

https://doi.org/10.15407/_УДК 621.039.7:628.3

Бондар Ю.В., Кузенко С.В.

Бондар Ю. В., ст. н. с., канд. геол.-мін. наук, ст. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», ORCID: 0000-0002-5511-1387, juliavad_peremoga@ukr.net

Кузенко С. В., н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», ORCID: 0000-0002-5511-1387

ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЦЕЗІЮ З ВИСОКОСОЛЬОВИХ РОЗЧИНІВ ПРИРОДНИМ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ І КОМПЗИТНИМ СОРБЕНТОМ НА ЙОГО ОСНОВІ

Розробка ефективних сорбентів для селективного вилучення радіонуклідів із забруднених вод є актуальною проблемою, вирішення якої необхідне для зменшення кількості небезпечних рідких радіоактивних відходів та зниження потенційних екологічних ризиків при поводженні з ними. Природні цеоліти довгий час використовуються для дезактивації забруднених вод, але їх застосування для селективного вилучення радіонуклідів лімітується низкою недоліків, пов'язаних із зниженням селективності при збільшенні мінералізації розчину, а також з оборотним характером сорбції радіонуклідів. Синтез композитних сорбентів на основі природних цеолітів з інкорпорованою сорбційно-активною неорганічною фазою розглядають як перспективний метод отримання недорогих сорбентів із високою селективністю по відношенню до певних радіонуклідів при їх адсорбції з високосольових розчинів. У роботі представлено результати синтезу композитного сорбенту для селективного видалення іонів цезію на основі клиноптилолітового туфу Сокирницького родовища (Україна) з інкорпорованою фазою фероціаніду калію-міді. Зразки природного і композитного клиноптилоліту були апробовані в якості сорбентів для селективного вилучення іонів цезію з модельних одно- і мультикомпонентних розчинів, які містили високі концентрації конкуруючих іонів натрію і калію. Показано, що мінералізація розчину істотно впливає на адсорбційні параметри природного клиноптилоліту, тоді як зразки композитного сорбенту демонструють високі адсорбційні параметри при сорбції іонів цезію з модельних мультикомпонентних розчинів з високим солемістом. Доведено, що присутність фероціанідної фази призводить до збільшення селективності композитного сорбенту порівняно з природним клиноптилолітом, а також до посилення фіксації адсорбованих іонів цезію.

Keywords: клиноптилоліт, композитний сорбент, фероціанід калію-міді, селективність, ^{137}Cs , рідкі радіоактивні відходи

Вступ. При експлуатації об'єктів атомної енергетики утворюються великі обсяги рідких радіоактивних відходів (РРВ), які становлять потенційну довгострокову екологічну небезпеку в зв'язку з високою питомою активністю, а також можливістю виходу радіоактивних продуктів у навколишнє середовище. Основним завданням поводження з РРВ є зниження їх об'єму і активності до досягнення залишкової активності рівня зняття з регулюючого контролю та переведення РРВ у твердий стан для подальшого захоронення у складі твердих радіоактивних відходів. Одним із методів, що були розроблені для цих цілей, є сорбційне вилучення радіонуклідів із застосуванням селективних сорбентів.

У багатьох лабораторіях світу проводиться розробка технології синтезу селективних сорбентів як органічної, так і неорганічної природи [1-4]. Основною перевагою неорганічних сорбентів є їх термічна і радіаційна стійкість, висока селективність при вилученні радіонуклідів із мультикомпонентних високосольових розчинів. Проте для успішного промислового впровадження сорбенти повинні мати такі додаткові

переваги, як здатність забезпечити очистку великих обсягів забруднених вод та оптимальну вартість.

^{137}Cs є довгоживучим техногенним радіонуклідом, який зумовлює основну активність РРВ, тому велика увага приділяється розвитку технологій його сорбційного вилучення. Серед сучасних неорганічних сорбентів із високою селективністю до іонів цезію широке застосування знайшли нерозчинні подвійні фероціаніди (ФЦ) перехідних металів [5, 6]. Однак нерозчинні ФЦ синтезують зазвичай у вигляді ультрадисперсних частинок, які малопридатні для практичного використання у зв'язку з їх низькою механічною міцністю і пептизацією. Щоб подолати ці недоліки, розробляють технології одержання композитних сорбентів шляхом інкорпорування фероціанідних частинок на/в тверді матриці, в якості яких використовують силікагелі, вуглецеві і полімерні волокна, полімерні гранули, а також природні цеоліти [7].

Природні цеоліти (клиноптилоліт, шабазіт, морденіт та ін.) з 50-х років XX століття використовують як дешеві сорбенти для вилучення радіонуклідів цезію, стронцію, кобальту, урану [8]. Найвідомішими прик-

ладами масштабного використання цеолітів є дезактивація рідких радіоактивних відходів, які утворилися в результаті ядерних аварій на «Трі-Майл-Айленд» АЕС (1979, США) [9], у Чорнобилі (1986, Україна) [10], «Фукусима-1» АЕС (2011, Японія) [11], для очищення РРВ АЕС Селлафілд (Великобританія) [8]. Однак, незважаючи на згадані приклади практичного застосування природних цеолітів, їх більш широке використання для очищення РРВ лімітується низкою недоліків, основними з яких є низька селективність у високомінералізованих розчинах, а також вимивання радіонуклідів при зберіганні відпрацьованих цеолітів [8, 12].

Дослідження останнього часу показали, що об'єднання корисних властивостей фероціанідної фази і природних цеолітів у складі композитних сорбентів дозволяє отримати різноманітні сорбційні матеріали, які характеризуються як високою селективністю до іонів цезію, так і хімічною і механічною стійкістю [13-17]. Так, у роботах [16, 17] представлено результати сорбції ^{137}Cs із слабкомінералізованих розчинів (на основі водопровідної води) на композитні сорбенти з фероціанідною фазою. Зазначені сорбенти на основі природних цеолітів (клинотиліоліти) з різних родовищ (Шивертуйське, Холінське (Росія) і Дзевгі (Грузія)) мають більш високі адсорбційні і кінетичні параметри, більш низькі значення десорбції радіонуклідів цезію, ніж природні клинотиліоліти. Автори також відзначили, що відмінності в складі цеолітів із різних родовищ приводять до варіювання сорбційних властивостей як самих клинотиліолітів, так і композитних сорбентів на їх основі.

У зв'язку з тим, що технологічні розчини об'єктів атомної енергетики характеризуються, як правило, високим солемістом, актуальним завданням є дослідження сорбційної поведінки композитних сорбентів на основі природних цеолітів із використанням модельних розчинів із високим вмістом конкуруючих іонів натрію і калію.

Метою роботи було одержання композитного сорбенту на основі клинотиліолітового туфу Сокирицького родовища (Закарпаття, Україна) шляхом *in situ* осадження фази фероціаніду калію-міді на поверхню частинок породи і дослідження процесу сорбції іонів цезію на природні та композитні зразки з моно- і мультикомпонентних модельних розчинів із високим солемістом.

Матеріали і методи дослідження. В експериментах використовували подрібнений клинотиліолітовий туф (КлТ) Сокирицького родовища з розмірами зерен $2,0 \div 3,0$ мм. За даними [18], до складу КлТ Сокирицького родовища крім клинотиліоліту (більше 75 мас.%) входять також кварц (до 10%), польовий шпат (5-10%), монтморилоніт (5-10%), карбонати (до 3%) та слюди (1 - 3%). За результатами визначення

Si/Al-відношення ($\text{Si/Al} = 3,85\text{-}4,13$) клинотиліоліт Сокирицького родовища віднесений авторами до цеолітів, що є проміжним між висококремнистим гейландитом ($\text{Si/Al} = 3,5\text{-}4,0$) і низькокремнистим клинотиліолітом ($\text{Si/Al} = 4,0\text{-}4,5$) [18].

Синтез композитного сорбенту здійснювали шляхом *in situ* осадження шару фероціаніду калію-міді (ФЦ(К-Cu)) на поверхню зерен клинотиліолітового туфу за розробленою нами методикою [19]. Перед осадженням фероціанідної фази зразки КлТ були хімічно модифіковані в соляній кислоті.

Морфологію вихідних і композитних зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (Jeol JSM-6490 LV) з енергодисперсійною приставкою INCA Wave (UK, Oxford), яку використовували для мікроаналізу. Перед дослідженням зразки напилували платиною.

Інфрачервоні (ІЧ) спектри з перетворенням Фур'є записували за допомогою спектрометра Nicolet Nexus 470 у режимі повного внутрішнього відбиття (ПВВ, attenuated total reflection, ATR) без пробопідготовки за допомогою приставки ПВВ Smart Orbit (виробництво фірми Thermo Scientific), оптичний елемент – алмаз, кут падаючого променя $\theta = 45^\circ$. Діапазон $4000\text{-}400$ см^{-1} , кількість сканів – 128, роздільна здатність – 4 см^{-1} . Фон записували відносно оптичного елементу без зразка.

Дослідження сорбції іонів стабільного цезію зразками природного і композитного КлТ з осадженим шаром фероціаніду калію-міді (КлТ-ФЦ (К-Cu)) проводили в статичних умовах. У ряд колб поміщали відповідні зразки (0,15 г), додавали 15 мл модельного розчину з початковою концентрацією іонів цезію C_0 і витримували заданий час. Розчин фільтрували через паперовий фільтр «синя стрічка» і визначали в ньому концентрацію цезію за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра (модель АА 8500, Nippon Jarrell Ash Co Ltd., Японія).

Адсорбцію цезію (A_{Cs} , мг/г) розраховували за формулою:

$$A_{\text{Cs}} = \frac{(C_0 - C_{\tau}) \cdot V}{m},$$

де C_0 , C_{τ} – початкова і поточна концентрації цезію в досліджуваному розчині відповідно, мг/л; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбенту, г.

Ефективність адсорбції, або ступінь вилучення цезію з розчину (E , %), визначали як:

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

Результати та обговорення. У результаті синтезу композитного сорбенту на основі зерен КлТ з фазою фероціаніду калію-міді початковий зеленувато-сірий колір зерен змінився на темно-коричневий (рис.1).

Зображення зразків природного КлТ під скануючим електронним мікроскопом (СЕМ) показують щільні монолітні зерна, що складаються із зцементованих дрібних кристалів (рис. 2, а); після осадження фероціанідної фази композитні зерна зберігають свою монолітність (рис. 2, б).

Утворення фероціанідної фази на поверхні зерен КлТ підтверджується даними енергодисперсійного мікроаналізу. В енергодисперсійному спектрі елементів, що детектуються на поверхні зерен природного КлТ, присутні елементи, які характерні для алюмосилікату: Na, K, Ca, Si, Al, Fe та ін. (рис. 2, в-г). У спектрі елементів, що детектуються на поверхні композитного зерна, окрім вищезгаданих елементів є присутня також мідь; крім того, помітно підвищений вміст калію, що підтверджує наявність на поверхні зерен КлТ фероціаніду калію-міді (рис. 2, д-є).

Утворення фероціанідної фази на поверхні зерен КлТ підтверджується також даними ІЧ-Фур'є спектроскопії (рис. 3). ІЧ-спектри зразків природного (спектр 1) і композитного КлТ (спектр 2) містять смуги поглинання, характерні для клиноптилоліту. Смуги поглинання в області $3800\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ і при 1640 см^{-1} належать валентним коливанням О-Н зв'язків гідроксильних груп на поверхні каркасу, валентним і деформаційним коливанням молекул цеолітної води. Інтенсивна широка смуга поглинання з максимумами при 1045 см^{-1} і смуги в області $790\text{--}720\text{ см}^{-1}$ належать асиметричним і симетричним валентним коливанням Si(Al)O_4 зв'язків відповідно [20]. У спектрі композитного зразка з'являється нова інтенсивна смуга при 2092 см^{-1} , що відповідає області валентних коливань $\text{C}\equiv\text{N}$ групи, координованої з металом, що вказує на наявність комплексного іона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - [21].

Процес сорбції іонів цезію на зразки природного КлТ та композити з фероціанідною фазою на основі природного і модифікованого КлТ вивчали з викорис-

танням модельних розчинів з однаковою концентрацією іонів Cs (150 мг/л або $1,13\text{ ммоль/л}$) та близькими значеннями рН ($\sim 6\text{--}7$). Розчини були підібрані так, щоб оцінити вплив вмісту іонів Na і K на сорбційні параметри досліджуваних зразків.

Перший розчин містить іони цезію – однокомпонентний за катіоном розчин. Другий і третій розчини містять разом з іонами цезію іони натрію ($0,33$ і $0,67\text{ моль/л}$, відповідно). Четвертий розчин містить іони цезію, натрію ($0,67\text{ моль/л}$) і калію ($0,07\text{ моль/л}$). Результати адсорбції іонів цезію на зразки природного КлТ і зразки (КлТ-ФЦ (K-Cu)) після п'яти днів сорбції представлені на рисунках 4 і 5.

Можна бачити, що зразки природного КлТ ефективно зв'язують іони Cs; ефективність адсорбції з однокомпонентного розчину перевищує 99%, а A_{Cs} досягає $14,3\text{ мг/г}$. У другому і третьому розчинах, що містять іони Na, ефективність адсорбції зменшується від 80,5 до 68,0 % зі збільшенням концентрації іонів Na від 0,33 до 0,67 моль/л відповідно. У четвертому розчині, що містить іони Na і K, ефективність адсорбції іонів Cs значно падає до $\sim 27,0\%$, а значення адсорбції – до $3,6\text{ мг/г}$.

Схожу поведінку показують композитні зразки, проте присутність у модельних розчинах іонів натрію і калію має менш виражений вплив на їх адсорбційні параметри. Можна бачити (рис. 5), що ефективність адсорбції іонів цезію з однокомпонентного розчину досягає $\sim 99,3\%$, а значення A_{Cs} – $14,4\text{ мг/г}$. Зі збільшенням концентрації іонів натрію в розчині до 0,67 моль/л ефективність адсорбції зменшується до $\sim 92\%$, а додаткове введення іонів калію призводить до зменшення адсорбції та ефективності адсорбції до $\sim 12\text{ мг/г}$ та 83,0% відповідно.

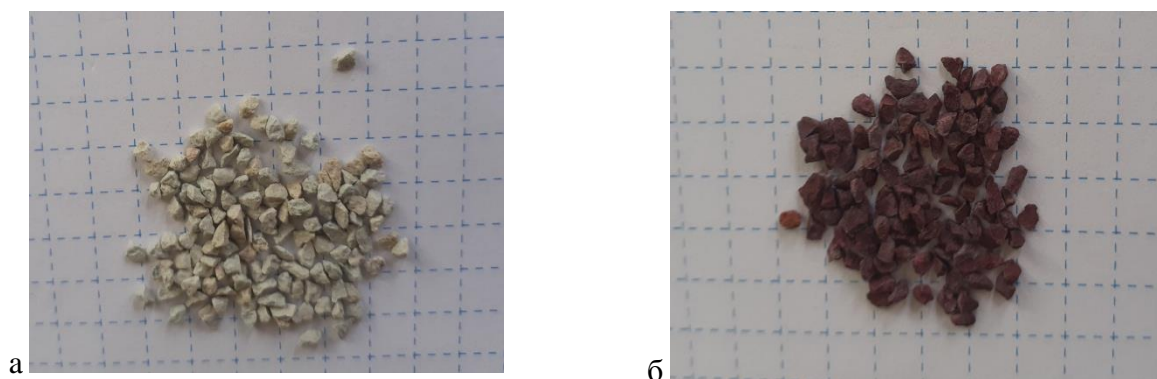


Рис.1. Зерна природного КлТ Сокирницького родовища (а) та зерна композитного КлТ з фазою фероціаніду калію-міді (б).

Fig.1. Grains of natural clinoptilolite tuff of Sokyrnytsia deposit (a) and composite clinoptilolite tuff grains with potassium-copper ferrocyanide phase (b).

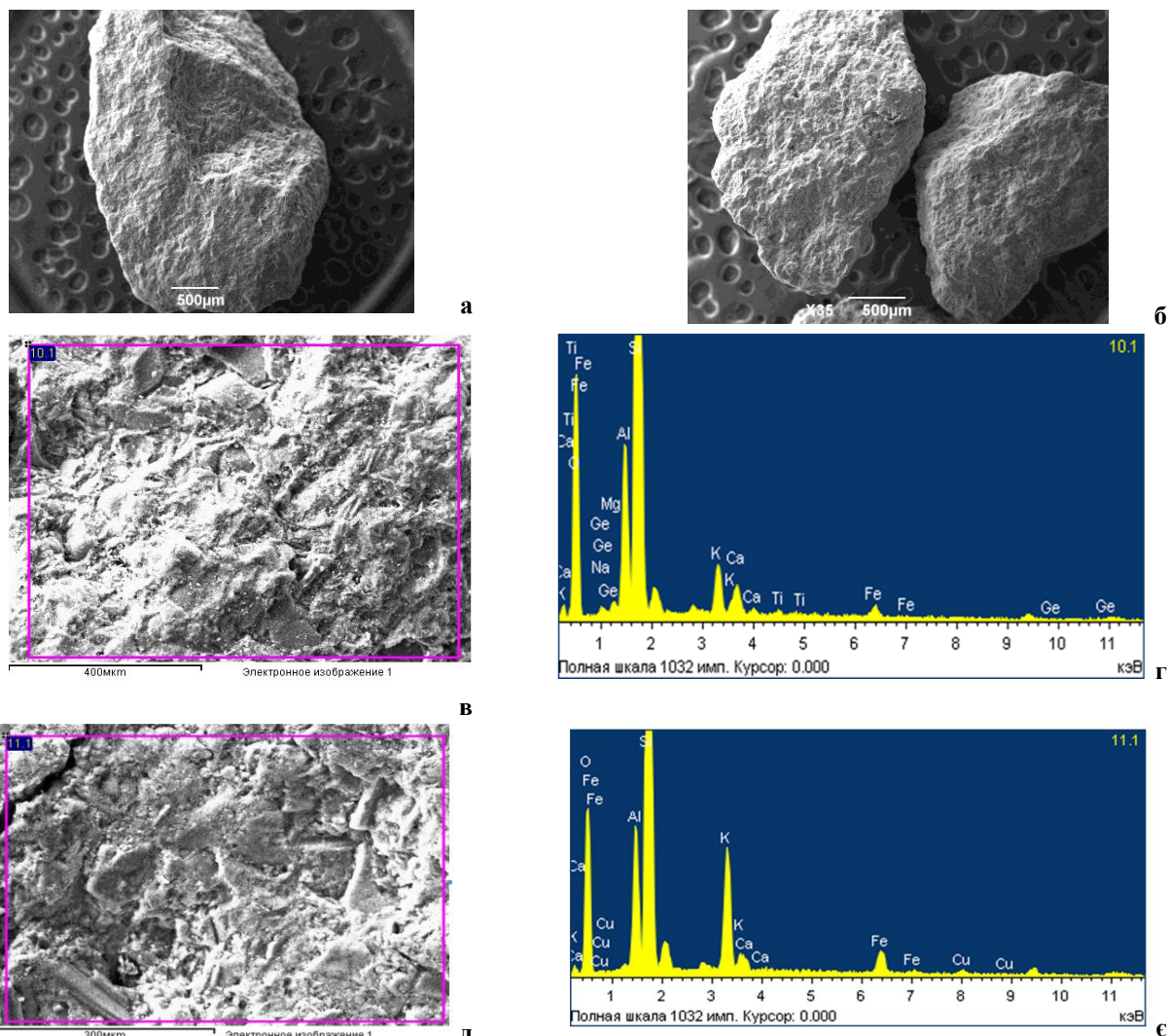


Рис. 2. СЕМ зображення зерен природного КлТ (а); композитного КлТ з фазою фероціаніду калію-міді (б); СЕМ зображення ділянки зерна природного КлТ (в) і енергодисперсійний спектр елементів (г); СЕМ зображення ділянки композитного зерна (д) і енергодисперсійний спектр елементів (е).

Fig. 2. SEM images of natural clinoptilolite tuff grain (a) and composite clinoptilolite tuff grains with K-Cu ferrocyanide phase (б); results of microanalysis of the surface's selected area of natural (в, г) and composite clinoptilolite tuff grains (д, е);

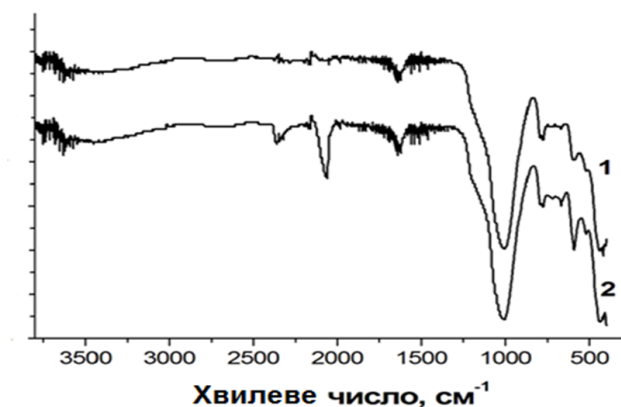


Рис. 3. ІЧ спектри зразків природного (1) композитного КлТ з фероціанідною фазою (2).

Fig.3. IR spectra of natural clinoptilolite tuff (1) and composite clinoptilolite tuff grains with K-Cu ferrocyanide phase (2).

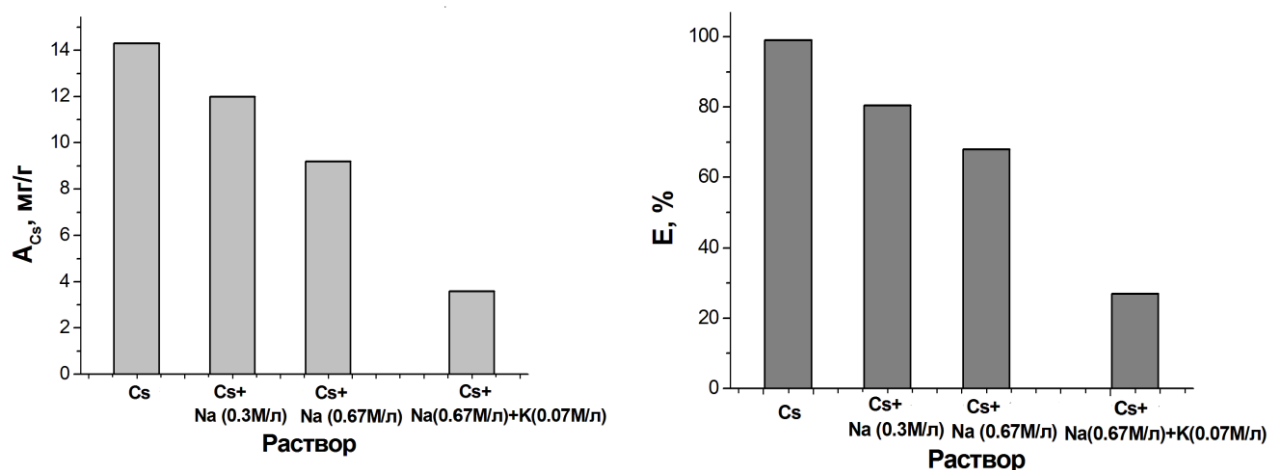


Рис. 4. Результати адсорбції іонів цезію на природний КЛТ. $C_0=1,13$ ммоль/л; час сорбції 5 діб.

Fig. 4. Adsorption of cesium ions on natural clinoptilolite tuff. $C_0=1,13$ mmol/l; contact time 5 – days.

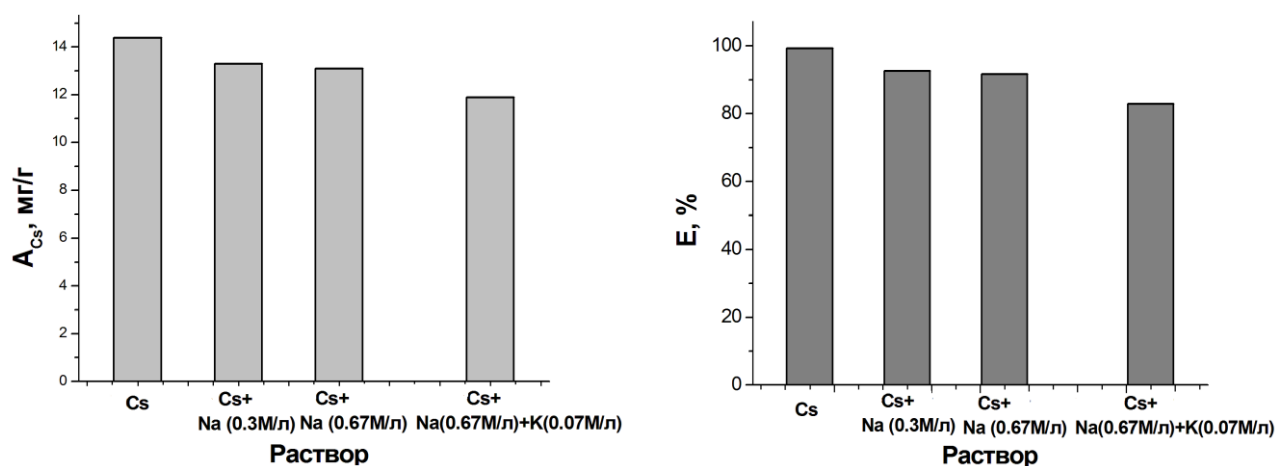


Рис. 5. Результати адсорбції іонів цезію на композитний КЛТ з фероціанідною фазою. $C_0=1,13$ ммоль/л; час сорбції 5 діб.

Fig. 5. Adsorption of cesium ions on composite clinoptilolite tuff grains with K-Cu ferrocyanide phase. $C_0=1,13$ mM/l; contact time 5 – days.

Дослідження сорбції іонів Cs зразками природного КЛТ Сокирницького родовища з модельних розчинів показали, що мінералізація розчину має істотний вплив на адсорбційні параметри природного КЛТ, що узгоджується з літературними даними для природних клиноптилолітів з інших родовищ [16, 17, 22]. КЛТ Сокирницького родовища показує високу ефективність адсорбції іонів Cs лише з низькомінералізованих розчинів.

Добре відомо, що фероціанідні сорбенти характеризуються високою селективністю до іонів цезію в присутності високих концентрацій іонів натрію, калію, кальцію, магнію та ін. Як було показано [19, 22], наявність у розчині іонів Na до 1 моль/л слабо впливає на їх адсорбційні параметри. Наприклад, коефіцієнти розподілу ^{137}Cs у розчинах 0,1 М і 1 М NaNO_3 для природного клиноптилоліту мали значення $2,5 \times 10^3$ і 610 мл/г відповідно, а для композитного фероціанідного сорбенту на основі силікагелю з фазою

фероціаніду калію-нікелю – $3,0 \times 10^4$ і $2,5 \times 10^4$ мл/г відповідно [22]. Автори деяких робіт відзначають, що на зменшення адсорбції іонів цезію як для КЛТ, так і для фероціанідних сорбентів іони калію мають більш виражений ефект, ніж іони натрію [17, 23].

Отримані результати показують, що осадження фероціанідної фази на поверхню зразків КЛТ Сокирницького родовища призводить до поліпшення їх адсорбційних параметрів порівняно із зразками природного КЛТ при сорбції іонів цезію з мультикомпонентних розчинів із великим вмістом конкуруючих іонів натрію та калію. Висока селективність до іонів цезію синтезованих композитних зразків КЛТ-ФЦ (КСu) свідчить, що основною селективно-сорбуючою фазою в композиті є не сам цеоліт, а осаджена фероціанідна фаза.

Одним із суттєвих недоліків клиноптилоліту в якості сорбенту для радіонуклідів, як зазначалося вище, є можливість неконтрольованої десорбції іонів

цезію. Дослідження десорбції іонів цезію було проведено за допомогою розчинів 0,5 М KCl і 0,1 М HCl. Результати показують (рис. 6), що після 24 годин із зразків природного КЛТ із застосуванням сольового розчину було десорбовано ~ 40%, за допомогою кислотного ~ 8% адсорбованих раніше іонів цезію. Для композитного сорбенту КЛТ-ФЦ(К-Сu) ефективність десорбції склала ~ 3,0% і 0,8% відповідно.

Отримані результати добре узгоджуються з даними роботи [24], в якій наведено значення десорбції ^{137}Cs з клиноптилоліту і фероціанідних сорбентів із використанням одномолярних розчинів KCl і HCl. Автори показали, що після 24 годин з клиноптилоліту за допомогою сольового розчину десорбується 73% і кислотного – 4,5% адсорбованих радіонуклідів. Для фероціанідних сорбентів десорбція не перевищувала 4,5% і 0,8% відповідно. Отримані результати по десорбції свідчать, що осадження фероціанідної фази на поверхню модифікованого КЛТ призводить не тільки до збільшення селективності до іонів цезію при сорбції з високосольових розчинів, а й до посилення фіксації адсорбованих іонів.

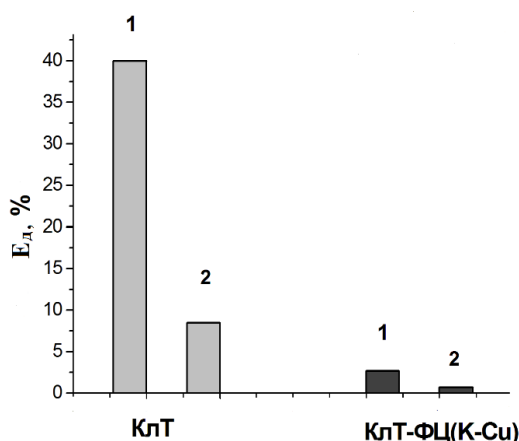


Рис. 6. Ефективність десорбції іонів цезію із зразків природного КЛТ та композитного КЛТ з фазою фероціаніду калію-міді з використанням розчинів 0,5 М KCl (1) і 0,1 М HCl (2). Час десорбції 1 доба, $T = 20^\circ\text{C}$.

Fig. 6. Desorption efficiency of cesium ions from natural and composite clinoptilolite tuff grains with K-Cu ferrocyanide phase using 0,5 М KCl (1) and 0,1 М HCl (2) desorbing solutions. Time – 1 day, $T = 20^\circ\text{C}$

Висновки:

- Розроблено і реалізовано схему синтезу нового композитного сорбенту для селективного вилучення іонів Cs із забруднених вод шляхом *in situ* осадження шару фероціаніду калію-міді на поверхню гранул клиноптилолітового туфу Сокириницького родовища;
- Результати досліджень підтвердили формування фероціанідної фази на поверхні частинок породи у вигляді рівномірного шару;

- Дослідження сорбції іонів Cs зразками природного КЛТ з одно- та мультикомпонентних модельних розчинів із високим вмістом іонів натрію і калію показали, що мінералізація розчину має істотний вплив на адсорбційні параметри природного КЛТ. Водночас іони К більш виражено впливають на зменшення адсорбційних параметрів, ніж іони Na;
- Дослідження сорбції іонів Cs з модельних розчинів показали, що композитні зразки КЛТ-ФЦ(К-Сu) мають високі адсорбційні параметри при сорбції іонів цезію з модельних розчинів із високим вмістом іонів натрію і калію;
- Висока селективність синтезованих композитних зразків КЛТ-ФЦ (КСu) до іонів цезію свідчить, що основною селективно-сорбуючою фазою в композиті є осаджена фероціанідна фаза;
- Осадження фероціанідної фази призводить до збільшення селективності композитних зразків порівняно із зразками природного КЛТ, а також до посилення фіксації адсорбованих іонів цезію;

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що синтезований композитний сорбент на основі клиноптилолітового туфу з фероціанідною фазою - КЛТ-ФЦ(К-Сu) представляє безперечний інтерес для практичного використання в процесах сорбційної очистки природних вод і технологічних розчинів від радіонуклідів цезію.

Література

- Lehto J., Harjula R. Selective Separation of Radionuclides from Nuclear Waste Solutions with Inorganic Ion Exchangers. *Radiochim. Acta*. 1999. 86. p. 65 - 70.
- Application of Ion Exchange Process for the treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers: IAEA-TECDOC -408. Vienna : IAEA, 2002. 114 p.
- Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред. *Рос. хим. журнал*. 2006. 50(5). с.55 - 63.
- Бондарь Ю. В., Кузенко С. В., Сливинский В. М., Коромысличенко Т. И. Новые композитные волокна для очистки природных и сточных вод от радионуклидов цезия. *Ядерная физика та енергетика*. 2017. 18(1). с. 106 - 114.
- Тананаев И.В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я. и др. *Химия ферроцианидов*. М.: Наука, 1971. 320 с.
- Tusa E.H., Paavola A., Harjula R. et al. Industrial Scale Removal of Cesium with Hexacyanoferrate Exchanger - Process Realization and Test Run. *Nucl. Technol.* 1994. 107. p. 279 - 284.
- Vincent T., Vincent C., Guibal E. Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents - A Mini-Review. *Molecules*. 2015. 20. p. 20582 – 20613.
- Dyer A., Hriljac J., Evans N., et al. The use of columns of the zeolite clinoptilolite in the remediation of

- aqueous nuclear waste streams. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. 318 (3). p. 2473–2491.
9. Hofstetter K. J., Hitz C. G. The use of the submerged demineralizer system at Three Mile Island. *Separ. Sci. Technol.* 1983. 18. p. 1747–1764.
 10. Тарасевич Ю. И. Применение природных сорбентов в качестве дезактивирующих агентов при ликвидации последствий Чернобыльской катастрофы. *Химия и технология воды.* 1996. 18 (2). с. 127–131.
 11. Lehto J., Koivula R., Leinonen H., et al. Removal of Radionuclides from Fukushima Daiichi Waste Effluents. *Separ. Purific. Reviews.* 2019. 48 (2). p. 122–142.
 12. Ярошенко К.К., Шабалин Б.Г., Колябіна І.І., Бондаренко Г.М. Сорбція ^{90}Sr і ^{137}Cs з модельних розчинів рідких радіоактивних відходів природним та модифікованим цеолітами Сокирицького родовища. *Геохімія техногенезу.* 2019. 30(2). с. 308–313.
 13. Mimura H., Kimura M., Akiba K., et al. Selective removal of cesium from sodium nitrate solutions by potassium nickel hexacyanoferrate-loaded chabazites. *Sep. Sci. Technol.* 1999. 34 (1). p. 17–28.
 14. Kazemian H., Zakeri H., Rabbani M.S. Cs and Sr removal from solution using potassium nickel hexacyanoferrate impregnated zeolites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. 268 (2). p. 231–236.
 15. Milyutin V., Kononenko O., Mikheev S., Gelis V. Sorption of cesium on finely dispersed composite ferrocyanide sorbents. *Radiochemistry.* 2010. 52 (3). p. 281–283.
 16. Voronina, A.V., Blinova, M.O., Kulyaeva, I.O. et al. Sorption of cesium radionuclides from aqueous solutions onto natural and modified aluminosilicates. *Radiochemistry.* 2015. 57 (5). p. 522–529.
 17. Voronina A.V., Kulyaeva I.O., Gupta D.K. Determination of the Parameters of Selective ^{137}Cs Sorption onto Natural and Ferrocyanide-Modified Glaucinite and Clinoptilolite. *Radiochemistry.* 2018. 60(1). p. 35–41.
 18. Гречановская Е.Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит — клинфтилолит Сокирицького месторождения (Закарпатье, Украина). *Мінерал. журн.* 2010. 32 (4). с. 12–22.
 19. Bondar Yu., Kuzenko S., Han D-H. Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric. *Nanoscale Res. Lett.* 2014. 9. 180.
 20. Pechar F., Rykl D. Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group. *Chem. zvesti.* 1981. 35(2). p. 189–202.
 21. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
 22. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии. Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. 16(3). с. 313–322.
 23. Popov V.E., Il'icheva N.S., Stepina I.A., et al. Influence of the potassium and ammonium ion concentrations on the selective sorption of ^{137}Cs by illite and clinoptilolite. *Radiochemistry.* 2011. 53 (1). p. 97–102.
 24. Didukh M. I., Lazaryev M. M. Use of natural minerals as sorbents of radiocaesium in agricultural production. *Вісник ЖНАЕУ.* 2015. 47 (1). с. 3–10.
- ### References
1. Lehto J., Harjula R. (1999), *Radiochim. Acta.*, 86: 65–70.
 2. *Application of Ion Exchange Process for the treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers : IAEA-TECDOC -408.* (2002), IAEA, Vienna, 114 p.
 3. Myasoedova, G. V., Nikashina, V. A. (2006), *Ros. him. zh.*, L (5): 55–63. (Russ.).
 4. Bondar Yu.V., Kuzenko S.V., Slivynskiy V.M. (2017), *Nuclear Physics and Atomic Energy*, 18(1): 106–114 (Ukr).
 5. Tananaev, I.V., Saifer, G.B., Kharitonov, Yu.Ya. et al. (1971), *Ferrocyanide chemistry*, Nauka, Moskva, 320 p. (Russ.).
 6. Tusa E.H., Paavola A., Harjula R. et al. (1994), *Nucl. Technol.*, 107: 279–284.
 7. Vincent T., Vincent C., Guibal E. (2015), *Molecules*, 20: 20582–20613.
 8. Dyer A., Hriljac J., Evans N., et al. (2018), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 318 (3): 2473–2491.
 9. Hofstetter K. J., Hitz C. G. (1983), *Separ. Sci. Technol.*, 18: 1747–1764.
 10. Tarasevich Yu.I. (1996), *Himiya i tehnologiya vody*, 18 (2): 127–131. (UA).
 11. Lehto J., Koivula R., Leinonen H., et al. (2019), *Separ. Purific. Reviews*, 48 (2): 122–142.
 12. Yaroshenko K.K., Shabalin B.G., Koliabina I.L., Bondarenko G.M. (2019), *Geochemistry of Technogenesis*, 30 (2): 308–313. (UA).
 13. Mimura H., Kimura M., Akiba K., et al. (1999), *Sep. Sci. Technol.*, 34 (1). p. 17–28.
 14. Kazemian H., Zakeri H., Rabbani M.S. (2006), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 268 (2): 231–236.
 15. Milyutin V., Kononenko O., Mikheev S., Gelis V. (2010), *Radiochemistry*, 52 (3): 281–283.
 16. Voronina, A.V., Blinova, M.O., Kulyaeva, I.O. et al. (2015), *Radiochemistry*, 57 (5): 522–529.
 17. Voronina A.V., Kulyaeva I.O., Gupta D.K. (2018), *Radiochemistry*, 60 (1): 35–41.
 18. Grechanovskaya, E.E. (2010), *Mineral. Journ.*, 32 (4): 12–22. (UA)
 19. Bondar Yu., Kuzenko S., Han D-H. (2014), *Nanoscale Res. Lett.*, 9: 180.
 20. Pechar F., Rykl D. (1981), *Chem. zvesti.*, 35(2): 189–202.
 21. Nakamoto K. (1978), *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Third ed, Wiley, New York.
 22. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Haritonov O.V., et al. (2016), *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 16 (3): 313–322. (Russ.).
 23. Popov V.E., Il'icheva N.S., Stepina I.A. et al. (2011), *Radiochemistry*, 53 (1): 97–102.
 24. Didukh, M. I., Lazaryev, M. M. (2010), *VZNAU*, 47 (1), pp. 3–10. (UA)

REMOVAL OF CESIUM IONS BY NATURAL CLINOPTILOLITE AND COMPOSITE ADSORBENT FROM HIGH-SALT SOLUTIONS

Yu. Bondar, S. Kuzenko

Yu. Bondar, PhD (geol.-min.sci.), senior sci., State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID: 0000-0002-5511-1387, juliavad_peremoga@ukr.net

S. Kuzenko, Researcher, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID: 0000-0002-5511-1387

The development of effective adsorbents for the selective removal of radionuclides from contaminated waters is a topical issue, the solution of which is necessary to reduce the amount of hazardous liquid radioactive waste and to improve safety of the waste management. Natural zeolites have been used for a long time for deactivation of contaminated water, however their wider application for selective removal of radionuclides is limited due to reducing of selectivity caused by increasing solution mineralization, as well as the reversible nature of the radionuclides' adsorption. Synthesis of composite sorbents based on natural zeolites with incorporated sorption-active inorganic phase is considered as a promising approach to fabricate inexpensive adsorbents with high selectivity to certain radionuclides. The paper presents the results on synthesis of a composite sorbent for the selective removal of cesium ions based on clinoptilolite tuff of the Sokyrnytsia deposit (Ukraine) with the incorporated potassium-copper ferrocyanide phase. Samples of natural and composite clinoptilolite tuff were tested for selective removal of cesium ions from single- and multicomponent model solutions with high content of competing sodium and potassium ions. Mineralization of the solution has been shown to have a significant influence on the adsorption parameters of natural clinoptilolite, while composite adsorbent samples demonstrated high adsorption parameters in sorption of cesium ions from model multi-component solutions with high salt content. The presence of the ferrocyanide phase has been proved to result in an increase in the selectivity of the composite adsorbent in comparison with the natural clinoptilolite samples, as well as in strengthening fixation of adsorbed cesium ions.

Keywords: clinoptilolite, composite adsorbent, potassium-copper ferrocyanide, selectivity, ^{137}Cs , liquid radioactive waste