

С. О. Кобець

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна

Монтморилоніт Огланлинського родовища та магнітні композити на його основі – сорбенти для очищення вод від ^{137}Cs та ^{90}Sr

Ключові слова:
радіонукліди ^{137}Cs і ^{90}Sr ,
очищення води,
сорбція,
природні мінерали,
композити,
магнетит.

Проведено порівняльне дослідження з вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr з водних середовищ із використанням магнітних композитів, отриманих на основі бентоніту Огланлинського родовища і магнетиту. Показано, що магнітні композити на основі природного мінералу — бентонітової породи, виділеного монтморилоніту в Na-формі, домішок — кліноптилоліту і кристобаліту, також, як і природні мінерали без магнетиту, ефективно сорбують ^{137}Cs та ^{90}Sr в широкому діапазоні рН (3,7–9). Незважаючи на те, що магнетит у складі композитів практично не впливає на ефективність очищення водних середовищ, а виступає в ролі тільки магнітоактивної складової, композити є досить перспективними сорбентами для очищення великих об'ємів радіоактивно забруднених вод завдяки можливості видалення шламу водоочищенням за допомогою зовнішнього магнітного поля. Установлено, що найбільш високі сорбційні властивості мають магнітні сорбенти, отримані на основі кліноптилоліту — для ^{137}Cs , і Na-форми монтморилоніту — для ^{90}Sr . Значення їхньої граничної адсорбції зазначеними композитами, розраховані за рівнянням Ленгмюра, становлять 43,3 та 40,6 мг/г відповідно. Показано, що найбільший вплив серед макрокомпонентів (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) на ефективність очищення природних вод і рідких радіоактивних відходів, що містять радіонукліди ^{137}Cs та ^{90}Sr , надають іони Ca^{2+} .

Вступ

Незважаючи на те, що після аварії на Чорнобильській АЕС минуло майже 35 років, пошук ефективних заходів і матеріалів для запобігання або зниження шкідливого радіоактивного впливу у випадку надзвичайних ситуацій техногенного характеру у водних системах усе ще є досить актуальним завданням не тільки для України, але й для всіх країн з розвинутою атомною енергетикою.

Для Києва і всіх міст, розташованих нижче за течією р. Дніпро, яка є основним джерелом централізованого питного водопостачання, існує потенційна небезпека руйнування дамби Київської ГЕС, де

на дні водосховища зосереджена велика частина радіонуклідів, привнесених водами р. Прип'ять. Згідно з даними [1] за період 1986–2009 рр. водами р. Прип'ять винесено тільки довгоживучих радіонуклідів близько $13 \cdot 10^{13}$ Бк ^{137}Cs і $17 \cdot 10^{13}$ Бк ^{90}Sr . Тому пошук дешевих і ефективних сорбентів, придатних для очищення великих обсягів радіоактивно забруднених вод, є актуальним завданням сучасності, у тому числі capping-методів, що використовуються для іммобілізації зазначених радіонуклідів до повного розпаду (для ^{137}Cs та $^{90}\text{Sr} \geq 200$ років залежно від вихідної активності) через міцну фіксацію як бар'єра для зворотної міграції радіонуклідів з донних відкладень у воду.

© С. О. Кобець, 2021

Особливої уваги заслуговує проблема очищення водойм навколишнього середовища від токсичних радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr як основних дозоутворюючих елементів. Основна небезпека цих водорозчинних радіонуклідів пов'язана з їхнім активним включенням у геохімічні та біологічні цикли як геохімічних аналогів макрокомпонентів води — іонів калію і кальцію.

На сучасному етапі для очищення водних середовищ від радіонуклідів, у тому числі ^{137}Cs та ^{90}Sr , широко використовується сорбційний метод як найбільш ефективний, легко керований і простий у технологічному плані. Як природні сорбенти для іонорозчинних радіонуклідів досліджено низку недорогих і доступних мінералів різної структури — каолініти (Глухівське, Глуховецьке та Просянівське родовища), гідрослюда, монтморилоніт, палигорськіт (Черкаське родовище), карбонатні мінерали (Київська область) та ін. [2, 3]. Вивчені мінерали виявилися досить ефективними природними сорбентами для вилучення ^{137}Cs і меншою мірою ^{90}Sr . Автори виділяють клас алюмосилікатів шаруватої структури, до якого належить монтморилоніт Черкаського родовища, що має хороші результати щодо сорбції вказаних радіонуклідів.

Однак можливість ефективного використання бентонітів, як і інших природних сорбентів для очищення водних середовищ, ускладнюється через низьку гідромеханічну стійкість глинистого мінералу (характеризуються високою дисперсністю) [4, 5]. Тому для підвищення сорбційних та експлуатаційних характеристик матеріалів на основі природних мінералів часто створюють композиційні сорбенти, які з технологічного боку виявилися найбільш перспективними. У роботах [6–11] для очищення від ^{137}Cs та ^{90}Sr модифікування природних алюмосилікатів проводять магнітоактивним компонентом, яким у більшості випадків виступає магнетит. Такі магнітні композити дозволяють відокремити їхню дрібну (високодисперсну) фракцію від розчину магнітною сепарацією, що значно підвищує експлуатаційні властивості таких матеріалів, а також безпеку роботи персоналу. Відомі також магнітні сорбенти для видалення радіонуклідів з водних середовищ на основі наноструктурованих залізооксидних систем магнітного типу, в яких кристалічна фаза Fe^0 у складі сорбентів, одержуваних додатковим термовідновлювальним синтезом, відіграє ключову роль у сорбції U(VI) за принципом «відновлювального осадження» [12]. Однак більшість

сорбційних матеріалів цього типу, у тому числі й наведених вище, не завжди задовольняють вимогам, які дозволили б ефективно використовувати їх у технологіях очищення великих об'ємів водних середовищ. Тому вдосконалення наявних і розробка нових високоефективних і технологічно простих сорбентів з економічної точки зору досить актуальні.

У цій роботі досліджено бентоніт Огланлинського родовища (Туркменія) як лужний мінерал, основною складовою якого є монтморилоніт — природний шаруватий силікат структурного типу 2:1 з набухаючою кристалічною решіткою, що має високу дисперсність і містить значну кількість обмінних катіонів натрію $\sim 0,60$ мг-екв/г. На його основі створено композити з магнітними властивостями з метою оцінки їхньої ефективності для вилучення радіонуклідів цезію та стронцію з водних середовищ.

Методика експерименту

У роботі для дослідження сорбції цезію та стронцію використовували зразки природного бентоніту Огланлинського родовища (Бент-т) і монтморилоніту, виділеного з породи та переведеного в Na -форму методом седиментаційного розділення (NaM). Також досліджували сорбцію цезію та стронцію домішками бентоніту — неглинистими мінералами, так званими кліноптилолітовими залишками (Кл-т-ост), у складі яких містяться в основному кліноптилоліт і в незначних кількостях кристобаліт (кристалічний силікат). Як композити з магнітними властивостями вивчали ці ж зразки, модифіковані магнетитом (Fe_3O_4): монтморилонітова порода ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Бент-т}$), Na -форма очищеного монтморилоніту ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NaM}$) і кліноптилолітові залишки ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Кл-т-ост}$). Синтез і рентгенографічні дослідження цих сорбентів описані в роботі [13].

У роботі використовували розчини стабільних ізотопів цезію (CsCl) і стронцію (SrCl_2), а також зразкові радіоактивні розчини ^{137}Cs та ^{90}Sr . Питома активність розчинів (A) ^{137}Cs та ^{90}Sr становила 5×10^3 Бк/дм³, що дозволяло надійно визначати вміст зазначених радіонуклідів радіометричним методом. Визначення ^{90}Sr проводили без радіохімічного відділення препарату стронцію, а через 18 діб після встановлення рівноваги ^{90}Sr — ^{90}Y .

Під час дослідження впливу концентрації Na^+ , K^+ і Ca^{2+} у водних розчинах на поглинання Cs^+ і Sr^{2+} використовували водні розчини, підготовлені з відповідних хлоридів: NaCl , KCl і CaCl_2 кваліфікації «хч».

Сорбційні експерименти проводили в статичних умовах за безперервного перемішування на лабораторному орбітальному шейкері АВУ-6С: обсяг водної фази — 50 см³, наважка сорбентів — 0,100 г, фракція сорбентів — ≤0,25 мм. Після сорбції водну фазу відокремлювали центрифугуванням (5 000 об·хв⁻¹) і визначали в ній активність (А) ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr на β-радіометрі КРК-1-01А за сухим залишком аликвоти, однаковою для всіх досліджуваних розчинів. Концентрацію Cs⁺ і Sr²⁺ визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С-115-М1 за довжини хвилі (λ) 852,1 і 460,7 нм відповідно.

Для створення необхідних значень рН вихідного розчину застосовували 0,1 моль/дм³ розчини НСІ і NaOH і вимірювали значення рН, використовуючи іономер І-160М. Величину сорбції цезію та стронцію (a_s, мг/г або Бк/г), а також ступінь очищення (СО, %) розраховували таким чином:

$$a_s = (C_0 - C_p) \frac{V}{m},$$

$$CO = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100,$$

$$CO = \frac{(A_0 - A_p)}{A_0} \cdot 100,$$

де C₀, C_p — концентрації розчинів цезію і стронцію до й після сорбції, мг/дм³; A₀, A_p — активності розчинів цезію і стронцію до й після сорбції, Бк/дм³; V — об'єм водної фази, дм³; m — наважка сорбенту, г.

Визначення параметрів сорбції ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr природними зразками та їхніми магнітними композитами

Вплив рН водного розчину. Досліджено вплив рН водного середовища на ефективність вилучення ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr (рис. 1) природними зразками (Бент-т, NaМ, Кл-т-ост) та їхніми композитами з магнітними властивостями (Fe₃O₄/Бент-т, Fe₃O₄/NaМ, Fe₃O₄/Кл-т-ост).

Як видно, у всьому діапазоні рН величини сорбції ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr для природних сорбентів зростають у ряду: Бент-т < NaМ < Кл-т-ост і Кл-т-ост < Бент-т < NaМ відповідно. Крім того, величини сорбції для зазначених радіонуклідів трохи вище на вихідних зразках, ніж на магнітних композитах. У досліджуваній області рН, як показано в [7], феринольні групи магнетиту мають низьку сорбційну здатність відносно

до вказаних радіонуклідів (ступінь очищення ¹³⁷Cs з водних розчинів ~8 %, а ⁹⁰Sr практично не сорбується на магнетиті). Тому зв'язування ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr композитами з магнітними властивостями на основі монтморилоніту та кліноптилоліту відбувається алюмосилкатною матрицею мінералів, на поверхні яких осаджений магнетит призводить до часткового блокування її сорбційних центрів. Це й обумовлює, мабуть, зниження величин сорбції ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr на композитах, що характерно для інших цеолітвмісних сорбентів з магнітними властивостями [14], при цьому магнетит, осаджений на поверхні вихідних мінералів, виступає тільки в ролі магнітоактивної складової.

На рис. 1 показано, що в процесі вилучення ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr як на природних зразках, так і на композитах з Fe₃O₄, досягаються максимальні значення ступеня очищення зазначених радіонуклідів у широкій об-

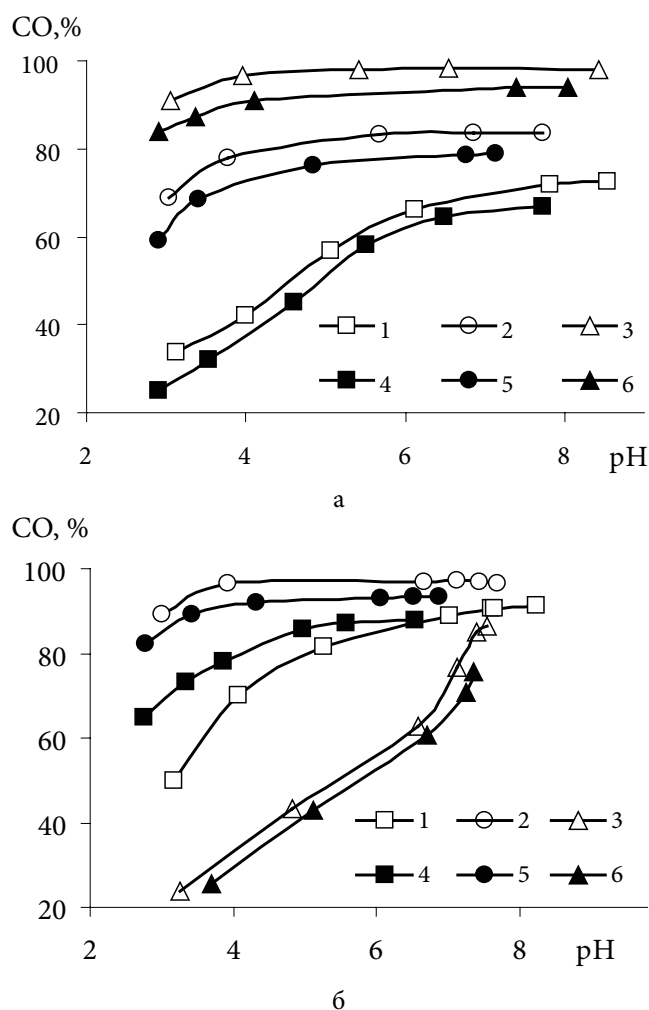


Рис. 1. Вплив рН на сорбцію ¹³⁷Cs (а) і ⁹⁰Sr (б) природними зразками та їхніми композитами: 1 — Бент-т; 2 — NaМ; 3 — Кл-т-ост; 4 — Fe₃O₄/Бент-т; 5 — Fe₃O₄/NaМ; 6 — Fe₃O₄/Кл-т-ост

ласті рН 3,7÷9. При рН > 8 зниження величин сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr не спостерігається. Практично повне вилучення ^{137}Cs (> 98 %) з водного розчину характерно для Кл-т-ост: уже при рН $\geq 3,1$ ступінь очищення досягає 91 %. Максимальний ступінь очищення від ^{90}Sr цеолітним сорбентом спостерігається в більш вузькому діапазоні рН 6,7÷7,2 і становить $\sim 85\%$, що нижче, ніж для ^{137}Cs . Сорбція останнього кліноптилолітом, на відміну від ^{90}Sr , є високоспецифічною за рахунок співрозмірності цеолітних каналів з іонами цезію, що й пояснює відмінність у ступені очищення зазначених радіонуклідів. Найбільш ефективними для видалення ^{90}Sr (>97 %) з водного розчину виявився NaM в області рН 3,7÷8,5, у той час як ^{137}Cs в цій області рН сорбується глинистим мінералом меншою мірою ($\sim 84\%$). Для Бент-т сорбція зазначених радіонуклідів у різному ступені залежить від рН. При рН ≥ 4 ефективність сорбції ^{90}Sr поступово зростає до рН 6,5÷8,5 ($\sim 90\%$) на відміну від ^{137}Cs , для якого максимальний ступінь очищення становить $\sim 72\%$.

Вплив часу контакту розчинів Cs^+ і Sr^{2+} з адсорбентами. Для визначення часу досягнення рівноваги в адсорбційних системах досліджено процес сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr вихідними мінералами та їхніми композитами залежно від тривалості контакту твердих і рідких фаз протягом 24 год. Установлено, що максимальна ефективність сорбції досягається через 20 хв (досягається сорбційна рівновага). Висока швидкість сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr додатково підтверджує високу ефективність сорбентів завдяки великій кількості доступних активних сорбційних центрів сорбентів.

Ізотерми сорбції Cs^+ і Sr^{2+} . Експериментально були отримані ізотерми сорбції Cs^+ і Sr^{2+} для природних зразків та їхніх композитів з магнетитом за тривалості сорбції протягом 20 хв (рис. 2). Видно, що хід кривих насичення Cs^+ і Sr^{2+} для досліджених сорбентів практично однаковий: в області низьких концентрацій іонів цезію та стронцію спостерігається поступовий підйом і за подальшого її збільшення відбувається насичення поверхні досліджених природних і магнітних сорбційних матеріалів.

Для оцінки та порівняння сорбційної здатності досліджених мінералів ізотерми оброблено відповідно до рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха (таблиця). Як видно з рис. 2, рівняння Ленгмюра задовільно описує отримані експериментальні дані для всіх досліджених зразків. Рівняння Фрейндліха задовільно описує сорбцію в області середніх концентрацій. Кореляційні коефіцієнти досить високі для всіх досліджених сорбентів і для обох рівнянь.

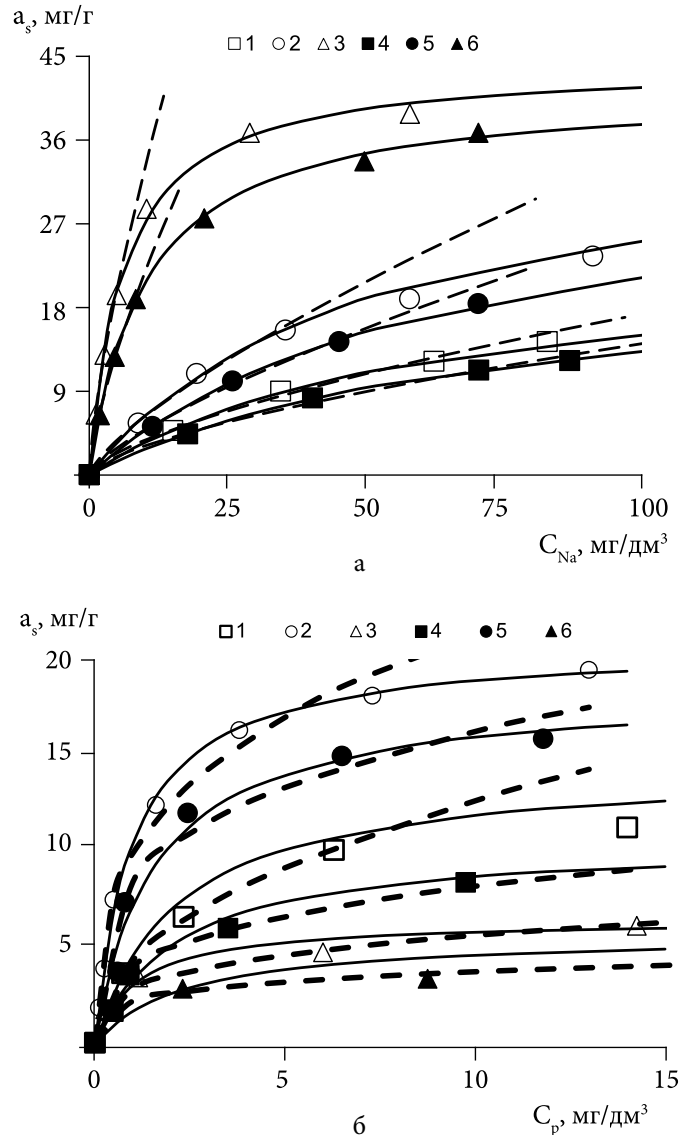


Рис. 2. Ізотерми сорбції Cs^+ (а) і Sr^{2+} (б) на природних зразках і магнітних композитах. Точки — експериментальні дані; пунктир — ізотерми, отримані за рівняннями Фрейндліха, суцільні лінії — за рівняннями Ленгмюра; рН = 7,0, $V_{\text{р-ну}} = 50 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб}} = 0,100 \text{ г}$. 1 — Бент-т; 2 — NaM; 3 — Кл-т-ост; 4 — $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Бент-т}$; 5 — $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NaM}$; 6 — $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Кл-т-ост}$

Вплив макрокатіонів, типових для природних вод. Відомо, що катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ (типові компоненти природних вод) значною мірою проявляють заважаючий вплив на вилучення токсичних іонів, особливо при адсорбції по іонообмінному механізму. Вивчено вплив Na^+ , K^+ і Ca^{2+} як конкуруючих катіонів на сорбцію ^{137}Cs та ^{90}Sr . Показано (рис. 3, а, б), що іони Na^+ і K^+ надають більший вплив на сорбцію ^{137}Cs , ніж ^{90}Sr . За концентрації Na^+ до 100 мг/дм^3 частка сорбованого ^{137}Cs дослідженими зразками вже знижується і стано-

виль 60–80 %, а для ^{90}Sr — практично не змінюється в присутності як Na^+ , так і K^+ (див. рис. 3). Причому калій як геохімічний аналог цезію (мають близькі радіуси гідратованих іонів: $r_{\text{Cs}} = 0,228$ нм і $r_{\text{K}} = 0,232$ нм) впливає на його сорбцію більшою мірою, ніж натрій.

На вилучення ^{90}Sr з водних середовищ істотно впливає Ca^{2+} , який є його геохімічним аналогом

($r_{\text{Sr}} \approx r_{\text{Ca}} \approx 0,42$ нм). Уже за концентрації Ca^{2+} 25 мг/дм³ спостерігається різке зниження величин сорбції ^{90}Sr на відміну від ^{137}Cs , сорбція якого пригнічується менше навіть за більш високих концентрацій макрокомпонента (див. рис. 3, г). Загалом вплив конкуруючих іонів на сорбцію як ^{137}Cs , так і ^{90}Sr дослідженими зразками можна розташувати в такий ряд: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$.

Коефіцієнти рівнянь сорбції Cs^+ і Sr^{2+} на природних зразках та їхніх композитах з магнетитом (рН = 7; $V_{\text{р-ну}} = 50$ см³; $m_{\text{сорб}} = 0,100$ г)

Сорбент	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	1/n	b	R ²	a _∞ , мг/г	k	R ²
Cs⁺						
Бент-т	0,668	2,018	0,99	23,6	0,069	0,996
NaM	0,745	3,175	0,99	37,1	0,083	0,981
Кл-т-ост	0,723	16,99	0,993	43,3	0,657	0,995
Fe ₃ O ₄ /Бент-т	0,657	1,707	0,987	22,8	0,055	0,996
Fe ₃ O ₄ /NaM	0,737	2,460	0,996	34,2	0,065	0,999
Fe ₃ O ₄ /Кл-т-ост	0,712	11,337	0,999	40,6	0,410	0,997
Sr²⁺						
Бент-т	0,467	4,325	0,998	14,5	0,463	0,987
NaM	0,335	9,931	0,97	20,8	1	0,999
Кл-т-ост	0,299	2,831	0,979	6,5	0,876	0,988
Fe ₃ O ₄ /Бент-т	0,315	3,972	0,995	10,6	0,435	0,996
Fe ₃ O ₄ /NaM	0,286	8,433	0,943	18,5	0,628	0,99
Fe ₃ O ₄ /Кл-т-ост	0,229	2,203	0,941	5,7	0,406	0,988

*R² — коефіцієнт лінійної кореляції

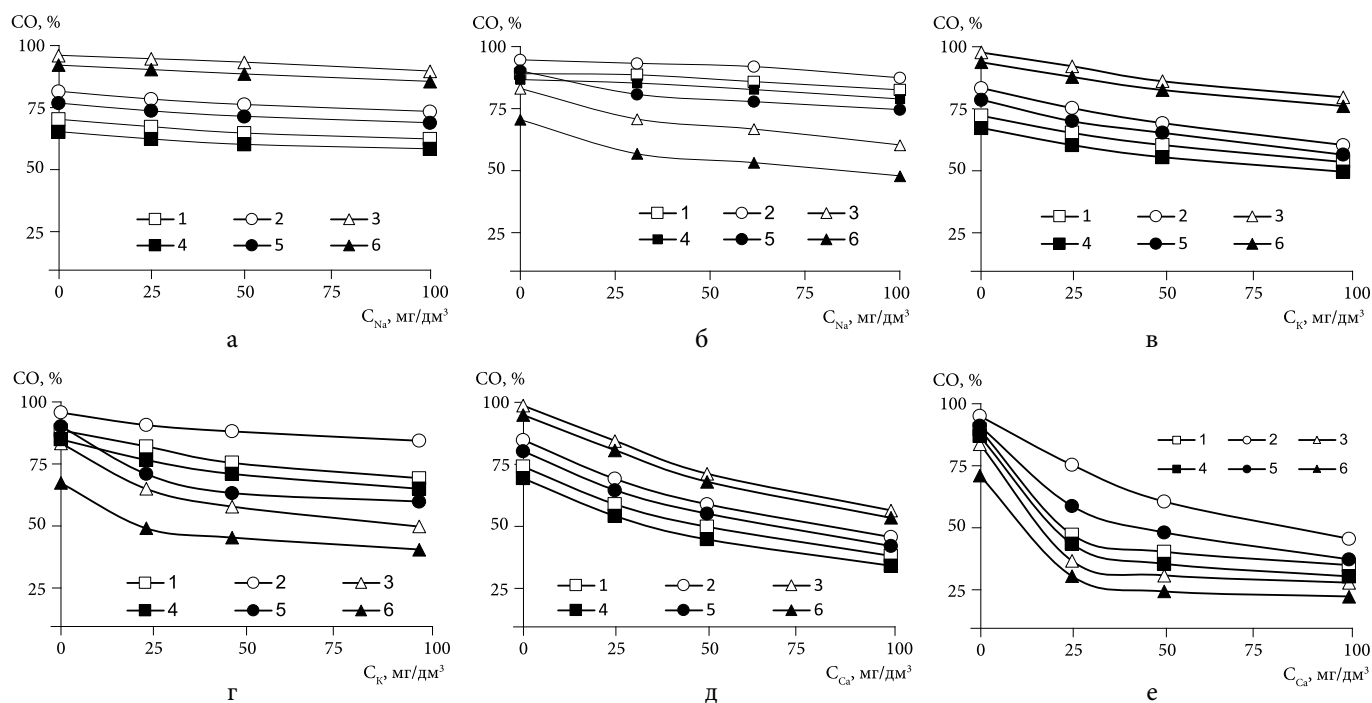


Рис. 3. Вплив Na^+ (а, б), K^+ (в, г) і Ca^{2+} (д, е) на сорбцію ^{137}Cs (а, в, д) і ^{90}Sr (б, г, е) зразками: 1 — Бент-т; 2 — NaM; 3 — Кл-т-ост; 4 — Fe₃O₄/Бент-т; 5 — Fe₃O₄/NaM; 6 — Fe₃O₄/Кл-т-ост; рН = 7

Висновок

Проведено оцінку ефективності використання сорбентів на основі бентоніту Огланлинського родовища та їхніх композитів з магнітними властивостями для вилучення радіонуклідів цезію та стронцію з водних середовищ, що містять радіонукліди ^{137}Cs та ^{90}Sr . Перевагою запропонованих композитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Бент-т}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NaM}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Кл-т-ост}$ у порівнянні з вихідними матеріалами є можливість високотехнологічного відокремлення їх від водного розчину методом магнітної сепарації практично без зниження ефективності очищення води від радіонуклідів, а також значно підвищити безпеку для робочого персоналу під час дезактивації вод, знизити вартість очищення й запобігти вторинному забрудненню об'єктів довкілля.

Для вилучення зазначених радіонуклідів із природних вод і рідких радіоактивних відходів з високим солевмістом й особливо іонів Ca^{2+} природні сорбенти та композити з магнітними властивостями, що отримані на їхній основі, як і всі катіонообмінники, як правило, не досить ефективні. Однак, враховуючи те, що композит на основі бентоніту Огланлинського родовища — це дешевий і доступний сорбент, дезактивацію можна досить ефективно проводити в кілька стадій, що визначається емпірично залежно від фізико-хімічних показників радіоактивно забрудненої води. А також як альтернативний варіант можливе застосування одноразового очищення з підвищеними дозами бентонітової породи з магнітними властивостями до необхідних нормативних рівнів, що є перспективним рішенням під час поводження з великими об'ємами рідких радіоактивних відходів.

Список використаної літератури

1. Якименко А. Н. Оценка качества воды Киевского водохранилища по показателям радиационной безопасности / А. Н. Якименко // Химия и технология воды. — 2013. — Т. 35, № 4. — С. 341–348.
2. Корнилович Б. Ю. Очистка вод от Cs-137 и Sr-90 с использованием природных и механоактивированных слоистых и слоисто-ленточных силикатов / Б. Ю. Корнилович, А. А. Косоруков, Г. Н. Пшинко // Химия и технология воды. — 1991. — Т. 13, № 11. — С. 1025–1029.
3. Корнилович Б. Ю. Очистка вод от Cs-137 и Sr-90 с использованием природных и механоактивированных карбонатсодержащих материалов / Б. Ю. Корнилович, Л. Н. Спасенова, А. А. Косоруков // Химия и технология воды. — 1992. — Т. 14, № 1. — С. 48–52.
4. Staunton S. Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ion strength, concentration of Cs, K and fulvic acid / S. Staunton, M. Roubaud // Clays and clay minerals. — 1997. — Vol. 45, No. 2. — P. 251–260.
5. Removal of cesium and strontium from aqueous solution by natural bentonite: effect of pH, temperature and bentonite treatment / O. A. Aldayel, N. M. Alandis, W. K. Mekhemer, et al. // J. Eenv. Sci. Eng. — 2010. — Vol. 4, No. 4. — P. 1–10.
6. Extraction of U(VI) from Aqueous Media with Layered Zn, Al and Mg, Al Double Hydroxides Intercalated with Citrate Ions and with Their Magnetic Nanocomposites / L. N. Puzyrnaya, G. N. Pshinko, B. P. Yatsik, et al. // Radiochemistry. — 2020. — Vol. 62, No. 2. — P. 50–61.
7. Removal of Cesium and Strontium Radionuclides from Aqueous Media by Sorption onto Magnetic Potassium Zinc Hexacyanoferrate(II) / G. N. Pshinko, L. N. Puzyrnaya, V. S. Shunkov, et al. // Radiochemistry. — 2016. — Vol. 58, No. 5. — P. 491–497.
8. Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core-shell magnetic composites for highly efficient sorption of uranium (VI) / L. Tan, X. Zhang, Q. Liu, et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2015. — Vol. 469. — P. 279–286.
9. Removal of cesium from low-level radioactive wastewaters using magnetic potassium titanium hexacyanoferrate / H. Zhang, X. Zhao, J. Wei, et al. // Chemical Engineering Journal. — Vol. 275. — 2015. — P. 262–270.
10. Synthesis and characterization of ultrasound assisted “graphene oxide-magnetite” hybrid, and investigation of its adsorption properties for Sr(II) and Co(II) ions / A. Tayebi, M. Outokesh, Sh. Moradi, et al. // Applied Surface Science. — 2015. — Vol. 353. — P. 350–362.
11. Ambashta R. D. Water purification using magnetic assistance: A review / R. D. Ambashta, M. Sillanpää // Journal of Hazardous Materials. — 2010. — Vol. 180, No. 1–3. — P. 38–49.
12. Nanostructured Magnetic Sorbents for Selective Recovery of Uranium (VI) from Aqueous Solutions / E. K. Papynov, I. A. Tkachenko, V. Yu. Maiorov, et al. // Radiochemistry. — 2019. — Vol. 61, No. 1. — P. 28–36.
13. Бентонитовая порода Огланлинского месторождения (Туркмения) и композиты с магнитными свойствами на его основе — сорбенты для ^{90}Sr / С. А. Кобець, А. А. Косоруков, В. Я. Демченко и др. // Химия и технология воды. — 2020. — Т. 42, № 4. — С. 1–12.

14. Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies / H. Faghian, M. Moayed, A. Firooz, et al. // *Comptes Rendus Chimie*. — 2014. — Vol. 17, No. 2. — P. 108–117.

S. O. Kobets

V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry,
NAS of Ukraine, 42, Acad. Vernadsky Blvd, Kyiv, 03142, Ukraine

Montmorillonite of the Ohlanlynske Deposit and Magnetic Composites Based on It — Sorbents for Water Purification from ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr

A comparative study on the extraction of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from aqueous media using magnetic composites obtained on the basis of bentonite from the Ohlanlynske deposit and magnetite was carried out. It is shown that magnetic composites based on a natural mineral — bentonite rock, isolated montmorillonite in the Na-form, impurities — clinoptilolite and cristobalite, as well as natural minerals without magnetite, efficiently sorb ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr in a wide pH range (3.7–9). Despite the fact that magnetite in the composition of composites practically does not affect the efficiency of purification of aqueous media, but acts as only a magnetoactive component, composites are quite promising sorbents for purifying of large volumes of radioactively contaminated waters due to the possibility of removing water purification sludge using an external magnetic field. It has been established that the highest sorption properties are possessed by magnetic sorbents obtained on the basis of clinoptilolite — for ¹³⁷Cs, and the Na-form of montmorillonite — for ⁹⁰Sr. The values of their limiting adsorption by the indicated composites, calculated using the Langmuir equation, are 43.3 and 40.6 mg/g, respectively. It is shown that among the macrocomponents (Na⁺, K⁺, Ca²⁺), Ca²⁺ ions have the greatest influence on the efficiency of purification of natural waters and liquid radioactive waste containing ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr radionuclides.

Keywords: radionuclides ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr, water purification, sorption, natural minerals, composites, magnetite.

References

1. Yakimenko A. N. (2013). [Assessment of the water quality of the Kyiv reservoir according to radiation safety indi-

cators]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [J. Water Chem. and Technol.], vol. 35, no. 4, pp. 341–348. (in Russ.)

2. Kornilovich B. Yu., Kosorukov A. A., Pshinko G. N. (1991). [Water purification from Cs-137 and Sr-90 using natural and mechanically activated layered and layered band silicates]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [J. Water Chem. and Technol.], vol. 13, no. 11, pp. 1025–1029. (in Russ.)
3. Kornilovich B. Yu., Spasenova L. N., Kosorukov A. A. (1992). [Water purification from Cs-137 and Sr-90 using natural and mechanically activated carbonate-containing materials]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [J. Water Chem. and Technol.], vol. 14, no. 1, pp.48–52. (in Russ.)
4. Staunton S., Roubaud M. (1997). Adsorption of ¹³⁷Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ion strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays and Clay Minerals*, vol. 45, no 2, pp. 251–260.
5. Aldayel O. A., Alandis N. M., Mekhemer W. K., Hefne J. A., Alenazi S. S. (2010). Removal of cesium and strontium from aqueous solution by natural bentonite: effect of pH, temperature and bentonite treatment. *J. Eenv. Sci. Eng.*, vol. 4, no 4. — P. 1–10.
6. Puzyrnaya L. N., Pshinko G. N., Yatsik B. P., Zub V. Ya., Kosorukov A. A. (2020). Extraction of U(VI) from Aqueous media with layered Zn, Al and Mg, Al double hydroxides intercalated with citrate ions and with their magnetic nanocomposites. *Radiochemistry*, vol. 62, no. 2, pp. 50–61.
7. Pshinko G. N., Puzyrnaya L. N., Shunkov V. S., Kosorukov A. A., Demchenko V. Ya. (2016). Removal of cesium and strontium radionuclides from aqueous media by sorption onto magnetic potassium zinc hexacyanoferrate(II). *Radiochemistry*, vol. 58, no. 5, pp. 491–497.
8. Tan L., Zhang X., Liu Q., Jing X., Liu J., Song D. (2015). Synthesis of Fe₃O₄/TiO₂ core — shell magnetic composites for highly efficient sorption of uranium (VI). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 469, pp. 279–286.
9. Zhang H., Zhao X., Wei J., Li F. (2015). Removal of cesium from low-level radioactive wastewaters using magnetic potassium titanium hexacyanoferrate. *Chemical Engineering Journal*, vol. 275, pp. 262–270.
10. Tayebi A., Outokesh M., Moradi Sh., Doram A. (2015). Synthesis and characterization of ultrasound assisted «graphene oxide–magnetite» hybrid, and investigation of its adsorption properties for Sr(II) and Co(II) ions. *Applied Surface Science*, vol. 353, pp. 350–362.
11. Ambashta R. D., Sillanpää M. (2010). Water purification using magnetic assistance: A review. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 180, no. 1–3, pp. 38–49.

12. Papynov E. K., Tkachenko I. A., Maiorov V. Yu., Pechnikov V. S., Fedorets A. N., Portnyagin A. S. (2019). Nanostructured Magnetic Sorbents for Selective Recovery of Uranium (VI) from Aqueous Solutions. *Radiochemistry*, vol. 61, no. 1, pp. 28–36.
13. Kobets S. A., Kosorukov A. A., Demchenko V. Ya., Pshinko G. N. (2020). [Bentonitovaya poroda Oglanlynskogo mestorozhdeniya (Turkmeniya) i kompozity s magnitnymi svoystvami na ego osnove — sorbenty dlya ^{90}Sr] *Khimiya i tekhnologiya vody* [J. Water Chem. and Technol.], vol. 42, no. 4, pp. 1–12. (in Russ.)
14. Faghihian H., Moayed M., Firooz A., Iravani M. (2014). Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Comptes Rendus Chimie*, vol. 17, no. 2, pp. 108–117.

Надійшла 09.12.2020

Received 09.12.2020