

УДК 66.081:546.3642:661.365.5:546.821

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ Cs^+ И Sr^{2+} ФОСФАТАМИ ТИТАНА(IV) ИЗ РАСТВОРОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ КУБОВЫЕ ОСТАТКИ АЭС

© 2023 г. Р. И. Корнейков¹, *, Е. Л. Тихомирова¹, С. В. Аксенова¹, А. М. Петров¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: r.korneikov@ksc.ru

Поступила в редакцию 19.05.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

На модельном растворе показана возможность применения сорбентов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) для извлечения катионов Cs^+ и Sr^{2+} из многокомпонентных высокосолевых кубовых остатков. Экспериментально определены оптимальные условия применения ионитов ($\text{Ж} : \text{Т} = 50$, $t = 25^\circ\text{C}$). Установлено, что Cs^+ эффективно извлекается при pH 2, Sr^{2+} — при pH 8. Показано, что модифицированный цирконием сорбент проявляет большее сродство к катионам металлов. Особенно модифицированный сорбент селективен к цезию в кислой области pH вследствие большей подвижности протонов гидрофосфатных групп по сравнению с немодифицированным составом сорбента.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, радионуклиды цезия и стронция, сорбенты, оксогидроксофосфаты титана(IV), кубовые остатки

DOI: 10.31857/S0002337X23010116, EDN: OTIYEX

ВВЕДЕНИЕ

В процессе работы энергетических реакторов атомных электростанций образуются многокомпонентные жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) [1, 2], которые должны незамедлительно перерабатываться. Наибольшую сложность при обращении с ЖРО представляют кубовые остатки (КО), общее солесодержание которых может достигать нескольких сотен грамм на литр. Преимущественно это — нитраты натрия и калия, в меньшей степени — хлоридные и сульфатные соли этих щелочных металлов [1]. Основной вклад в общую удельную активность такого типа ЖРО вносят такие радионуклиды, как $^{134,137}\text{Cs}$ и ^{90}Sr , периоды полураспада которых составляют (лет): 2.06, 30, 29.1 соответственно [1–3]. Для очистки высокосолевых многокомпонентных ЖРО от радионуклидов $^{134,137}\text{Cs}$ и ^{90}Sr интерес представляют ионообменные подходы [4]. В настоящее время для извлечения данных радионуклидов предложены ионообменные материалы на основе ферроцианидов переходных металлов, избирательные лишь к цезию, и на основе диоксида марганца, избирательного лишь к стронцию [5], которые не способны обеспечивать надежную иммобилизацию радионуклидов при хранении. Для решения данной технологической задачи могут представлять интерес иониты на основе фосфатных соединений титана(IV) раз-

личного состава [6–8], в частности, аморфные гидратированные оксогидроксофосфаты титана(IV), обладающие высокими сорбционными характеристиками и обеспечивающие надежную иммобилизацию радионуклидов при длительном хранении [9, 10]. Однако исследования возможности применения данных ионообменных материалов в таких высокосолевых растворах не проводились.

Цель работы заключалась в апробации ионитов на основе оксогидрофосфатов титана(IV) для извлечения катионов цезия и стронция из растворов, моделирующих составы растворов КО, а также оптимизация условий их эффективного применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами было установлено, что введение в состав матрицы допантов, отличающихся от Ti(IV) по кислотно-основным свойствам, в частности Zr(IV) , приводит к поляризации функциональных гидроксофосфатных групп, что значительно увеличивает подвижность ионов водорода.

Ионообменные материалы, немодифицированные и модифицированные Zr(IV) , получали постадийно согласно разработанной методике [10]. На первой стадии получали прекурсор — гидратированные оксогидроксид Ti(IV) и смешанный оксо-

Таблица 1. Состав и физические параметры синтезированных образцов

Состав, %				Формула	$S_{уд}$, м ² /г	PSD, мкм
ZrO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O			
—	34.01	30.25	35.74	TiOHPO ₄ ·4.16H ₂ O	13.89	7–20
5.90	38.50	34.30	21.80	Zr _{0.1} (TiO)(OH) _{0.4} (HPO ₄)·1.76H ₂ O	9.15	12–35

гидроксид Ti(IV) и Zr(IV) — осаждением из Ti-содержащего и Zr–Ti-содержащего реагентов, отделением и отмывкой от маточного раствора. На второй стадии осуществляли замещение OH[–]-групп на функциональные HPO₄^{2–}-группы обработкой ортофосфорной кислотой, отделением и сушкой при комнатной температуре. Содержание титана анализировали атомно-абсорбционным и фотоколориметрическим (с пероксидом водорода) методами, циркония — объемным методом с использованием Трилона Б и индикатора ксиленоловый оранжевый, фосфора — фотоколориметрически с молибдатом аммония (фотоэлектроколориметр Leki-1107). Содержание воды и гидрофосфатных групп определяли, сопоставляя результаты химического, дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов. Для ДТА использовали низкочастотный термографический регистратор НТР-70 с программным нагревательным устройством ПРТ-1000М, эталоном служил прокаленный Al₂O₃. ТГА проводили с помощью тензорных весов ВТ-1000. Температуру измеряли платина–платинородиевыми термодарами в комплекте с потенциометром ПП-63. Скорость нагрева составляла 10°С/мин. Удельную поверхность сорбентов ($S_{уд}$) определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 фирмы Micrometritics. Распределение по размерам частиц (PSD) находили методом лазерной дифракции на анализаторе SALD-201 фирмы Shimadzu. Содержание Cs⁺ и Sr²⁺ в растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ELAN 9000 DRC-e фирмы Perkin Elmer. Погрешность измерений не превышала 4%. Ионный обмен протонов HPO₄^{2–}-групп образцов на катионы металлов проводили в статическом режиме при различных условиях: отношениях жидкой и твердой фаз (Ж : Т), равновесных значениях pH и температуре. Для поддержания выбранной рабочей температуры использовали термостат LOIP LB-140. Для изменения равновесных значений pH вводили концентрированные растворы гидроксида натрия и азотной кислоты. Контроль значений pH осуществляли pH-метром “Анион 7000”. Индикаторным электродом служил селективный по отношению к протонам электрод марки ЭСЛ-63-07, вспомогательным — хлорсеребряный электрод Ag/AgCl марки

ЭВЛ-1МЗ. После осуществления сорбционного процесса жидкую и твердую фазы отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера через фильтр “синяя лента” при помощи вакуумного насоса НИРА НВМ 13. Степень извлечения катионов металлов из растворов (R , %) рассчитывали согласно уравнению $R = (V_x/V_{исх}) \times 100\%$, где V_x — количество извлеченного сорбентом катиона металла, $V_{исх}$ — исходное количество катиона металла в аликвоте. Коэффициенты распределения (K_d , мл/г) рассчитывали по уравнению $K_d = A\alpha/(100 - A)$, где A — процентное содержание сорбированного катиона металла, α — отношение объема жидкой фазы к массе сорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе определен химический состав синтезированных материалов в виде оксидных составляющих. Сопоставлением результатов химического анализа, а также ДТА и ТГА рассчитаны формулы сорбентов (табл. 1). Перед проведением исследований сорбенты измельчали и ситовым анализом отделяли рабочую фракцию менее 0.04 мм, после чего определяли их поверхностные свойства (табл. 1).

Полученные значения физических параметров могут способствовать высокой скорости массопереноса при ионообменном процессе вследствие доступности функциональных групп для катионов металлов. Катионы Zr(IV) в модифицированном образце усиливают процессы оляции и оксоляции оксигидрокомплексов титана(IV) при синтезе, в результате чего происходит частичное укрупнение частиц и уменьшение удельной поверхности конечного продукта [10] (табл. 1).

Исследования по определению оптимальных условий эффективного применения фосфатотитановых сорбентов по извлечению из раствора катионов Cs⁺ и Sr²⁺ проводили на образце состава TiOHPO₄·4.16H₂O. Извлечение осуществляли из высокосолевого многокомпонентного раствора, моделирующего технологические КО, образующиеся при эксплуатации водо-водяных энергетических реакторов, состава (г/л): Na⁺ — 55.8; K⁺ — 5, NO₃[–] — 150; Cl[–] — 7, SO₄^{2–} — 6.4, B₄O₇^{2–} — 25.1, Cs⁺ — 2.42×10^{-3} , Sr²⁺ — 21.2×10^{-3} (общее солесодержание 269.3, pH 7) [1].

Таблица 2. Извлечение катионов Cs^+ и Sr^{2+} из раствора сорбентом состава $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4.16\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от Ж : Т при рН 5 и $t = 25^\circ\text{C}$

Ж : Т	Остаточное содержание, мг/л		R, %	
	Cs^+	Sr^{2+}	Cs^+	Sr^{2+}
50	0.92	8.90	62	58
100	1.31	10.62	46	50
150	1.62	12.51	33	41

Таблица 3. Извлечение катионов Cs^+ и Sr^{2+} из раствора сорбентом состава $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4.16\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от равновесного значения рН (Ж : Т = 50, $t = 25^\circ\text{C}$)

рН	Остаточное содержание, мг/л		R, %		K_d , мл/г	
	Cs^+	Sr^{2+}	Cs^+	Sr^{2+}	Cs^+	Sr^{2+}
2	0.44	20.83	82	—	225	—
3	0.58	15.84	76	25	159	17
5	0.92	8.90	62	58	82	69
7	1.36	1.74	44	92	39	559
8	1.65	1.06	32	95	23	950

В работе оценено влияние расхода сорбента (Ж : Т) на извлечение из раствора Cs^+ и Sr^{2+} (табл. 2). При введении в раствор сорбента происходит понижение рН с 7 до равновесного значения, равного 5, вследствие замещения протонов HPO_4^{2-} -групп на катионы металлов.

Установлено, что увеличение Ж : Т приводит к существенному снижению R катионов металлов при данном значении рН. Это, вероятно, связано с уменьшением содержания функциональных групп в единице объема образованной суспензии. Наиболее оптимальным соотношением фаз является Ж : Т = 50, при котором происходит максимальное извлечение катионов Cs^+ и Sr^{2+} (табл. 2).

В работе проведены исследования по извлечению Cs^+ и Sr^{2+} в зависимости от равновесных значений рН процесса сорбции. Для этого сначала в модельный раствор добавляли необходимое количество кислоты или щелочи. Затем вводили сорбент при постоянных Ж : Т, t и осуществляли перемешивание в течение 1 ч (табл. 3).

Найдено, что при рН 2 извлекаются катионы Cs^+ (свыше 80%), а катионы Sr^{2+} не сорбируются. В данной области рН высока конкуренция ионов водорода при ионообменном процессе по отношению к катионам металлов, которая в значительной степени подавляет сорбцию катионов с большим эффективным радиусом — Sr^{2+} [9]. По мере увеличения равновесного значения рН извлечение Cs^+ снижается, а извлечение Sr^{2+} — возрастает и достигает максимального значения при рН 8, о чем свидетельствуют значения R и K_d

(табл. 3). По-видимому, это связано со снижением конкуренции со стороны ионов водорода в отношении Sr^{2+} , а также с усилением подвижности протонов HPO_4^{2-} -групп сорбента. В результате избирательность сорбции в отношении катионов цезия со значительно меньшим эффективным радиусом по сравнению с радиусами других катионов металлов [11] существенно снижается. При этом повышается извлечение катионов металлов с большими эффективными радиусами, что согласуется с ранее полученными данными [11]. Кроме того, происходит гидролитическая деструкция образца с формированием $\text{TiO}(\text{OH})_2$, который способен сорбировать катионы стронция с образованием титанатов [12, 13].

В работе исследовали влияние температуры на извлечение Cs^+ и Sr^{2+} из раствора при оптимальных условиях (Ж : Т, рН). Для этого раствор нагревали до необходимой температуры, проводили корректировку значений рН, затем помещали в раствор сорбент, после чего репульпировали в течение 1 ч (табл. 4). Найдено, что повышение температуры сорбционного извлечения с 25 до 60°C практически не влияет на R Cs^+ и Sr^{2+} , значения K_d увеличиваются менее чем в два раза. Возможно, это связано с несущественным изменением эффективного радиуса катионов металлов вследствие их дегидратации в таких сложных многокомпонентных системах.

При экспериментально найденных оптимальных условиях применения фосфатотитановых ионитов (на примере $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4.16\text{H}_2\text{O}$) для модифицированного состава сорбента проведена

Таблица 4. Извлечение катионов металлов образцом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4.16\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры (Ж : Т = 50, pH 2 для цезия и 8 для стронция)

$t, ^\circ\text{C}$	Остаточное содержание, мг/л		$R, \%$		$K_d, \text{мл/г}$	
	Cs^+	Sr^{2+}	Cs^+	Sr^{2+}	Cs^+	Sr^{2+}
25	0.44	1.06	82	95	225	950
45	0.34	0.89	86	95.8	306	1141
60	0.26	0.79	89	96.3	415	1292

сорбция Cs^+ и Sr^{2+} из модельного раствора. Процесс осуществляли при температуре 25°C , Ж : Т = 50, равновесном pH для Cs^+ – 2, для Sr^{2+} – 8 и репульпировании в течение 1 ч. Остаточное содержание в растворе Cs^+ – 0.18 мг/л, $R = 93\%$, $K_d = 622 \text{ мл/г}$; Sr^{2+} – 0.79 мг/л, $R = 96\%$, $K_d = 1292 \text{ мл/г}$. Вслед-

ствие большей подвижности протонов HPO_4^{2-} -групп модифицированного сорбента при pH 2 эффективнее сорбируется Cs^+ : R увеличивается на 10%, K_d – более чем в 2.5 раза. При равновесном значении pH 8 Sr^{2+} сорбируется практически так же, как и в случае немодифицированного состава ионита. Модифицированные образцы гидролитически более устойчивы [10], поэтому вклад в извлечение Sr^{2+} $\text{TiO}(\text{OH})_2$ минимален, в отличие от образца, не модифицированного катионами циркония.

В работе исследовано извлечение катионов металлов для обоих составов сорбентов при оптимальных условиях во времени (рис. 1 и 2). Для этого проводили корректировку pH модельного раствора, вводили сорбент и через каждые 10 мин отбирали аликвоту для определения остаточного содержания катионов металлов в растворе после отделения сорбента. При необходимости pH снова корректировали. Найдено, что в течение 30 мин ионообменного процесса основная часть обоих катионов металлов сорбируется всеми составами образцов. В кислой области модифицированный сорбент интенсивнее извлекает цезий из-за большей подвижности протонов функциональных групп, а в щелочной области характер кривых извлечения катионов стронция схож для обоих составов сорбентов. Показано, что при осуществлении ионообменного процесса в течение ~40 мин наступает полное химическое равновесие.

Таким образом, в работе проведена апробация фосфатотитановых сорбентов и показана возможность их применения для извлечения катионов цезия и стронция из сложных по химическому составу растворов, моделирующих составы КО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены свойства сорбционных материалов на основе оксигидроксофосфатов титана(IV) по извлечению катионов цезия и стронция из многокомпонентных высокосолевых растворов, моделирующих составы КО, образующихся на атомных электростанциях при эксплуатации ядерных энергетических реакторов. Определены оптимальные условия применения сорбционных

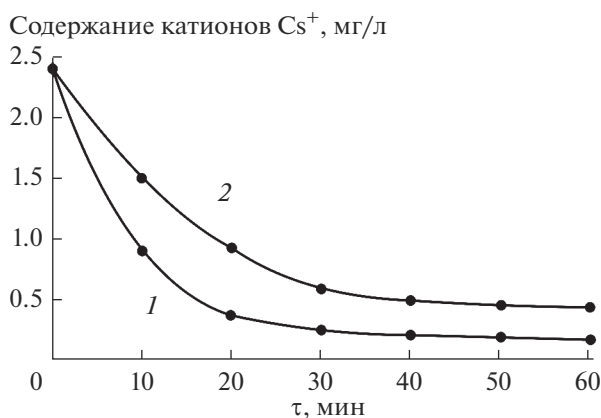


Рис. 1. Извлечение во времени катионов цезия из раствора сорбентами разного состава: 1 – $\text{Zr}_{0.1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0.4}(\text{HPO}_4) \cdot 1.76\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4.16\text{H}_2\text{O}$ при Ж : Т = 50, pH 2, $t = 25^\circ\text{C}$.

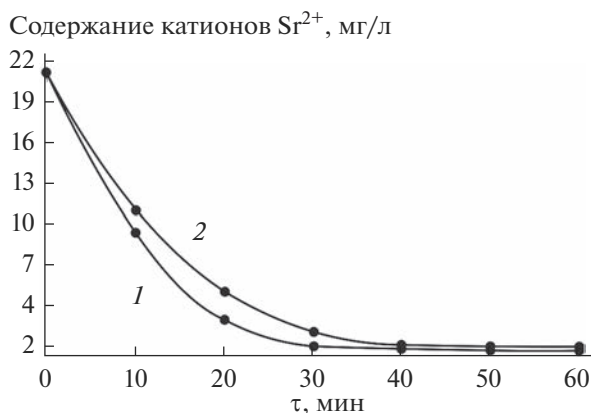


Рис. 2. Извлечение во времени катионов стронция из раствора сорбентами разного состава: 1 – $\text{Zr}_{0.1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0.4}(\text{HPO}_4) \cdot 1.76\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4.16\text{H}_2\text{O}$ при Ж : Т = 50, pH 8, $t = 25^\circ\text{C}$.

материалов в таких растворах: отношение жидкой и твердой фаз, pH и температура. Экспериментально найдено, что катионы цезия хорошо извлекаются в кислой области при pH 2, Ж : Т = 50 и 25°C; катионы стронция — при pH 8 и таких же отношениях фаз и температуре. Модифицированный цирконием образец эффективнее извлекает катионы цезия и несколько лучше катионы стронция по сравнению с немодифицированным сорбентом. Гранулометрический состав образцов обеспечивает высокую скорость процесса ионного замещения протонов HPO_4^{2-} -групп на катионы металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
2. Abdel-Karima A.M., Zaki A.A., Elwana W. et al. Experimental and Modeling Investigations of Cesium and Strontium Adsorption onto Clay of Radioactive Waste Disposal // Appl. Clay Sci. 2016. № 132–133. P. 391–401. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.005>
3. Mansy M.S., Hassana R.S., Selima Y.T. et al. Evaluation of Synthetic Aluminum Silicate modified by Magnesia for the Removal of ^{137}Cs , ^{60}Co and $^{152+154}\text{Eu}$ from Low-Level Radioactive Waste // Appl. Radiat. Isot. 2017. № 130. P. 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.09.042>
4. Ярославцев А.Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах // Успехи химии. 1997. Т.66. № 7. С. 641–660.
5. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А. Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии // Матер. II Всерос. науч. конф. с междунар. участием “Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов”. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2015. С. 418–421.
6. Elghniji K., Saad M.E.K., Araissi M., Elaloui E., Mous-saoui Y. Chemical Modification of TiO_2 by $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ Anions Using the Sol-Gel Route with Controlled Precipitation and Hydrolysis: Enhancing Thermal Stability // Mater. Sci.—Pol. 2014. V. 32. № 4. P. 617–625. <https://doi.org/10.2478/s13536-014-0237-6>
7. Ortiz-Oliveros H.B., Flores-Espinosa R.M., Ordonez-Regil E., Fernandez-Valverde S.M. Synthesis of $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and Sorption of Eu (III) // Chem. Eng. J. 2014. V. 236. P. 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.103>
8. Garcia-Glez J., Trobajo C., Khainakov S.A., Amghouz Z. α -Titanium Phosphate Intercalated with Propylamine: an Alternative Pathway for Efficient Europium(III) Uptake into Layered Tetravalent Metal Phosphates // Arab. J. Chem. 2017. № 10. P. 885–894. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2016.07.013>
9. Trublet M., Maslova M.V., Rusanova D., Antzutkin O.N. Mild Syntheses and Surface Characterization of Amorphous $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ion-Exchanger // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 183. P. 467–475. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.09.002>
10. Иваненко В.И., Локишин Э.П., Аксенова С.В., Корнейков Р.И., Калинин В.Т. Термодинамика гетерогенного катионного замещения на гидрофосфате титанила // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 4. С. 557–563.
11. Корнейков Р.И., Иваненко В.И. Извлечение катионов цезия и стронция из растворов ионитами на основе фосфатов титана(IV) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 5. С. 528–532. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20050085>
12. Корнейков Р.И. Синтез и свойства сорбционных материалов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV): Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2009. 23 с.
13. Иваненко В.И., Якубович Е.Н., Владимирова С.В., Локишин Э.П. Синтез порошков твердых растворов титанатов и цирконатов бария, стронция и свинца // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 9. С. 995–1002. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15090092>