

УДК 66.081:546.36'42:661.365.5:546.821

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ТИТАНА(IV)

© 2020 г. Р. И. Корнейков<sup>1</sup>, \*, В. И. Иваненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманской обл., 184209 Россия

\*e-mail: korneikov@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 08.04.2019 г.

После доработки 22.10.2019 г.

Принята к публикации 20.11.2019 г.

Показана возможность эффективного применения сорбционных материалов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) при извлечении радионуклидов цезия и стронция из жидких радиоактивных отходов, близких по химическому составу к морской воде. Определены оптимальные условия совместного извлечения катионов цезия и стронция (значение pH, отношение жидкой и твердой фаз, температура). Двойной фосфат титана(IV) и сорбированного компонента, формирующийся после термической обработки отработанного сорбента, обеспечивает надежную иммобилизацию радионуклидов.

**Ключевые слова:** радионуклиды, цезий, стронций, сорбенты, гидрофосфат оксотитана(IV)

**DOI:** 10.31857/S0002337X20050085

### ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации атомных энергетических установок гражданских и военных судов образуются высокосолевыми жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), близкие по химическому составу к морской воде с общим содержанием до 30 г/л [1]. Основной вклад в активность ЖРО вносят радионуклиды <sup>134</sup>, <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr [1–4]. Для дезактивации таких растворов перспективны сорбционные методы [5, 6]. Сорбенты должны обладать высокими ионообменными характеристиками и обеспечивать надежную иммобилизацию сорбированных компонентов. Используемые для дезактивации ЖРО иониты на основе феррицианидов переходных металлов и иониты на основе диоксида марганца(III, IV) не способны к коллективному извлечению <sup>134</sup>, <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr, поскольку избирательны только к радионуклидам цезия и стронция соответственно [7]. Более того, эти иониты не обеспечивают надежную иммобилизацию радиоактивного материала при хранении, что может способствовать возникновению чрезвычайных ситуаций. Таким образом, используемые в технологических процессах сорбенты не в полной мере отвечают предъявляемым к ним требованиям, что делает актуальным поиск новых высокоэффективных ионообменных материалов.

Среди ионообменников интерес представляют неорганические материалы на основе соедине-

ний титана(IV) [8–12], и прежде всего гидрофосфаты оксотитана(IV) с молярным соотношением  $P : Ti(IV) \leq 1$ , которые способны извлекать радионуклиды из высокосолевыми растворами, обеспечивать компактность, надежную иммобилизацию и безопасность при длительном хранении. Однако условия эффективного применения этих ионитов изучены недостаточно. Целью данной работы является поиск условий эффективного сорбционного извлечения микроколичеств катионов цезия и стронция из высокосолевыми растворами ионообменными матрицами на основе фосфатов титана(IV).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сорбентов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) осуществляли в соответствии с разработанной авторами методикой [13] из титаносодержащих сернокислотных растворов (титановый прекурсор) непосредственным осаждением гидратированной фосфатотитановой матрицы ортофосфорной кислотой. Дальнейшая отмывка осадка водой от маточного электролита и сушка приводили к получению целевого продукта (рис. 1).

Содержание фосфора в синтезированных сорбентах анализировали фотокolorиметрически с молибдатом аммония (фотоэлектроcolorиметр

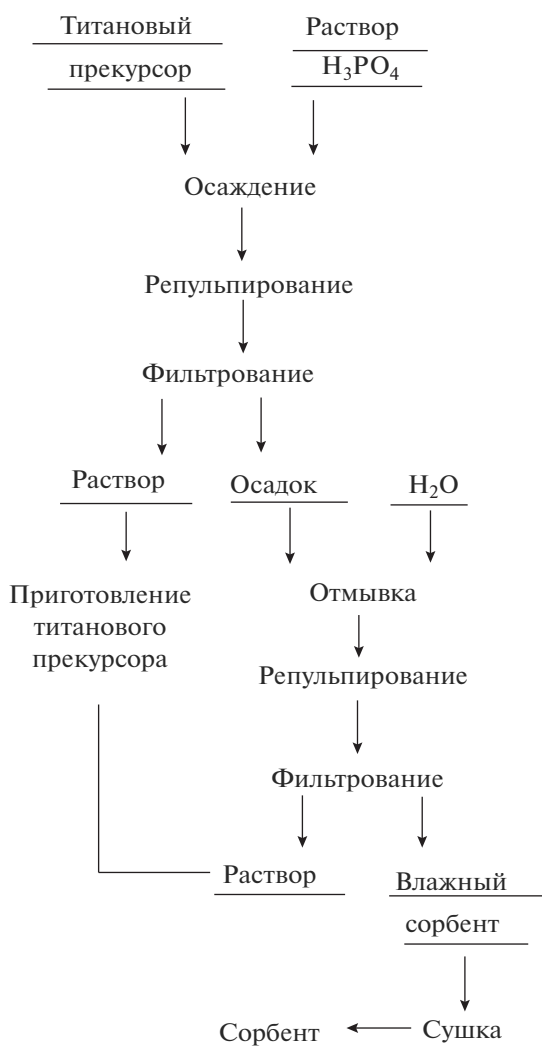
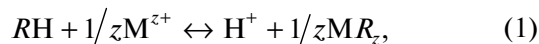


Рис. 1. Принципиальная схема получения гидратированного гидрофосфата оксититана(IV) осажждением ортофосфорной кислоты из титанового прекурсора.

Leki-1107), содержание титана определяли атомно-абсорбционным и фотоколориметрическим (с пероксидом водорода) методами. Содержание воды, гидроксо- и гидрофосфатных групп устанавливали сопоставлением результатов химического, дифференциального термического и термогравиметрического анализов. Удельную поверхность воздушно-сухого исходного сорбента, средний диаметр и объем пор определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 фирмы Micromeritics. Распределение по размерам частиц находили методом лазерной дифракции на анализаторе SALD-201 фирмы Shimadzu. Содержание сорбированных катионов металлов определяли методом пламенной фотометрии и атомно-абсорбционным методом (прибор AAS-30 фирмы Karl Zeiss). При химическом анали-

зе использовали масс-спектрометрическую систему с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с динамической реакционной системой ELAN 9000 DRC-e фирмы Perkin Elmer, а также плазменный эмиссионный спектрометр ICPS-9000 фирмы Shimadzu. Для дифференциального термического анализа твердых фаз использовали низкочастотный термографический регистратор НТР-70 с программным нагревательным устройством ПРТ-1000М. Эталон служил прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Термогравиметрический анализ проводили с помощью тензорных весов ВТ-1000. Температуру измеряли платина-платинородиевыми термопарами в комплекте с потенциометром ПП-63. Скорость нагрева составляла  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Процесс гетерогенного катионного замещения на синтезированных сорбентах проводили в статических условиях при различных равновесных значениях pH, температуре, отношении жидкой и твердой фаз (Ж : Т) в соответствии с уравнением



где  $R$  – гидратированная матрица сорбента,  $H^+$  – протоны функциональных групп, замещаемые катионом сорбируемого металла  $M^{z+}$ . В качестве равновесных значений pH принимали стационарные во времени значения, полученные с использованием иономера И-130.2М.1 с точностью  $\pm 0.02$ . Индикаторным электродом служил селективный по отношению к ионам водорода электрод марки ЭСЛ-43-07, вспомогательным – хлор-серебряный электрод Ag/AgCl марки ЭВЛ-1М3. Коэффициенты распределения ( $K_d$ ) рассчитывали по уравнению

$$K_d = A\alpha/(100 - A), \quad (2)$$

где  $A$  – процентное содержание сорбированного катиона металла,  $\alpha$  – отношение объема жидкой фазы к массе сорбента.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные сорбенты на основе оксигидрофосфатов титана(IV) имеют состав  $\text{TiO}_{2-x-y}(\text{OH})_{2y}(\text{HPO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.3-1.0$ ,  $y = 0-0.5$ ,  $n = 1.3-6.3$ ,  $P: \text{Ti(IV)} \leq 1$ ) и содержат конституционную воду в виде гидрофосфатных и гидроксогрупп, а также координационную в виде аква-лигандов. Воздушно-сухие сорбенты являются рентгеноаморфными [14].

В работе изучены процессы сорбции катионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  при их совместном присутствии на сорбенте состава  $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$  при различных условиях (температура, отношение жидкой и твердой фаз) (табл. 1). Сорбционный материал предварительно подвергали ситованию через сито с размером ячейки 0.04 мм. Удельная поверхность образца  $S_{уд}$  составила  $65.58 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр  $d$  и

**Таблица 1.** Сорбционное извлечение  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  образцом состава  $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры и отношения фаз Ж : Т из раствора состава (г/л):  $\text{NaCl} - 30$ ,  $\text{Cs}^+ - 1.1 \times 10^{-3}$ ,  $\text{Sr}^{2+} - 15.3 \times 10^{-3}$  (рН сорбции 4.2)

Условия		Остаточное содержание, мг/л		Извлечение, %		$K_d$ , мл/г	
Ж : Т	$t$ , °C	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$
100	20	0.163	7.03	85	54	575	117
100	70	0.134	5.25	88	66	733	194
50	20	0.055	4.22	95	72	950	129

**Таблица 2.** Коэффициенты распределения  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  на образце состава  $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от рН сорбции ( $t = 20^\circ\text{C}$ , Ж : Т = 100) из раствора состава (г/л):  $\text{NaCl} - 30$ ,  $\text{Cs}^+ - 1.1 \times 10^{-3}$ ,  $\text{Sr}^{2+} - 15.3 \times 10^{-3}$

Катион	$K_d$ , мл/г				
	2	4	5	6	8
$\text{Cs}^+$	2800	575	530	125	104
$\text{Sr}^{2+}$	31	118	840	2400	49250

объем  $V$  пор – 22.59 нм и 0.44 см<sup>3</sup>/г соответственно. Диапазон среднего размера частиц сорбента – от 2 до 11 мкм.

При введении сорбентов в раствор (исходное значение рН раствора ~6), содержащий катионы  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , происходит понижение рН до ~2 вследствие ионного обмена. Равновесное значение рН раствора (4.2) получали введением соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Из табл. 1 видно, что повышение температуры при сорбции катионов металлов до 70°C практически не влияет на степень извлечения цезия и стронция. По-видимому, это связано с несущественным изменением эффективного радиуса катионов металлов вследствие их дегидратации. Уменьшение отношения фаз Ж : Т от 100 до 50 также не приводит к существенному повышению эффективности сорбции катионов металлов.

В работе проведены исследования по извлечению катионов металлов в зависимости от рН раствора (рис. 2 и табл. 2).

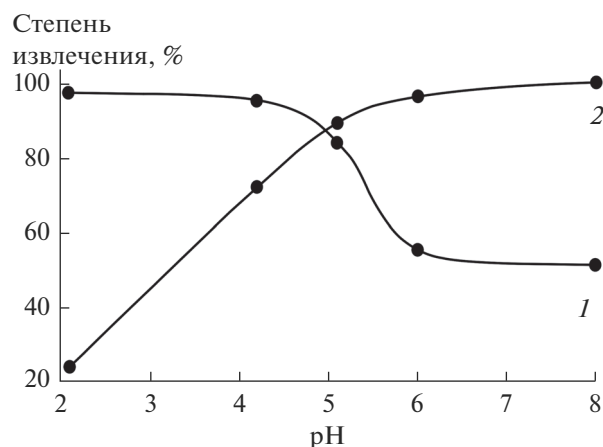
Видно, что при рН 2 эффективно извлекаются катионы цезия, в то время как катионы стронция практически не сорбируются. По-видимому, это связано с конкуренцией со стороны протонов, которая выше в этой области рН по отношению к более гидратированным катионам металлов ( $\text{Sr}^{2+}$ ). При повышении рН раствора до 8 извлечение цезия понижается, а стронция существенно возрастает. Возможно, это связано, с одной стороны, с отсутствием конкуренции со стороны ионов водорода, с другой – с усилением подвижности протонов ионообменных групп сорбента. В результате повышается степень извлечения более гидратированных катионов металлов.

В работе проведены исследования стадийного сорбционного извлечения цезия и стронция при разных равновесных значениях рН (табл. 3).

Из анализа полученных данных следует, что последовательное извлечение цезия и стронция фосфатом титана(IV) при рН 2 и 8 приводит к практически полному выделению катионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . Однако для более глубокой очистки раствора необходимо проведение трех стадий при  $t = 20^\circ\text{C}$ :

стадия 1 – сорбция катионов  $\text{Cs}^+$  при отношении Ж : Т = 100, рН 2,  $K_d = 2.8 \times 10^3$  мл/г;

стадия 2 – дополнительное извлечение катионов  $\text{Cs}^+$  при Ж : Т = 300, рН 2,  $K_d = 2.5 \times 10^3$  мл/г;



**Рис. 2.** Зависимости степени извлечения катионов металлов от значения рН сорбции (Ж : Т = 100,  $t = 20^\circ\text{C}$ ) на сорбенте состава  $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$ : 1 – катионы  $\text{Cs}^+$ , 2 – катионы  $\text{Sr}^{2+}$ .

**Таблица 3.** Постадийное извлечение  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  образцом состава  $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$  из раствора состава (г/л):  $\text{NaCl} - 30$ ,  $\text{Cs}^+ - 1.1 \times 10^{-3}$ ,  $\text{Sr}^{2+} - 15.3 \times 10^{-3}$ 

Стадия	pH	Извлечение, %		Содержание в растворе, мг/л	
		$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$
1	2	97	24	0.037	11.63
2	8	57	99	0.016	0.055
		99*	~100*		

\* Общее извлечение.

**Таблица 4.** Сорбция  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  сорбентом состава  $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от pH (Ж:  $T = 100$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ ) из раствора состава (г/л):  $\text{Na}^+ - 10.7$ ,  $\text{Cl}^- - 19.35$ ,  $\text{K}^+ - 0.42$ ,  $\text{Ca}^{2+} - 0.41$ ,  $\text{Mg}^{2+} - 1.35$ ,  $\text{Cs}^+ - 0.85 \times 10^{-3}$ ,  $\text{Sr}^{2+} - 10 \times 10^{-3}$ 

pH сорбции	Остаточное содержание, мг/л		Извлечение, %		$K_d$ , мл/г	
	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Cs}^+$	$\text{Sr}^{2+}$
2	0.10	9.80	88	—	750	—
5	0.21	2.29	75	77	300	340
8	0.41	0.27	52	97.3	107	3600

стадия 3 — извлечение катионов  $\text{Sr}^{2+}$  при Ж:  $T = 100$ , pH 8,  $K_d = 1.9 \times 10^4$  мл/г.

Недостатком такого режима является извлечение катионов металлов при разных условиях — равновесных значениях pH. Оптимальное значение pH раствора, при котором происходит достаточно высокое одновременное извлечение катионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  (~85%), составляет 5 при Ж:  $T = 100$  и  $t = 20^\circ\text{C}$  (рис. 2). Значения  $K_d$  для катионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  при этих условиях равны 530 и 840 мл/г соответственно.

Термическая обработка в интервале от 600 до  $650^\circ\text{C}$  насыщенных сорбированными катионами металлов образцов приводит к образованию соединений с кристаллической структурой минералоподобного типа, которые обеспечивают надежную иммобилизацию и безопасность при длительном хранении высокотоксичного сорбата [14].

В работе проведены исследования по сорбционному извлечению катионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  из модельного раствора, соответствующего составу

**Таблица 5.** Состав сорбентов после сорбции из раствора, соответствующего составу морской воды (исходный состав:  $\text{TiO}_2 - 36.9$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 - 35.8$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 27.3\%$ )

pH сорбции	Состав отработанных сорбентов, %				
	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{M}_x\text{O}^*$
2	36.6	36.2	22.6	2.1	2.5
8	33.4	32.7	17.6	7.8	8.5

\* Сумма оксидов  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ .

морской воды [15], при различных pH (табл. 4). В табл. 5 представлены результаты анализа химического состава сорбента  $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2.72\text{H}_2\text{O}$  после сорбции катионов металлов из модельного раствора.

Из табл. 4 видно, что в присутствии катионов металлов с близкими размерами ионного радиуса, способных конкурировать при сорбции, извлечение катионов цезия и стронция снижается по сравнению с результатами исследований по сорбции из трехкомпонентного раствора (рис. 2, табл. 2). В кислой области хорошо извлекается цезий, в слабощелочной — стронций. При pH 8 происходит незначительная деструкция сорбента в результате гидролиза по уравнению



Протоны образованных гидроксильных групп также могут принимать участие в ионообменном процессе при сорбции катионов металлов.

Из табл. 5 видно, что при повышении pH сорбции с 2 до 8 происходит увеличение содержания в твердой фазе более гидратированных катионов металлов. Вероятно, это также связано с отсутствием конкуренции со стороны ионов водорода в растворе и усилением подвижности протонов ионогенных групп сорбента. В результате наблюдается снижение степени селективности матрицы по отношению к менее гидратированным катионам металлов.

Оптимальным значением pH при совместном извлечении  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  из модельного раствора, близкого по химическому составу к морской воде, как и в предыдущих экспериментах, является pH 5 (извлечение составляет ~80%). Проведение

последующих двух стадий доочистки обеспечит полное извлечение катионов цезия и стронция из раствора.

Экспериментально полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности применения аморфных фосфатотитановых ионитов при совместном извлечении катионов цезия и стронция из сложных многокомпонентных растворов, в отличие от матриц на основе феррацианидов переходных металлов и на основе диоксида марганца(III, IV), не способных к групповой сорбции указанных катионов металлов.

Использование фосфатотитановых сорбентов, модифицированных цирконием или ниобием, будет способствовать повышению эффективности извлечения катионов высокотоксичных металлов из многокомпонентных систем.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана перспективность использования сорбентов на основе оксогидрокси-фосфатов титана(IV) для извлечения  $^{134, 137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из высокосолевых растворов, близких по составу к морской воде. Определены оптимальные условия использования фосфатотитановых матриц (рН 5, Ж: Т = 100,  $t = 20^\circ\text{C}$ ), которые обеспечивают эффективное совместное извлечение радионуклидов цезия и стронция в присутствии высоких концентраций фоновых компонентов. Термическая обработка насыщенного радионуклидами отработанного оксогидрокси-фосфата титана(IV) обеспечивает надежную иммобилизацию радиоактивного сорбента и безопасность при хранении в течение длительного времени.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишняков Ю.М., Мальшев С.П., Пчелинцев В.М., Хорошев В.Г. Малогабаритная станция комплексной переработки жидких радиоактивных отходов // Судостроение. 1999. № 3. С. 44–48.
2. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
3. Abdel-Karima A.M., Zaki A.A., Elwana W., El-Naggar M.R., Gouda M.M. 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>
4. Mansy M.S., Hassana R.S., Selim Y.T., Kenawy S.H. Evaluation of Synthetic Aluminum Silicate Modified by Magnesia for the Removal of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  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>
5. Ярославцев А.Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 641–660.
6. Локшин Э.П., Иваненко В.И., Удалова И.А., Калинин В.Т. Физико-химическое обоснование использования  $\text{TiOHPO}_4$  для очистки жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 4. С. 357–361.
7. Милотин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А. Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии // Тр. Кольского науч. центра. Спецвыпуск отделения “Химия и материаловедение”. 2015. № 5. С. 418–421.
8. Elghniji K., Saad M.E.K., Araissi M., Elaloui E., Mousaoui Y. Chemical Modification of  $\text{TiO}_2$  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.-Poland. 2014. V. 32. № 4. P. 617–625. <https://doi.org/10.2478/s13536-014-0237-6>
9. 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>
10. Garci'a-Glez J., Trobajo C., Khainakov S.A., Amghouz Z.  $\alpha$ -Titanium Phosphate Intercalated with Propylamine: an Alternative Pathway for Efficient Europium(III) Uptake into Layered Tetravalent Metal Phosphates // Arabian J. Chem. 2017. № 10. P. 885–894. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.013>
11. Baig U., Khan Rao R.A., Khan A.A., Sanagi M.M., Gondal M.A. Removal of Carcinogenic Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using Newly Synthesized and Characterized Polypyrrole – Titanium(IV) Phosphate Nanocomposite // Chem. Eng. J. 2015. V. 280. P. 494–504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.031>
12. 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>
13. Иваненко В.И., Локшин Э.П., Авсарагов Х.Б., Мельник Н.А., Калинин В.Т. Способ получения сорбента на основе фосфата титана: Патент РФ № 2246985, опубл. 27.02.2005, Бюл. № 6.
14. Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П. Иммобилизация катионов металлов титанофосфатными сорбентами // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 2 С. 140–146.
15. Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М.: Мир, 1972. 400 с.