карбонатсодержащих поверхностных питьевых вод и сточных вод спецпрачечных Новосибирского завода химических концентратов равновесные и кинетические характеристики этих процессов составляют: коэффициенты распределения урана из поверхностных и сточных вод  $10^4$  и  $5 \cdot 10^4$  мл/г, соответственно; кинетика сорбции в обоих случаях внешнедиффузионная. Осуществлено математическое моделирование процессов очистки, в частности очистки природной воды от уранил-иона, рассчитано время защитного действия слоя сорбента высотой в 1 м, оно составляет от 40 до 50 сут. в зависимости от скорости фильтрования раствора [66].

Особый интерес с точки зрения извлечения радионуклидов представляют минерально-волоконистые сорбенты на основе модифицированного клиноптилолита и кислого эфира целлюлозы, содержащих гексацианоферратные группы. Показана возможность их использования для очистки жидких радиоактивных отходов с суммарной удельной активностью  $(4,9-7) \cdot 10^{-6}$  Ки/л [69].

**Гидроксиды поливалентных металлов.** Гидроксиды поливалентных металлов известны как эффективные сорбенты для извлечения радионуклидов. В течение ряда лет достаточно детально исследовался гидратированный диоксид титана как сорбент для извлечения урана из морской воды [72], а также для извлечения стронция и цезия из жидких радиоактивных отходов, содержащих Cs, Sr, Pu [73]. Диоксид титана отличается радиационной и химической устойчивостью в кис-

лых и щелочных растворах и как ионообменник — удовлетворительной скоростью обмена, что важно при работе в колоночном варианте. Показано, что его сорбционная емкость зависит от pH и в нейтральных средах составляет 2 мг-экв/г. В растворах, содержащих хлориды, и в кислых средах сорбент проявляет большую селективность к цезию, чем к стронцию [74].

Синтезированы сорбенты типа  $\gamma\text{-MnO}_2$  модифицированием оксидов марганца, в структуре которых содержатся фрагменты кристаллических решеток разных видов, часть из которых имеет пустоты, близкие по размеру и величине избыточного заряда к иону стронция. Структуры типа крипомелана-псиломелана имеют каналы, благоприятствующие внедрению в них ионов  $\text{Sr}^{2+}$ . Испытания образцов сорбентов в статических и динамических условиях сорбции из водных растворов 0,01 М  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 0,1 М  $\text{NaNO}_3$  и природных вод показали, что коэффициент распределения стронция равен  $10^3$  мл/г, ресурс сорбентов составляет более 2000 удельных колоночных объемов [75].

Оценена возможность применения аморфного оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (обозначим  $\text{HFeO}$ ), гидратированного оксида титана  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HTiO}$ ) и гидратированного оксида тория ( $\text{HThO}$ ) для очистки жидких радиоактивных отходов среднего уровня активности. На основании результатов измерения сорбции плутония и америция на  $\text{HFeO}$ , цезия и рутения на  $\text{HTiO}$  и стронция на  $\text{HThO}$  в зависимости от pH среды, времени контакта раствора с сорбентом и массового соотношения раствора и сорбента установлено, что более 98% радионуклидов и продуктов деления могут быть выделены с использованием  $\text{HFeO}$  и смеси  $\text{HTiO}$  и  $\text{HThO}$  [76].

Исследованы сорбционно-кинетические свойства гидроксидных сорбентов марки «Термоксид»: Т-3 (гидратированный диоксид циркония), Т-5 (гидратированный диоксид титана) и Т-23 (гидратированный диоксид олова), полученные при различной температурной обработке (100 и 400 °С), по отношению к стронцию [77]. Эти сорбенты имеют достаточно большую емкость по Sr, а именно 0,6—0,85 ммоль/г при pH=9 и ионной силе раствора 0,02 моль/л. Величина pH и ионная сила раствора значительно влияют на селективность гидроксидных сорбентов к стронцию: для образца Т-5 (100 °С) характерна более высокая избирательность по отношению к стронцию, чем для Т-5 (400 °С) [77].

Синтезированы также модифицированные «Термоксиды» марки Т-35 и Т-55 [78]. В качестве исходных носителей были использованы диоксид циркония (Т-3) — Т-35 и диоксид титана (Т-5) — Т-55, которые модифицировали ионами никеля с последующим переводом в смешанные ферроцианиды калия-никеля. Показано, что на сорбенте Т-55 (400 °С) достигается более высокий коэффициент распределения цезия ( $K_d = 1,12 \cdot 10^5$  мл/г) при сорбции из водопроводной воды (концентрация цезия в растворе 0,5 мг/л), в то время как для сорбента Т-35 он равен лишь  $9 \cdot 10^3$  мл/г. Сорбент марки Т-55 представляет перспективным для очистки средне- и слабоактивных жидких отходов и природных водных сред от цезия.

Исследована сорбция  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  на чистом магнетите и композитном материале магнетит/кремний (80/1) при 25 °С в широком интервале

концентраций металла и рН: рН = 6–9 для Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и 5–8 для Co<sup>2+</sup> [79]. Коэффициенты распределения увеличиваются с ростом рН и уменьшаются с возрастанием концентрации ионов в растворе, причем они в 10–100 раз меньше, чем коэффициенты распределения, достигаемые при использовании более селективных, но более дорогих сорбентов. Регенерация сорбента (до 90–100%) достигается при рН = 1–3.

Изучена возможность применения магнитного сорбента для очистки сложных по химическому и радиохимическому составу растворов спецанализации ФГУП ПО «Маяк». Сорбент представляет собой кристаллический порошок высокой плотности с хорошими седиментационными свойствами. Установлено, что магнитный сорбент существенно снижает объемную радиационную активность раствора, а также удаляет коллоидные и поверхностно-активные вещества [80]. Степень очистки от α- и β-радионуклидов возрастает при увеличении рН раствора и дозировки магнитного сорбента. Отработанный сорбент можно выделить из раствора методом магнитной сепарации.

Известны способы получения магнитных материалов на основе природных и синтетических цеолитов [81–85]. Так, на основе селективных к Sr и Cs клиноптилолитосодержащего туфа и селективного к стронцию синтетического калиевого шабазита синтезированы магнитные сорбенты, позволяющие после контакта двух фаз (сорбент–почва) осуществлять последующее разделение этих фаз [83]. Сорбенты сохраняют катионообменные свойства исходных цеолитов и селективность к цезию и стронцию, характеризуются весьма высокой магнитной восприимчивостью [84]. Ферритизированные природные цеолиты, дополнительно модифицированные полигексаметиленгуанидинхлоридом, приобретают анионообменные свойства, сохраняя при этом и катионообменные свойства. Они могут быть использованы для очистки почв и высокоомутных сред от радионуклидов, оксианионов, карбонатных комплексов уранил-иона, а также для обеззараживания воды [85].

Смешанные гидратированные оксиды сурьмы, ниобия, кремния, титана и вольфрама со структурой минерала пирохлора эффективны для извлечения <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr из 0,1 М растворов HNO<sub>3</sub> и NaNO<sub>3</sub> [86]. Для получения материала с улучшенными селективными свойствами в структуру двойных оксидов вводится третий элемент: W(VI), Nb(V), Sb(V). Емкость сорбента Sb-Si по Cs<sup>+</sup> увеличивается при добавлении вольфрама, а отделение цезия от натрия улучшается при введении ниобия в структуру Ti-W. На основе Sb-Si получен ионообменник, хорошо сорбирующий стронций в широком интервале рН, в то время как сорбент на основе Ti-W эффективен лишь в нейтральных и щелочных растворах.

**Труднорастворимые соли поливалентных металлов.** Высокое сродство к цезию имеют гексацианоферраты переходных металлов. Они обладают лучшими сорбционными свойствами по отношению к цезию, чем другие сорбционные материалы, например, органические ионообменники или цеолиты. Коэффициент распределения Cs на гексацианоферрате меди Cu<sub>2</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>] достигает 2 · 10<sup>4</sup> мл/г за 24 ч контакта. Гексацианоферраты устойчивы в широком интервале рН и при высоких концентрациях солей, а также к

ионизирующим излучениям. Эти сорбенты могут быть использованы для очистки жидких ядерных отходов от цезия, однако их трудно использовать в ионообменных колонках, так как они представляют собой желатинизированные осадки или очень мелкие частицы.

Более удобны в эксплуатации сорбенты в гранулированной форме, получаемые иммобилизацией гексацианоферрата на полимер, закрепленный на кремнезем. Композит имеет очень высокое сродство к цезию и может быть использован для очистки радиоактивных отходов [87]. Гранулированный гексацианоферрат переходного металла, разработанный в Хельсинском университете, характеризуется механической прочностью и экстремально высокой селективностью к цезию. Коэффициент распределения цезия на этом сорбенте (при рН от 1 до 13) составляет 1,5 · 10<sup>6</sup> мл/г. За 10 лет работы 112 л сорбента Cs-Treat было очищено около 900 м<sup>3</sup> высокосолевого концентрата (240 г/л NaNO<sub>3</sub>), полученного в результате упаривания [88].

В работе [89] проведено сравнение некоторых коммерческих и лабораторных образцов ионообменников, селективных к цезию: Cs-Treat — K-Co-гексацианоферрат(II) (Selion Oy, Финляндия), Ionsiv IE-910 на основе силикотитаната (UOP LLC, США) и фосфат циркония (MEL Chemicals, UK) и лабораторные образцы гексацианоферратов(II) — KCoFC, KNiFC, NaCoFC, NaNiFC и KNiFC-PAN (PAN-полиакрилонитрил). Показано, что более высокая степень извлечения цезия из раствора, содержащего 240 г/л NaCl и 10 г/л KCl, достигается при сорбции на смешанных формах гексацианоферратов: наиболее высокая характерна для K-Ni-гексацианоферрата и K-Ni-гексацианоферрата-PAN по сравнению с сорбентом Cs-Treat [88].

Фосфаты титана и циркония — ионообменники аморфной и кристаллической структуры — пригодны для селективного извлечения урана, трансурановых элементов, радиоцезия и других радионуклидов из растворов различного состава [90]. Уран хорошо извлекается фосфатом циркония из азотнокислых растворов в интервале рН = 3–5. В присутствии нитратов щелочных и щелочноземельных элементов коэффициенты распределения урана снижаются.

Аморфные гранулированные фосфаты титана и циркония в отличие от кристаллических могут быть использованы в ионообменных колонках благодаря оптимальным размерам зерен и хорошей порозности сорбентов. Это открывает перспективы для извлечения и концентрирования урана и трансурановых элементов из растворов, образующихся на радиохимических производствах. В то же время, по данным некоторых авторов [91], фактическая обменная емкость аморфных фосфатов титана и циркония не превышает половину от теоретически рассчитанной емкости. Для повышения ионообменной емкости аморфных фосфатов Ti и Zr было предложено при синтезе сорбентов добавлять смеси солей трехвалентных металлов (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) [92]. Полагают, что трехвалентные ионы играют роль структурных шаблонов (cation-template), что увеличивает емкость сорбента по отношению к трехвалентным ионам и к урану, проявляющему сродство к фосфатным лигандам [92]. Модифицированные таким образом фосфаты титана и циркония имеют более высокую удельную поверхность в Н-форме, сорбци-

онная емкость по уранил-иону составляет 1,7 мг-экв/г (229,5 мг/г) и слабо зависит от pH в широком интервале значений. Эти сорбенты предлагают использовать для очистки поверхностной и артезианской воды от урана, а также для очистки воды атомных реакторов от урана и трансурановых элементов. Актиниды могут сорбироваться этими сорбентами из кислых растворов [92].

Изучена возможность удаления стронция из жидких радиоактивных растворов с помощью фосфатов олова и циркония [93].

Разработан также композитный материал из смеси молибдата циркония и вольфрамата циркония для извлечения цезия и стронция из кислых растворов [94]. Коэффициенты распределения при сорбции из раствора азотной кислоты составляют 7000 мл/г (Cs) и 70 мл/г (Sr), сорбционная емкость по цезию равна 50 мг/г в 0,1 М растворе кислоты и по стронцию 30 мг/г в 0,001 М растворе азотной кислоты. Полученный материал характеризуется высокой скоростью поглощения ионов на первом этапе установления адсорбционного равновесия, полностью равновесие устанавливается через 7 ч. Показано, что 94 % сорбированного стронция может быть десорбировано 30 колоночными объемами 1 М HNO<sub>3</sub> и 56% сорбированного цезия — 10 М HNO<sub>3</sub>.

Для сорбции стронция разработан высокоселективный гранулированный сорбент на основе титаната натрия (Sr-Treat, Финляндия) [88]. Коэффициент распределения стронция на этом сорбенте составляет  $2,0 \cdot 10^5$  мл/г. Сорбент эффективен в интервале pH = 4—11, наблюдается зависимость селективности по стронцию от концентрации кальция в растворе.

Хорошими ионообменными и селективными свойствами по отношению к щелочным и щелочноземельным элементам обладает новый неорганический сорбент — силикотитанат [95, 96]. Этот материал (AM-4) проявляет экстремально высокую селективность к стронцию в нейтральных и щелочных растворах, что объясняется особенностями его кристаллической структуры (слоистый сорбент). Изучено влияние pH и ионов-конкурентов (натрия, калия, кальция, магния) на сорбцию стронция. Показано, что в 0,5 М растворе NaCl коэффициент распределения стронция составляет 5200 мл/г (степень обмена около 90%), в 0,001 М растворе — 55000 мл/г (степень обмена 99%), в 2 М — 2200 мл/г (может быть извлечено более 82% стронция). Ионы K<sup>+</sup> влияют в меньшей степени на сорбцию стронция, влияние кальция существенно больше. Модельные эксперименты показали эффективность этого сорбента для очистки воды от стронция.

На основании тестирования 30 синтетических адсорбентов, в том числе слоистых силикатов, установлено, что слоистый силикат Na-Ti (Na<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O), шитые силикаты ниобия (Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>15</sub> · 4H<sub>2</sub>O) и титана (Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O) характеризуются высокой селективностью к цезию и стронцию. В работе [97] приведены обменная емкость по цезию и стронцию в зависимости от pH и данные о влиянии ионов Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> на сорбцию радионуклидов в широком интервале концентраций (0,005—1,0 М).

С целью изучения эффективности удаления стронция из жидких радиоактивных отходов и подземной воды с высокой жесткостью было проведено сравнительное испытание следующих сорбционных материа-

лов: природного цеолита — клиноптилолита, модифицированного природного клиноптилолита, синтетического цеолита, силикотитаната, ионообменной смолы и модифицированного волокнистого материала [98]. Растворы для тестирования сорбентов моделировали состав радиоактивных растворов из хранилища в г. Ханфорд (США). Результаты измерения сорбции в статических условиях при различной концентрации стронция и конкурирующих элементов (прежде всего Ca<sup>2+</sup>) показали, что ионообменные смолы Амберлит и Дуолит и новый синтетический кристаллический материал — силикотитанат — и титанат натрия наиболее селективны по отношению к стронцию, коэффициенты распределения по стронцию  $K_d = 2 \cdot 10^4$ — $4 \cdot 10^5$  мл/г. Для всех материалов  $K_d$  снижается значительно с увеличением концентрации кальция. Синтетические цеолиты IE-96, TIE-96 характеризуются сравнительно меньшей селективностью к стронцию. Отмечено, что волокнистый сорбент обладает лучшими кинетическими характеристиками.

**Соли гетерополикислот.** В работе [99] синтезирован новый неорганический ионообменник — молибдофосфат олова, изучено влияние концентрации хлорида натрия, борной кислоты и pH на сорбцию Cs и Sr, показана возможность очистки жидких ядерных отходов от этих радионуклидов.

Разработаны методы синтеза сферических гранул фосфата титана (TiP) и гранулированного композита — TiP-молибдофосфата аммония (TiP-AMP) [100]. Эти ионообменники показали высокую емкость, селективность и регенерационную способность. Сорбенты рекомендуются для извлечения <sup>137</sup>Cs из поверхностных вод и почв, а также для обработки кислых ядерных отходов с высоким содержанием фоновых электролитов (TiP-AMP) [100].

Исследована сорбция на композитном материале — молибдофосфат аммония-полиакрилонитрил — в статических и динамических условиях с целью выявления возможности удаления цезия из концентрированных кислых отходов (концентрация азотной кислоты до 1,8 М, ионов натрия до 1,9 М и калия 0,2 М). Изучена возможность извлечения этим сорбентом плутония и америция, а также других элементов, присутствующих в радиоактивных отходах [101]. Динамическая обменная емкость по Cs составляет 22,5, 19,8, 19,6 мг/г при скорости фильтрования раствора 5, 10 и 20 колоночных объемов в час, соответственно. Сорбент стабилен до 400 °С. Установлено, что сорбент эффективен для удаления Cs из кислых радиоактивных отходов, калий заметно снижает коэффициент распределения цезия. Плутоний, америций и ртуть в этих условиях не сорбируются.

#### Другие сорбционные материалы

Уникальные сорбционные характеристики по отношению к радиоактивному цезию имеют гибридные сорбенты на основе целлюлозного волокна и иммобилизованных в волокно микрокристаллических нерастворимых ферроцианидов Zn, Cu, Fe. Высокая селективность обусловлена особенностями их молекулярной структуры и химией поверхности.

Высокую селективность к урану, цезию, стронцию и некоторым анионам показали комбинированные неорганические иониты на основе аморфных и кри-

сталлических гидроксидов титана и марганца, титана и кремния, а также слоистых анионитов типа гидроталькита [102].

Изучены сорбционные свойства различных фито- и биосорбентов и эффективность извлечения лишайником (мхом), иммобилизованным в полимерную кремнийсодержащую матрицу, стронция и цезия из слабо радиоактивных растворов. Максимальное извлечение этих элементов в статических и динамических условиях наблюдается при  $\text{pH} = 5-10$ , адсорбционное равновесие наступает через 30 мин, емкость составляет по Cs — 8,5 мг/г, по Sr — 15 мг/г. Сорбент может быть регенерирован 0,2 М азотной кислотой [103].

Исследование сорбции урана,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{60}\text{Co}$  различными фитосорбентами из модельных растворов промышленных водоемов и шлейфовых вод оз. Карачай показало, что эти сорбенты характеризуются высокой селективностью по отношению к перечисленным радионуклидам. Фитосорбент ФС-728 превосходит все исследованные авторами фитосорбенты по величине обменной емкости и селективности к стронцию [104].

Эффективными полифункциональными ионообменниками являются окисленные древесные угли. Разработан способ получения сорбционного материала путем пиролизической обработки древесных опилок при 350–400 °С с последующим окислением карбонизата воздухом при 200–250 °С [105]. Статическая обменная емкость сорбента по КОН составляет 5,4–5,9 мг-экв/г. Селективность сорбционного материала по отношению к Cs, Sr, U(VI), Pu(IV) и Am(III), оцененная по результатам их извлечения в статических условиях из модельных растворов водопроводной воды г. Москвы, характеризуется следующими показателями: коэффициент распределения цезия, америция, плутония составляет 4800–5400, 5800 и 1600–1800 мл/г, соответственно; селективность к U(VI) меньше —  $K_d = 350-400$  мл/г; стронций практически не извлекается.

Исследована сорбция урана, трансураниевых элементов, радиоактивных Cs и Sr из водных растворов применяемыми в практике очистки водных сред хитином и хитозаном [106]. Установлено, что полупродукт производства хитина — хизит-03 — по сорбционным свойствам не уступает хитозану и значительно превосходит хитин. На основе хизита-03 и различных органических связующих изготовлены композиционные сорбенты. Лучшие характеристики имеют материалы на основе хизита-03 и перхлорвинила: коэффициент распределения урана(VI) из водных сред составляет  $(4-5) \cdot 10^3$  мл/г, емкость сорбента 0,8–4,5 мг-экв/г при  $\text{pH} = 3-5$ . Коэффициенты распределения при сорбции Pu(IV), Cm(III), Am(III) изменяются в ряду  $\text{Pu} < \text{Cm} < \text{Am}$  и составляют от 3000 до 15000 мл/г при  $\text{pH} = 4-6$ . Для одновременного извлечения указанных выше радионуклидов и цезия разработаны хитинсодержащие материалы, модифицированные ферроцианидом меди [106].

На основе хитина и хитозана создан сорбент, характеризующийся высокой химической стойкостью в концентрированных растворах щелочи (до 4 М раствор NaOH) и высокой селективностью к плутонию и нептуну:  $K_d = (3-9) \cdot 10^3$  мл/г; в нейтральных растворах  $K_d = 8 \cdot 10^3-10^4$  мл/г. Солевой фон (до 2 М

раствор  $\text{NaNO}_3$ ) не оказывает заметного влияния на сорбцию [107].

Высокой эффективностью по отношению U(VI), Pu(IV), Am(III), Cm(III) обладают хитиновые сорбенты, полученные на основе грибов, имеющих волокнистую структуру. Сорбенты работоспособны в интервале  $\text{pH}$  от 3 до 8, при концентрации кислот  $10^{-4}-10^{-2}$  М, при этом коэффициенты распределения изменяются в интервале  $10^3-10^5$  мл/г. Влияние природы кислоты незначительно [108]. Хитинсодержащий сорбент Микотон волокнистой структуры при  $\text{pH} = 5,5$  на фоне 8 г/л  $\text{NaNO}_3$  хорошо сорбирует уран ( $K_d = 10^4$  мл/г) и практически не сорбирует стронций и цезий ( $K_d = 100$  и 20 мл/г, соответственно). При  $\text{pH} = 11-12$  коэффициент распределения стронция на Микотоне достигает максимальных значений, но существенно уменьшается с увеличением концентрации солей до 50 г/л [109,110].

### Заключение

Исследования в области разработки сорбционных методов извлечения радионуклидов из водных сред направлены на создание сорбционных материалов с улучшенными селективными и кинетическими характеристиками. Используются различные подходы к получению сорбентов: синтез принципиально новых типов сорбционных материалов, модифицирование существующих природных и синтетических неорганических и органических ионообменников путем введения в различные матрицы комплексобразующих групп, получение селективных по отношению к радионуклидам тонкослойных, композиционных и гибридных сорбентов на основе доступных и дешевых природных и технологических продуктов. Полученные результаты по синтезу и исследованию новых сорбционных материалов показывают перспективность их использования для решения актуальных экологических и технологических задач.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Myasoedov B.F. Environ. Geoscience, 1998, v. 1, p. 3–13.
2. Мясоедов Б.Ф. Вopr. радиац. безопасности, 1997, № 1, с. 3–17.
3. Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А. и др. Радиохимия, 1998, т. 40, № 5, с. 468–473.
4. Мясоедов Б.Ф. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2005, т. 49, № 2, с. 64–67.
5. Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Ровный С.И., Мясоедов Б.Ф. Успехи химии, 2003, т. 72, № 2, с. 115–136.
6. Новиков А.П., Калмыков С.Н., Ткачев В.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2005, т. 49, № 2, с. 119–126.
7. Гелис В.М., Чувелева Э.А., Маслова Г.Б. и др. В сб.: Современные проблемы физической химии. М.: Граница, 2005, с. 633–650.
8. Тарковская И.А., Антонова Л.С., Гоба В.Е. и др. Ж. прикл. химии, 1995, т. 68, № 4, с. 624–629.
9. Мясоедова Г.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2005, т. 49, № 2, с. 72–75.
10. Егоров Ю.В., Макарова С.Б. Ионный обмен в радиохимии. М.: Атомиздат, 1971, 406 с.
11. Robinson S.M., Kent T.E., Arnold W.D. In: Natural Zeolites '93, Occurrence, Properties, Use. Eds. D.W. Ming, F.A. Mumpton. Brockport, New York, 1993, p. 579–586.

12. *Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Ф.А. Белинская и др.* Неорганические сорбенты. Ионный обмен. М.: Наука, 1981, с. 25—44.
13. *Еришов Б.Г., Быков Г.А.* Радиохимия, 1992, т. 34, № 6, с. 64—69.
14. *Селиверстов А.Ф., Емельянова А.Ю., Еришов Б.Г.* Ж. прикл. химии, 1993, т. 66, № 10, с. 2331—2336.
15. *Медведев В.П., Величко Б.А., Лихачева О.В.* Радиохимия, 2003, т. 45, № 6, с. 549—552.
16. *Медведева И.Б., Ровный С.И., Величко Б.А.* Экология и промышленность России, 1998, № 7, с. 7—19.
17. *Choppin G.R.* Marine Chemistry, 2006, v. 99, № 1-4, p. 83—92.
18. *Медведева И.Б., Ровный С.И., Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П.* Радиохимия, 2001, т. 43, № 4, с. 359—362.
19. *Badawy S.M., Sokker H., Othman S.H., Hashem A.* Radiat. Phys. and Chem., 2005, v. 73, p. 125—130.
20. *Seko N., Tamada M., Yoshii T.* Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Research. Sec. B, 2005, v. 236, № 1-4, p. 21—25.
21. *Beauvais R.A., Alexandratos S.D.* React. Funct. Polym., 1998, v. 36, p. 113—123.
22. *Koulouris G., Slavikowski B., Pilvio R. e. a.* Appl. Radiat. Isot., 2000, v. 53, p. 279—287.
23. *Rao T.P., Metilda P., Gladis J.M.* Talanta, 2006, v. 68, p. 1047—1064.
24. *Sebesta F., John J., Mota A. e. a.* J. Radioanal. Nucl. Chem., 1997, v. 220, № 1, p. 65—67.
25. *Barton C., Stewart D., Morris K., Bryant D.E.* J. Hazard. Materials, 2004, v. 116, № 3, p. 191—204.
26. *Мясоедов Б.Ф., Гусева Л.И., Лебедев И.А. и др.* Аналитическая химия трансплутониевых элементов. М.: Наука, 1972, 376 с.
27. *Волк В.И., Захаров И.В.* Радиохимия, 1977, т. 19, с. 794—798.
28. *Ashley K.R., Whitener G.D.* Solv. Extr. Ion Exch., 1998, v. 16(3), p. 843—859.
29. *Молочникова Н.П., Мясоедова Г.В., Тананаев И.Г.* Радиохимия, 2003, т. 45, № 6, с. 546—548.
30. *Venkatesan K.A., Sukumaran V., Antony M.P., Vasudera Rao P.R.* J. Radioanal. Nucl. Chem., 2004, v. 260, № 3, p. 443—450.
31. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1983, 171 с.
32. *Myasoedova G.V., Savvin S.B.* Crit. Rev. Anal. Chem., 1986, v. 17, № 1, p. 1—63.
33. *Nogami M., Kim S.-Y., Asanuma N., Ikeda Y.* J. Alloys Comp., 2004, v. 374, p. 269—271.
34. *Мясоедова Г.В., Никашина В.А., Молочникова Н.П., Лилеева Л.В.* Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, № 6, с. 611—615.
35. *Zhang A., Asakura T., Uchiyama G.* React. Funct. Polym., 2003, v. 57, № 1, p. 67—76.
36. *Pekel N., Sahiner N., Akkas P., Guver O.* Polym. Bull., 2000, v. 44, p. 593—500.
37. *Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П., Лилеева Л.В., Мясоедов Б.Ф.* Радиохимия, 1999, т. 41, № 5, с. 456—458.
38. *Choppin G.R.* Metal Ion Separation and Preconcentration. Progress and Opportunities. American Chem. Section, Washington, 1998, p. 13—19.
39. *Мастрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев И.Г.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2005, т. 49, № 2, с. 86—96.
40. *Paine R.T., Blaha S.M., Russell A.A., Conary G.S.* Solv. Extr. Ion Exch., 1989, v. 7, № 5, p. 925—935.
41. *Horwitz E.P., Chiarizia R., Alexandratos S.D., Gula M.* Metal Ion Separation and Preconcentration. Progress and Opportunities. American Chem. Section. Washington, 1998, p. 206—218.
42. *Horwitz E.P., Schulz W.* Ibid., p. 20—48.
43. *Chiarizia R., Horwitz E.P., D'Areя K.A. e. a.* Solv. Extr. Ion Exch., 1996, v. 14, № 6, p. 10—77.
44. *Моргалюк В.П., Молочникова Г.В., Мясоедова Г.В. и др.* Радиохимия, Б, 2005, т. 47, № 2, с. 167—170.
45. *Maxwell III S.L.* J. Radioanal. Nucl. Chem., 2006, v. 267, № 3, p. 537—543.
46. *Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M.L. e. a.* React. Funct. Polymers, 1997, № 3, p. 25—36.
47. *Chiarizia R., Horwitz E.P.* Solv. Extr. Ion Exch., 2000, v. 18, № 1, p. 109—132.
48. *Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M.L., Diamont H.* Anal. chim. acta, 1993, v. 281, p. 361—372.
49. *Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R. e. a.* Ibid., 1995, v. 310, p. 63—78.
50. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. и др.* Радиохимия, 2002, т. 44, № 6, с. 506—511.
51. *Prabhakaran D., Subramanian M.S.* Talanta, 2003, v. 61, p. 423—430.
52. *Broudic J.-Ch., Conocar O., Moreau J.E. e. a.* J. Mater. Chem., 1999, v. 9, p. 2283—2285.
53. *Pietrelli L., Salluzzo A., Trotiani F.* J. Radioanalyt. Nucl. Chem. Art., 1990, v. 141, № 1, p. 107—115.
54. *Mahewari M.A., Subramanian M.S.* Talanta, 2004, v. 64, p. 202—209.
55. *Horwitz E.P., Dietz M.L.* Anal. chim. acta, 1990, v. 238, p. 263—271.
56. *Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R., Diamont H.* Ibid., 1992, v. 266, p. 25—27.
57. *Vesely V., Pekarek V.* Talanta, 1972, v. 19, p. 219—262.
58. *Shih-Chin Tsai, Shoung Ouyang, Chun-Nan Hsu.* Appl. Radiat. Isotop., 2001, v. 54, № 2, p. 209—215.
59. *Gutierrez M., Fuentes H.R.* Waste Management, 1993, v. 13, № 4, p. 327—332.
60. *Милютин В.В., Гелус В.М., Пензин Р.А.* Радиохимия, 1993, т. 35, № 3, с. 76—82.
61. *Жданов С.П., Шубаева М.А., Андреева Н.П.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1988, т. 10, с. 2208—2212.
62. *Akyil S., Eral M.* J. Radioanal. Nucl. Chem., 2005, v. 266, № 1, p. 89—93.
63. *Kilincarlan A., Akyil S.* Ibid., 2005, v. 264, № 3, p. 541—548.
64. *Кутергин А.С., Кутергина И.Н.* Вестн. УГТУ-УПИ. Современные технологии: проблемы и решения, ч. 1, 2004, № 5(35), с. 126—132.
65. Патент РФ № 2050971, приор. от 29.07.93.
66. *Кац Э.М., Никашина В.А., Уланов А.В.* Всерос. конф. «Радиохимия — 2003». Озерск, 2003, с. 202—203.
67. *Панасюгин А.С., Трофименко Н.Е., Машерова Н.П., Ратько А.И., Голикова Н.И.* Радиохимия, 1993, т. 66, № 9, с. 2119—2122.
68. *Панасюгин А.С., Ратько А.И., Трофименко Н.Е., Машерова Н.П.* Там же, 1995, т. 37, № 6, с. 537—541.
69. *Лунева Н.К., Ратько А.И., Петушок И.А.* Там же, 1994, т. 36, № 4, с. 337—339.
70. *Бетенеков Н.Д., Воронин А.В., Кутергин А.С., Кутергина И.Н.* Тр. 2-ой Уральской конф., Екатеринбург, 2004, с. 60—64.
71. *Ратько А.И., Панасюгин А.С.* Радиохимия, 1996, т. 38, № 1, с. 66—68.
72. *Jayawan D.V., Iyer N.S., Koppiker K.S.* Proc. Int. Symp. on Uranium Technology, Bombay, 13-15 Dec. 1987. 1991, v. 2, p. 643.
73. *Pius I.C., Charyulu M.M., Sivaramkrishnan C.K., Patil S.K.* J. Radioanal. Nucl. Chem., 1995, v. 199, p. 1.
74. *Shabana E. I., El-Dessouky M.I.* J. Radioanal. Nucl. Chem., 2002, v. 253, № 2, p. 281—284.



75. Леонтьева Г.В., Вольхин В.В., Бахирева О.И., Пан Л.С., Фролова Т.И. Тез. 15 Менд. съезда, Обнинский симп. «Радиоэкол. проблемы в ядерной энергетике и при конверсии производства», 1993, т. 2, с. 108.
76. Rathore N.S., Pabby A. K., Venugopalan A.K. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2004, v. 262, № 3, p. 543–549.
77. Бетенеков Н.Д., Мысливец Т.С., Шарыгин Л.М. Тр. 2-ой Уральской конф., Екатеринбург, 2004, с. 179–184.
78. Бетенеков Н.Д., Воронина А.В., Чопко Н.Н., Ноговицина Е.В., Недобух Т.А., Шарыгин Л.М. Тр. 2-ой Уральской конф., Екатеринбург, 2004, с. 174–178.
79. Ebnerm A.D., Ritter J. A., Navratil J. D. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, v. 40, № 7, p. 1615–1623.
80. Козлов П.В., Слюнчев О.М., Медведев Г.М. Тр. 2-ой Уральской конф., Екатеринбург, 2004, с. 74–78.
81. Патент США № 4565793, 1986.
82. Патент РФ, № 2081846, приор. от 1 апреля 1994 г.
83. Чернявская Н.Б., Жданов С.П., Андреева Н.Р., Шубаева М.А. Радиохимия, 1988, т. 30, с. 371–374.
84. Nikashina V.A., Serova I.B., Rudenko V.A. In: Natural Zeolites for the Third Millenium. Eds C. Colella, F.A. Mumpton, Napoli: De Frede Editore, 2000, p. 373–379.
85. Никашина В.А., Кац Э.М., Серова И.Б., Гембицкий П.А. Сорбционные и хроматографические процессы, 2004, т. 5, № 5, с. 579–591.
86. Moller T., Clearfield A., Harjula R. Microporous and Mesoporous Materials, 2002, v. 54, № 1-2, p. 187–199.
87. Milonjic' S., Bispo I., Fedoroff M., Loss-Neskovic, Madjar C. V. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2002, v. 252, № 3, p. 497–501.
88. Koivula K., Harjula R., Lehto J. NATO Advanced Research Workshop (ARW), «Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications», Kiev, Ukraine 15-17 September, 2005, p. 03.
89. Kamenik J., Sebesta F. Czechoslovak Journal of Physics, 2003, v. 53, Suppl. A, pt 2, p. A571-A576.
90. Боровинский В.А., Лызлова Е.В., Рамазанов Л.М. Радиохимия, 2001, т. 43, № 1, с. 77–79.
91. Bortun A.I., Strelko V.V. Proc. 4th Intern. Conf. on Fundamentals of Adsorption, Kyoto, 1992, p.59.
92. Zhuravlev I., Zakutevsky O., Psareva T., Kanibolotsky V., Strelko V., Taffet M., Gallios G. Ibid., 2002, v. 254, № 1, p. 85–89.
93. Mishra S.P., Tiwari D. Ibid., 2002, v. 253, № 3, p. 421–426.
94. Kumar S.S., Sivaiah M.V., Venkatesan K.A., Krishna R.M., Murthy G.S., Sasidhar P. Ibid., 2003, v. 258, № 2, p. 321–327.
95. Decaillon J.G., Andres Y., Mokili B.M., Abbe J.Ch., Tournoux M., Patarin J. Solv. Extr. Ion Exch., 2002, v. 20, № 2, p. 273–291.
96. Dadachov M.S., Rocha J, Ferreira A., Lin Z, Anderson M.W. Chem. Comm., 1997, p. 2371.
97. Bortun A.G., Bortun L.N., Clearfield A. Solv. Extr. Ion Exch., 1997, v. 15, № 5, p. 909–929.
98. Marinin D.V., Brown G.N. Waste Management, 2000, v. 20, № 7, p. 545–553.
99. Marageh M.G., Husain S. W., Khanchi A.R. Appl. Radiation and Isotopes, 1999, v. 50, № 3, p. 459–465.
100. Bortun A.G., Bortun L.N., Khainakov S.A., Garcia A.J., Garcia J.R., Clearfield A. Solv. Extr. Ion Exch., 1997, v. 15, № 5, p. 895–907.
101. Todd T.A., Mann N.R., Tranter T.J., Sebesta F., John J., Motl A. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2002, v. 254, № 1, p. 47–52.
102. Strelko V.V. NATO Advanced Research Workshop, «Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications», Kiev, Ukraine 15-17 Sept., 2005, p. 06.
103. Balarama M.V., Arunachalam J., Murali M.S., Kumar S., Manchanda V.K. J. Radioanal. Nucl. Chem., v. 261, № 3, p. 551–557.
104. Медведев В.П., Лухачева О.В., Бетенеков Н.Д. Тез. 4-й Рос. конф. «Радиохимия-2003», Озерск, 2003, с. 118.
105. Еришов Б.Г., Быков Г.Л., Селиверстов А.Ф., Милютин В.В., Гелис В.М. Радиохимия, 1993, № 6, с. 100–104.
106. Еришов Б.Г., Селиверстов А.Ф. Тез. конф. «Разделение и концентрирование в аналитической и радиохимии», Краснодар, 2005, с. 346–347.
107. Селиверстов А.Ф., Тананаев И.Г., Еришов Б.Г. Тез. 4-й Рос. конф. «Радиохимия-2003», Озерск, 2003, с. 226.
108. Косяков В.Н., Яковлев Н.Г., Велешко И.Е., Горовой Л.Ф. Радиохимия, 1997, т. 39, № 6, с. 540–543.
109. Косяков В.Н., Велешко И.Е., Яковлев Н.Г., Розанов К.В. Тез. 4-й Рос. конф. «Радиохимия 2003», Озерск, с. 161.
110. Косяков В.Н., Велешко И.Е., Розанов К.В., Велешко А.Н. Тез. конф. «Разделение и конц. в аналитической и радиохимии», Краснодар, 2005, с. 362–363.