

УДК 66.081:546.863:661.365.5:546.821'325

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ ИОНОВ СУРЬМЫ(III) СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА(IV)

© 2021 г. Р. И. Корнейков¹*, В. И. Иваненко¹, А. М. Петров¹

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

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

Поступила в редакцию 28.09.2020 г.

После доработки 08.12.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Показана перспективность применения сорбентов на основе соединений титана(IV) для глубокой очистки жидких радиоактивных отходов сложного химического состава от ионов сурьмы(III). Установлено, что оксогидроксофосфаты титана(IV) обладают повышенным сродством к катионам сурьмы(III). Селективность сорбционной матрицы усиливается с повышением кислотности раствора и увеличением содержания в составе образца гидрофосфатных групп. Для извлечения анионных форм перспективны гидроксиды оксотитана(IV), проявляющие повышенное сродство к отрицательно заряженным ионам сурьмы(III).

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, радионуклиды сурьмы, сорбенты, оксогидроксофосфаты и оксогидроксиды титана(IV)

DOI: 10.31857/S0002337X21050043

ВВЕДЕНИЕ

С деятельностью объектов атомной энергетики, а также гражданского и военного флотов связано образование больших объемов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [1, 2], переработка которых затруднена из-за сложности химического состава, что в результате приводит к их накоплению [3]. Основная активность ЖРО обусловлена присутствием долгоживущих радионуклидов ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co [1–5]. Для “основных” радионуклидов предложены преимущественно сорбционные методы извлечения из растворов [6, 7]. Однако в ЖРО присутствуют и менее долгоживущие, но приносящие вклад в удельную активность радионуклиды, в частности, радионуклиды сурьмы ¹²⁵Sb, являющиеся продуктами деления [8], а также образующиеся в результате активации ионов сурьмы, высвобожденных из конструкционных материалов, графитовых уплотнений, пропитанных сурьмой (обычно используются в насосах теплоносителя ядерных реакторов) и т.д., период полураспада которых составляет более 2.76 года [9–13].

Для извлечения ионов сурьмы(III) из растворов перспективны ионообменные методы. Предложено использовать органические (смолы) и неорганические материалы. Использование ионообменных смол ограничено вследствие их деструкции в радиационном поле [13], с одной стороны, и сла-

бой активностью ионогенных групп в присутствии конкурирующих ионов [9] – с другой. Извлечение сурьмы может быть осложнено и формой ее нахождения в растворе (катионная/анионная) в зависимости от значений pH.

Наибольший интерес представляют неорганические иониты на основе соединений титана(IV) [13], а именно: аморфные гидратированные оксогидроксофосфаты титана(IV) с соотношением фосфора к титану ≤ 1 , обладающие высокими сорбционными характеристиками, устойчивостью к агрессивным средам и обеспечивающие надежную иммобилизацию радиоактивного сорбата [7, 15, 16], а также гидроксиды титана(IV) [17]. Однако литературные данные по сорбционному извлечению из растворов радионуклидов сурьмы сорбентами на основе соединений титана немногочисленны.

Цель настоящей работы – извлечение из многокомпонентных высокосолевых растворов ионов сурьмы(III) сорбентами на основе соединений титана: гидроксофосфатами и гидроксидами оксотитана(IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сорбционных материалов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) осуществляли

Таблица 1. Физические параметры сорбентов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV)

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	d , нм	V , см ³ /г
TiOHPO ₄ · 4.16H ₂ O	13.89	19.41	0.06
TiO _{1.59} (OH) _{0.1} (HPO ₄) _{0.36} · 1.38H ₂ O	46.34	9.66	0.12

фосфатированием свежесажженного высокогидратированного оксогидроксидного прекурсора с последующей сушкой согласно [18]. Гидроксиды оксотитана(IV) формировали непосредственно в модельных растворах, содержащих ионы сурьмы(III).

Состав ионитов анализировали химическими методами: содержание P(V) – фотокolorиметрически с молибдатом аммония (фотокolorиметр Leki-1107); Ti(IV) – атомно-абсорбционным и фотокolorиметрическим (с пероксидом водорода) методами; координационную воду (H₂O), конституционную воду (OH⁻ и HPO₄²⁻-группы) – сопоставлением результатов химического, дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) методов анализа. Для ДТА использовали низкочастотный термографический регистратор НТР-70 с программным нагревательным устройством ПРТ-1000М (эталонным выступал прокаленный оксид алюминия). ТГА проводили с помощью тензорных весов ВТ-1000. Температуру измеряли платина–платинородиевыми термопарами в комплекте с потенциометром ПП-63. Скорость нагрева составляла 10°С/мин.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) воздушно-сухого исходного сорбента, средний диаметр (d) и объем (V) пор определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 фирмы Micrometritics. При определении содержания в растворах ионов сурьмы(III) использовали масс-спектрометрическую систему с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с динамической реакционной системой ELAN 9000 DRC-е фирмы Perkin Elmer.

Ионообменный процесс проводили в статических условиях при различных равновесных значениях pH. Корректировку значений pH осуществляли концентрированными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия. Равновесные значения pH контролировали pH-метром “Анион 7000”. Индикаторный электрод – селективный по отношению к протонам электрод марки ЭСЛ-43-07, вспомогательный – хлорсеребряный электрод Ag/AgCl марки ЭВЛ-1МЗ. Коэффициенты распределения (K_d) 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 рассчитаны составы синтезированных соединений на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) сопоставлением используемых методов анализа (химического, ДТА и ТГА): 1 – TiOHPO₄ · 4.16H₂O, 2 – TiO_{1.59}(OH)_{0.1}(HPO₄)_{0.36} · 1.38H₂O. В составе образца 1 существенно больше гидрофосфатных ионообменных групп, чем у образца 2. Однако у образца 2 присутствуют и гидроксидные группы, координированные у атома Ti(IV) и способные принимать участие в ионном обмене.

Полученные образцы размалывали и просеивали через сито с размером ячеек 0.05 мм. В табл. 1 представлены физические параметры сорбентов. Видно, что образец 2 обладает более развитой удельной поверхностью, меньшим размером частиц и большим объемом пор. По-видимому, это связано с присутствием в составе образца более дисперсного TiO₂ в сравнении с TiOHPO₄. В работе на модельных растворах, содержащих ионы сурьмы, апробированы оба состава сорбентов.

Поскольку для охлаждения ядерных энергетических установок атомных электростанций, военного и гражданского судов могут использовать морскую воду [1–3] с общим солесодержанием около 30 г/л, в работе проведены исследования по извлечению ионов сурьмы(III) из растворов, моделирующих состав морской воды, при разном значении pH (исходное значение pH модельного раствора 8, что соответствует значению pH морской воды (7.6–8.6 [19])). В аликвоты модельных растворов, содержащих ионы сурьмы(III), помещали сорбент. При введении сорбентов в раствор происходит понижение значений pH до ~2 вследствие ионного обмена. Равновесное значение pH сорбции получали введением гидроксида натрия с концентрацией 2.5 моль/л при интенсивном перемешивании. На рис. 1 и в табл. 2 приведены результаты исследований. Поскольку сорбенты на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) являются катионитами, снижение содержания ионов сурьмы в растворе после сорбции свидетельствует о катионной форме (Sb³⁺) ее нахождения при данных значениях pH.

Из экспериментально полученных данных видно, что с понижением равновесного значения pH сорбции извлечение катионов сурьмы из раствора повышается для обоих составов сорбентов (рис. 1). Но образец состава TiOHPO₄ · 4.16H₂O обладает су-

щественно бóльшими значениями коэффициентов распределения по сравнению с образцом $TiO_{1.59}(OH)_{0.1}(HPO_4)_{0.36} \cdot 1.38H_2O$ (табл. 2), несмотря на более развитую удельную поверхность последнего. Обусловлено это, по-видимому, большим содержанием функциональных групп (HPO_4^{2-}) в составе образца. Повышение извлечения катионов сурьмы с понижением значения pH сорбции, возможно, связано с уменьшением подвижности протонов функциональных групп [7] и, как следствие, увеличением сродства сорбционной матрицы к катионам сурьмы в присутствии существенно превосходящих по содержанию фоновых компонентов. Повышение же значения pH сорбции приводит к усилению подвижности протонов HPO_4^{2-} -групп, в результате существенно возрастает конкуренция при сорбции присутствующих катионов натрия, калия и т.д. по отношению к Sb^{3+} .

При эксплуатации атомных энергетических установок могут образовываться более концентрированные высокощелочные многокомпонентные ЖРО (кубовые остатки), преимущественно нитратные, общее солесодержание которых может достигать десятков и сотен граммов на литр [1]. В работе проведены исследования по извлечению ионов сурьмы из растворов, моделирующих состав таких ЖРО (табл. 3). Состав рабочих растворов моделировали исходя из состава ЖРО, образующихся при эксплуатации водо-водяного энергетического реактора. В отличие от предыдущего эксперимента значение pH раствора сначала доводили до 12 (исходное значение pH 7) 5 М раствором NaOH. Так как в щелочной среде сурьма(III) может присутствовать в анионной форме [9], а сведения о кинетике перехода катионной формы сурьмы в анионную (SbO_3^{3-}) в подобных сложных по химическому составу средах отсутствуют, подщелоченные растворы выдерживали в течение 10 суток. Далее осуществляли ионообменный процесс на оксогидроксофосфатах титана(IV)

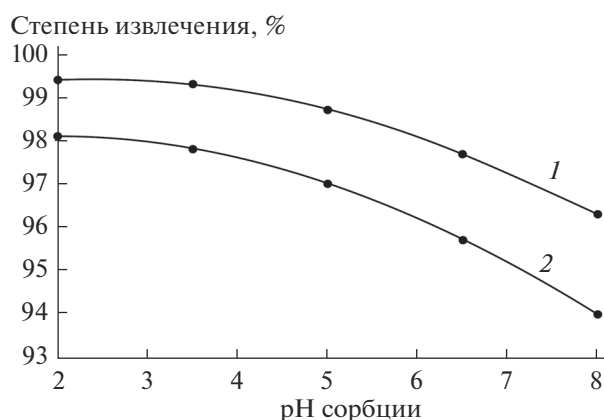


Рис. 1. Извлечения при различном значении pH катионов сурьмы(III) из раствора, моделирующего состав морской воды, оксогидроксофосфатами титана(IV): 1 – $TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$, 2 – $TiO_{1.59}(OH)_{0.1}(HPO_4)_{0.36} \cdot 1.38H_2O$.

при различном отношении жидкой и твердой фаз (табл. 3). Из табл. 3 видно, что образец с молярным соотношением $P(V) : Ti(IV) = 1$ не сорбирует ионы сурьмы, что связано с полным переходом последней в анионную форму. Образец с соотношением $P(V) : Ti(IV) < 1$ с координированными у атома титана(IV) гидроксильными группами, которые участвуют в ионном обмене, извлекает анионы сурьмы. Извлечение увеличивается с уменьшением отношения жидкой и твердой фаз, однако это увеличение незначительно. Связано это с малым содержанием OH^- -групп в составе образца, которое определяется протеканием во время синтеза сорбента процессов оляции и оксоляции с образованием связей $-Ti-O-Ti-$, и с экранированием сорбированными анионами, несмотря на хорошо развитую удельную поверхность (табл. 1), непрореагировавших в ионообменном процессе функциональных центров.

Так как была найдена возможность сорбционного извлечения анионов сурьмы гидроксильными группами сорбентов, для исключения процес-

Таблица 2. Извлечение катионов $Sb(III)$ сорбентами различного состава (Ж : Т = 100) из раствора, моделирующего состав морской воды [19], при различном значении pH (состав раствора: $Na^+ - 10.7$, $K^+ - 0.39$, $Ca^{2+} - 0.41$, $Mg^{2+} - 1.30$, $Sr^{2+} - 0.01$, $Cl^- - 21.45$ г/л)

pH сорбции	Остаточное содержание, мг/л		Остаточное содержание, мг/л	
	$TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$	K_d , мг/г	$TiO_{1.59}(OH)_{0.1}(HPO_4)_{0.36} \cdot 1.38H_2O$	K_d , мг/г
2	0.0064 ± 0.0004	16931 ± 1863	0.0207 ± 0.0015	5166 ± 517
3.5	0.0075 ± 0.0005	14433 ± 1588	0.0240 ± 0.0018	4442 ± 445
5	0.0146 ± 0.0011	7366 ± 811	0.0327 ± 0.0024	3233 ± 324
6.5	0.0251 ± 0.0015	4242 ± 467	0.0469 ± 0.0033	2224 ± 245
8	0.0403 ± 0.0023	2605 ± 261	0.0654 ± 0.0050	1567 ± 157

Примечание. Исходное содержание $Sb^{3+} - 1.09 \pm 0.04$ мг/л.

Таблица 3. Результаты сорбции Sb(III) из раствора сорбентами различного состава при различном значении Ж : Т (состав раствора: Na⁺ – 7.4, K⁺ – 3.6, NO₃⁻ – 20; VO₃³⁻ – 9.5 г/л)

Ж : Т	Остаточное содержание, мг/л	Извлечение, %
TiOHPO ₄ · 4.16H ₂ O		
100	0.9653 ± 0.0396	–
TiO _{1.59} (OH) _{0.1} (HPO ₄) _{0.36} · 1.38H ₂ O		
100	0.5648 ± 0.0288	43 ± 8
50	0.3762 ± 0.0177	62 ± 8
25	0.2475 ± 0.0124	71 ± 8
TiO(OH) ₂ · nH ₂ O		
0.19 г*	0.0792 ± 0.0054	92 ± 9
0.38 г *	0.0198 ± 0.0018	98 ± 8

Примечание. Исходное содержание Sb³⁺ – 0.99 ± 0.04 мг/л.
* В пересчете на TiO(OH)₂.

сов оляции и оксоляции, синтез оксогидроксида титана(IV) осуществляли непосредственно в рабочем растворе введением титансодержащего прекурсора (использовали раствор оксосульфата титана(IV) с концентрацией по Ti(IV) 93.4 г/л), после чего осуществляли ионообменный процесс (табл. 3). Для количественной оценки образованного в растворе оксогидроксида титана(IV) расчет проводили на безводный продукт (TiO(OH)₂).

Из табл. 3 видно, что свежесажженный в растворе оксогидроксид Ti(IV) обладает повышенным сродством к анионным формам сурьмы(III), о чем свидетельствуют показатели степеней извлечения. Для глубокой очистки раствора от анионов сурьмы(III) достаточно провести две стадии сорбции или увеличить количество TiO(OH)₂ · nH₂O.

Таким образом, проведена апробация и показана перспективность применения сорбционных материалов на основе соединений титана(IV) для извлечения катионов и анионов сурьмы(III) из сложных по химическому составу растворов, моделирующих составы ЖРО, образующихся при эксплуатации ядерных энергетических установок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена апробация сорбционных материалов при извлечении ионов сурьмы(III) из растворов, моделирующих ЖРО и близких по составу к морской воде и кубовым остаткам.

Показано, что сорбционные материалы на основе соединений титана(IV) представляют интерес для извлечения микроколичеств катионных и анионных форм сурьмы(III) из многокомпонентных высокосолевых ЖРО. Эксперименталь-

но установлено, что применение образцов на основе оксогидроксиофосфатов титана(IV) эффективно для сорбционного извлечения из растворов катионов сурьмы. Сродство ионообменной матрицы усиливается с повышением кислотности раствора и с увеличением содержания функциональных HPO₄²⁻-групп в составе сорбционного материала, принимающих участие в ионообменном процессе. Для извлечения анионных форм сурьмы(III), существующих в щелочной области, перспективны гидроксидные соединения титана(IV), особенно свежесажженный оксогидроксид титана(IV), обладающий повышенной селективностью к отрицательно заряженным ионным формам сурьмы. Применение последнего упрощено его синтезом непосредственно в растворе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябчиков Б.Е.* Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
2. *Вишняков Ю.М., Малышев С.П., Пчелинцев В.М., Хорошев В.Г.* Малогабаритная станция комплексной переработки жидких радиоактивных отходов // Судостроение. 1999. № 3. С. 44–48.
3. *Takahatake Y., Watanabe S., Shibata A., Nomura K., Komaa Y.* Decontamination of Radioactive Liquid Waste with Hexacyanoferrate(II) // Procedia Chem. 2012. № 7. P. 610–615.
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 ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co and ¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu from Low-Level Radioactive Waste // Appl. Radiat. Isot. 2017. № 130. P. 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.09.042>
5. *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>
6. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А.* Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии // Материалы II Всерос. науч. конф. с международным участием “Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов” Спецвыпуск отделения “Химия и материаловедение”. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2015. С. 418–421.
7. *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>

8. *Roberts C.J.* Management and Disposal of Waste from Sites Contaminated by Radioactivity // *Radiat. Phys. Chem.* 1998. V. 51. № 4–6. P. 579–587.
9. *Nishad P.A., Bhaskarapillai A., Velmurugan S.* Nano-Titania-Crosslinked Chitosan Composite as a Superior Sorbent for Antimony (III) and (V) // *Carbohydr. Polym.* 2014. № 108. P. 169–175.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.091>
10. *Kong T.Y., Kim S., Lee Y., Son J.K., Maeng S.J.* Radioactive Effluents Released from Korean Nuclear Power Plants and the Resulting Radiation Doses to Members of the Public // *Nucl. Eng. Technol.* 2017. № 49. P. 1772–1777.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2017.07.021>
11. *Gil-Díaz T., Schäfer J., Pougnet F., Abdou M., Dutruch L., Eyrolle-Boyer F., Coynel A., Blanc G.* Distribution and Geochemical Behaviour of Antimony in the Gironde Estuary: A First Qualitative Approach to Regional Nuclear Accident Scenarios // *Mar. Chem.* 2016. № 185. P. 65–73.
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.02.002>
12. *Herrmann J., Kershaw P.J., Bois P.B., Guegueniat P.* The Distribution of Artificial Radionuclides in the English Channel, Southern North Sea, Skagerrak and Kattegat, 1990–1993 // *J. Mar. Syst.* 1995. № 6. P. 427–456.
13. *Remya Devi P.S., Joshi S., Verma R., Lali A.M., Gan-tayet L.M.* Effect of Gamma Radiation on Organic Ion Exchangers // *Radiat. Phys. Chem.* 2010. № 79. P. 41–45.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.08.002>
14. *Chauvenet B., Be' M.-M., Amiot M.-N., Bobin C., Le'py M.-C., Branger T., Laniece I., Luca A. et al.* International Exercise on ¹²⁴Sb Activity Measurements // *Appl. Radiat. Isot.* 2010. № 68. P. 1207–1210.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.01.037>
15. *Корнейков Р.И., Аксенова С.В., Иваненко В.И., Локшин Э.П.* Устойчивость оксогидрофосфатов титана(IV) в водных средах // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 7. С. 727–732.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18070126>
16. *Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П.* Им-мобилизация катионов металлов титанофосфат-ными сорбентами // *Радиохимия.* 2016. Т. 58. № 2 С. 140–146.
17. *Malinen L.K., Koivula R., Harjula R.* Sorption of Kadiocobalt and Its EDTA Complex on Titanium Antimonates // *J. Hazard. Mater.* 2009. № 172. P. 875–879.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.099>
18. *Иваненко В.И., Локшин 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.
19. *Давыдов Л.К., Дмитриева А.А., Конкина Н.Г.* Общая гидрология. Л.: Гидрометеозизда, 1973. 454 с.