

## Сорбция $^{90}\text{Sr}$ оксидами марганца, полученными в водно-этанольной среде

© А. И. Иванец<sup>\*а</sup>, В. В. Милютин<sup>б</sup>, В. Г. Прозорович<sup>а</sup>, Т. Ф. Кузнецова<sup>а</sup>,  
А. О. Петровская<sup>а</sup>, Н. А. Некрасова<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072, Минск, ул. Сурганова, д. 9/1;  
<sup>\*e-mail: andreiivanets@yandex.ru</sup>

<sup>б</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

Получена 29.10.2018, после доработки 18.04.2019, принята к публикации 29.04.2019

УДК 541.83+544.58

Сорбенты на основе оксидов марганца получены восстановлением  $\text{KMnO}_4$  в водно-этанольной среде. Изучено влияние условий их получения (температура и продолжительность золь-гель-синтеза, природа структурообразующих катионов и температура прокаливания) на пористую структуру и сорбционно-селективные свойства по отношению к  $^{90}\text{Sr}$ . Установлено, что полученные сорбенты имеют мезопористую структуру, удельную поверхность 180–220  $\text{m}^2/\text{г}$  и средний размер пор 10–20 нм. Наиболее высокими сорбционно-селективными свойствами по отношению к  $^{90}\text{Sr}$  (коэффициент распределения  $K_d = 1.04 \cdot 10^4 \text{ cm}^3/\text{г}$  и коэффициент разделения пары  $\text{Sr}-\text{Ca}$   $D_{\text{Sr}/\text{Ca}} = 99$ ) характеризуется оксид марганца с канальной структурой в  $\text{Na}^+$ -форме, полученный при 25°C в течение 5 ч и термообработанный при 350°C. Увеличение концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  приводит к снижению эффективности сорбции  $^{90}\text{Sr}$ . Наиболее высокие сорбционно-селективные характеристики синтезированные сорбенты проявляют в нейтральной и щелочной среде.

**Ключевые слова:** оксиды марганца, синтез, водно-этанольные среды, сорбция, стронций, жидкие радиоактивные отходы

DOI: 10.1134/S0033831119060108

Объекты, связанные с эксплуатацией ядерных энергетических установок, в настоящее время представляют большую потенциальную опасность для населения и окружающей среды. В результате деятельности атомных электростанций, транспортных ядерных энергетических установок образуется и накапливается большое количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО), требующих утилизации (извлечения радионуклидов и их надежного захоронения).  $^{90}\text{Sr}$  является одним из наиболее опасных радионуклидов, который имеет относительно долгий период полураспада – 28.5 лет [1–3].

Для удаления радионуклидов из водных сред предложены различные физико-химические методы: химическое или электрохимическое осаждение, ионный обмен, мембранное разделение, адсорбция и т.д. [4–6]. Адсорбция продолжает оставаться широко используемым и эффективным методом очистки благодаря простоте и доступности процесса. Разработка высокоселективных ионообменных материалов для удаления радионуклидов из жидких радиоактивных отходов является сложной задачей, поскольку радионуклиды обычно находятся в следовых концентрациях в присутствии высоких концентраций сопутствующих ионов металлов, которые конкурируют в сорбционных процессах с радионуклидами [7].

Пористые неорганические материалы особенно интересны благодаря своим специфическим свойствам и разнообразию структур [8]. Оксиды марганца смешанной валентности с туннельными и слоистыми структурами образуют большой класс пористых материалов с размером пор от микропор до мезопор. Поскольку данные оксиды демонстрируют высокие катионообменные свойства, их можно использовать в качестве ионно-молекулярных сит [9, 10]. Структуры оксидов марганца построены из октаэдров  $\text{MnO}_6$ . При соединении октаэдров  $\text{MnO}_6$  гранями формируется слоистая структура, например, бирнессита (межслоевое расстояние в зависимости от структурообразующих катионов или молекул находится в диапазоне 7.4–8.0 Å) [11]. В канальных структурах присутствует соединение октаэдров  $\text{MnO}_6$  по граням и по углам. При этом имеется различие в размерах каналов. Например, в структуре криптомелана присутствуют каналы  $2 \times 2$  (4.6 Å) [12, 13], а для структуры тодорокита характерны каналы размером  $3 \times 3$  (6.9 Å), в которых располагаются ионы  $\text{Mg}^{2+}$  [14].

Сорбенты на основе оксидов марганца чаще всего получают путем восстановления ионов  $\text{MnO}_4^-$  в водных либо органических средах [15–18]. Ранее золь-гель-методом (восстановлением  $\text{KMnO}_4$  поли-

виниловым спиртом) были получены мезопористые оксиды марганца, которые показали высокую эффективность при сорбции стабильных ионов стронция и радионуклида  $^{85}\text{Sr}$  из водных растворов. При этом было выявлено, что образцы содержат значительные количества углеродсодержащих продуктов пиролиза поливинилового спирта, что негативно сказывается на сорбционно-селективных свойствах получаемых сорбентов [19].

Целью настоящей работы является получение сорбентов на основе оксида марганца восстановлением  $\text{KMnO}_4$  в водно-этанольной среде и изучение их сорбционно-селективных свойств по отношению к  $^{90}\text{Sr}$ . Использование этанола в качестве восстановителя позволяет осуществить контролируемое восстановление  $\text{KMnO}_4$  в мягких условиях, а также полностью удалить органические продукты его окисления на стадии отмывки гидрогеля.

### Экспериментальная часть

Гидрогели оксидов марганца получали золь-гель-методом, что обусловлено возможностью контроля состава и структуры получаемых оксидов путем изменения условий золе- и гелеобразования. К раствору 1.0 мас%  $\text{KMnO}_4$  добавляли 96%-ный этанол (массовое соотношение  $\text{KMnO}_4$  :  $\text{EtOH}$  1 : 10). Синтез проводили в ротормном испарителе при температуре  $25^\circ\text{C}$  в течение 5 ч (1-я серия), а также при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 48 ч (2-я серия). Полученный гидрогель отфильтровывали и промывали дистиллированной водой для удаления избытка электролитов до нейтрального значения pH. Далее часть гидрогеля обрабатывали при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Предварительно выдержанный (24 ч) гидрогель в водных растворах, содержащих 0.1 моль/л  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , обрабатывали в течение 5 ч при температуре  $350^\circ\text{C}$ . Исходные растворы готовили с использованием дистиллированной воды и реактивов квалификации х.ч.:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (компания «5 океанов», Беларусь).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном излучении  $\text{CuK}_\alpha$  при углах отражения  $2\theta$  от  $20$  до  $80^\circ$ . Структуру поверхности и морфологию полученных материалов, а также их элементный состав исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой точечного химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония) с предварительным вакуумным напылением золота на поверхность исследуемых образцов.

Адсорбционные свойства и текстуру образцов оценивали из изотерм низкотемпературной

( $-196^\circ\text{C}$ ) физической адсорбции-десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Удельную поверхность определяли методом БЭТ ( $A_{\text{БЭТ}}$ ). Методом одной точки рассчитывали адсорбционный объем пор ( $V_{\text{sp,ads}}$ ,  $V_{\text{sp,des}}$ ) и адсорбционный средний диаметр пор ( $D_{\text{sp,ads}}$ ,  $D_{\text{sp,des}}$ ). Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре  $150^\circ\text{C}$  и остаточном давлении  $133 \cdot 10^{-3}$  Па.

Исследование сорбционных характеристик полученных оксидов марганца проведено в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН. Перед использованием образцы измельчали в ступке до получения фракции менее 0.2 мм и высушивали на воздухе до постоянной массы при  $80^\circ\text{C}$ . Сорбционные характеристики образцов определяли на примере сорбции макроколичеств ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и микроколичеств  $^{90}\text{Sr}$ . Эксперименты проводили в статических условиях путем перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой 0.1 г с  $0.02 \text{ дм}^3$  раствора в течение 48 ч. В качестве жидкой фазы использовали модельный раствор  $\text{CaCl}_2$  с концентрацией 0.01 моль/ $\text{дм}^3$ , pH 6.0, в который перед началом экспериментов вносили индикаторные количества  $^{90}\text{Sr}$  (около  $10^5$  Бк/ $\text{дм}^3$ ). Затем смесь фильтровали и определяли в фильтрате концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и удельную активность  $^{90}\text{Sr}$ . По результатам анализов рассчитывали значения статической обменной емкости (COE) по  $\text{Ca}^{2+}$ , коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{90}\text{Sr}$  и коэффициента разделения пары  $\text{Sr}/\text{Ca}$  ( $D_{\text{Sr}/\text{Ca}}$ ) по формулам (1)–(3) соответственно:

$$\text{COE} = (C_0 - C_p)V_p/m_c, \quad (1)$$

$$K_d = (A_0 - A_p)V_p/(A_p m_c), \quad (2)$$

$$D_{\text{Sr}/\text{Ca}} = K_d C_p / \text{COE}, \quad (3)$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  – соответственно концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в исходном растворе и в фильтрате, моль/ $\text{дм}^3$ ;  $A_0$ ,  $A_p$  – соответственно удельная активность  $^{90}\text{Sr}$  в исходном растворе и в фильтрате, Бк/ $\text{дм}^3$ ;  $V_p$  – объем жидкой фазы,  $\text{см}^3$ ;  $m_c$  – масса сорбента, г.

При определении зависимости  $K_d$   $^{90}\text{Sr}$  от pH жидкой фазы в раствор 0.1 моль/ $\text{дм}^3$   $\text{NaNO}_3$  добавляли растворы 1 моль/ $\text{дм}^3$   $\text{HNO}_3$  или  $\text{NaOH}$ . Равновесные значения pH определяли с использованием иономера «Экотест 2000».

Для получения сравнительных характеристик полученных образцов в аналогичных условиях испытывали следующие сорбенты:

- 1) МДМ – сорбент на основе модифицированно-

го диоксида марганца, ТУ 2641-001-51255813-2007, опытно-промышленная партия, производитель – ИФХЭ РАН;

2) Термоксид-3К – сферогранулированный сорбент на основе гидратированных диоксидов титана и циркония, ТУ 2641-014-12342266-04, промышленная партия, производитель – НПФ «Термоксид»;

3) NaA – синтетический цеолит типа А, ТУ 2163-003-15285215-2006, промышленная партия, производитель – Ишимбайский спецхимзавод катализаторов (Башкортостан);

4) S-N 103 – синтетический титаносиликат, аналог природного минерала иванюкита, лабораторный образец, синтезирован в Центре наноматериаловедения Кольского научного центра РАН (Апатиты);

5) КЛ – природный клиноптилолит Шивертуйского месторождения (Читинская обл.);

6) КУ-2×8 – сильнокислотный сульфокатионит, промышленная партия, производитель – НПО «Токем», Кемерово.

Удельную активность  $^{90}\text{Sr}$  в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия) после выдержки проб в течение не менее 10 сут. Концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$  ионов в растворах определяли объемным комплексометрическим методом.

### Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все образцы имеют аморфную структуру, поэтому их фазовый состав невозможно идентифицировать данным методом. В связи с этим был выполнен ИК-спектроскопический анализ образцов (рис. 1).

Согласно рис. 1, на всех ИК спектрах присутствуют пики при  $1580\text{--}1585\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний ОН-групп, связанных с атомами Mn кристаллической решетки. Интенсивность пиков в данной области существенно не зависит от условий синтеза. Полосы в области  $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к характеристическим колебаниям связей Mn<sup>4+</sup>–O в оксидах марганца. Полоса поглощения в области  $770\text{--}760\text{ см}^{-1}$  является характеристической для оксидов марганца с туннельной структурой и присутствует в ИК спектрах всех образцов [20]. Положение и интенсивность полос поглощения существенно отличаются для образцов 1–4, что свидетельствует о различных типах связей Mn–O в зависимости от условий синтеза. При этом интенсивность характеристической полосы поглощения туннельной структуры оксидов марганца ( $770\text{ см}^{-1}$ ) для этих образцов практи-

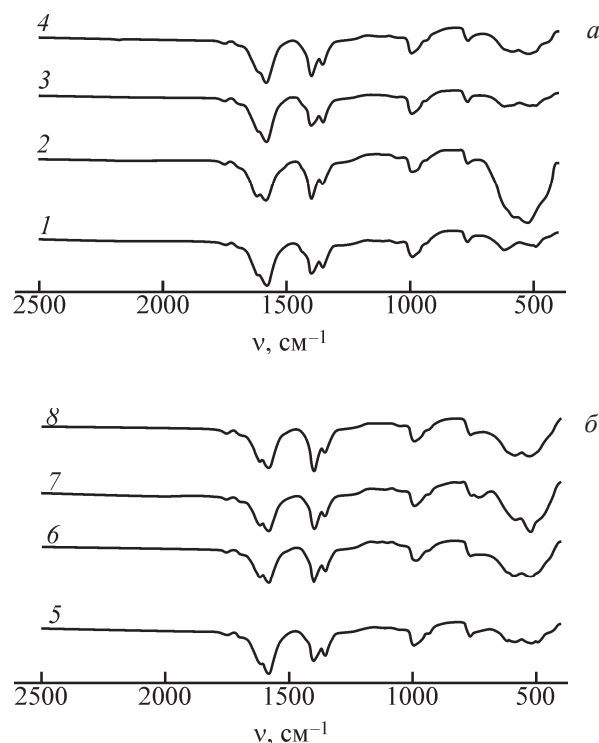


Рис. 1. ИК спектры оксидов марганца, полученных при различных условиях синтеза. Образцы: а – 1–4, б – 5–8. Нумерация соответствует образцам в табл. 1.

чески не изменяется. С увеличением времени синтеза при постоянной температуре  $25^\circ\text{C}$  ИК спектры существенно не изменяются (образцы 1 и 3, рис. 1, а). В то же время для образцов 3 и 4 увеличение температуры синтеза при длительности 48 ч приводит к увеличению интенсивности пиков в области  $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$ , что сопровождается смещением наиболее интенсивных пиков при  $490\text{--}630\text{ см}^{-1}$  в более узкий интервал  $520\text{--}590\text{ см}^{-1}$ .

На основе предварительных исследований образец 4 был выбран в качестве исходного для получения сорбентов на основе оксидов марганца. При рассмотрении ИК спектров образцов 5 и 6 (рис. 1, б), полученных путем введения однозарядных ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в структуру оксидов марганца, интенсивность и положение характерных пиков сохраняются. При этом введение ионов  $\text{Na}^+$  (образец 6) приводит к увеличению интенсивности полос поглощения связей Mn–O без их смещения. При введении ионов  $\text{Mg}^{2+}$  (образец 7, рис. 1, б) интенсивность пиков в области  $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$  незначительно возрастает. Также в этом случае один из характерных пиков при  $765\text{ см}^{-1}$  имеет плечо при  $731\text{ см}^{-1}$ , что, по-видимому, связано со структурными преобразованиями. В случае введения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в структуру оксида марганца (образец 8, рис. 1, б) образец имеет ИК спектр, схожий со спектром Na-содержащего образца (образец 6, рис. 1, б), что свидетельствует об одинаковом строении данных образцов.

**Таблица 1.** Адсорбционные свойства образцов оксидов марганца

Образец	Условия синтеза/ионная форма	$A_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{sp.ads}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{sp.des}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{sp.ads}}, \text{ нм}$	$D_{\text{sp.des}}, \text{ нм}$
1	5 ч, 25°C	208	0.484	0.523	10	11
2	5 ч, 80°C	188	0.466	0.503	10	11
3	48 ч, 25°C	275	0.431	0.415	7	6
4	48 ч, 80°C	284	0.623	0.621	9	9
5 <sup>a</sup>	K <sup>+</sup>	231	1.01	1.10	19	20
6 <sup>a</sup>	Na <sup>+</sup>	293	1.14	1.25	17	18
7 <sup>a</sup>	Mg <sup>2+</sup>	213	0.843	0.970	16	19
8 <sup>a</sup>	Ca <sup>2+</sup>	222	1.03	1.08	19	20

<sup>a</sup> Образцы, полученные из образца 4.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, по адсорбционным свойствам (табл. 1) образцы 1–4 и 5–8 оксидов марганца имеют различную структуру. Так, для образцов 1–4 наиболее заметные изменения адсорбционных свойств происходят с увеличением температуры синтеза от 25 до 80°C и временем синтеза от 5 до 48 ч. По сравнению с образцом 1 для образца 4 удельная поверхность увеличивается в 1.4 раза, а объем пор – в 1.2–1.3 раза. Основные различия между образцами 1–4 и 5–8 состоят в объединении мезопор и в увеличении объема пор с гораздо менее выраженным изменением удельной поверхности.

Сравнение образцов 5–8 с образцом 4 показало, что в случае введения ионов K<sup>+</sup> (образец 5) значения  $V_{\text{sp.ads}}$ ,  $V_{\text{sp.des}}$  и  $D_{\text{sp.ads}}$ ,  $D_{\text{sp.des}}$  увеличиваются в 1.6–1.8 и 2.0–2.2 раза соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается и при введении ионов Na<sup>+</sup> (образец 6), Mg<sup>2+</sup> (образец 7) и Ca<sup>2+</sup> (образец 8). При этом значения удельной поверхности не изменяются (для образца 6) или уменьшаются незначительно (в 1.2–1.3 раза для других образцов). Введение одно- и двухзарядных ионов, которые выполняют структурообразующую роль, способствует образованию структур с заданным типом упорядочения для синтезированных оксидов марганца.

Слоистые оксиды марганца (образцы 1–4) имеют схожую морфологию. Типичные СЭМ- и ПЭМ-снимки на примере образца, полученного при 25°C в течение 5 ч и термообработанного при 150°C, представлены на рис. 2. Образцы имеют выраженную глобулярную структуру с размером сферических частиц 100–200 нм (рис. 2, а). Данные ПЭМ (рис. 2, б) свидетельствуют о том, что глобулы являются агрегатами более мелких частиц размером 5–10 нм.

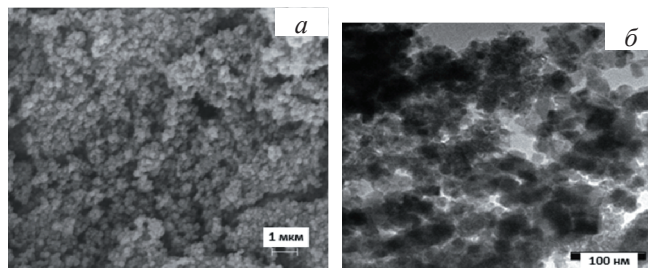
Данные энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), представленные в табл. 2, позволяют оценить содержание основных элементов в полученных образцах оксидов марганца. Вне зависимости от условий синтеза все образцы содержат примерно одинаковое количество Mn – 65 ± 5 ат%. Обращает на себя внимание значительное содержа-

ние ионов K<sup>+</sup> в образцах 1 и 4. Данные ионы находятся в межслоевом пространстве и каналах марганцевооксидных структур и являются доступными для ионного обмена в процессе сорбции многовалентных ионов металлов. Согласно данным EDX-анализа, с увеличением времени синтеза и температуры содержание ионов K<sup>+</sup> в образцах уменьшается, что должно оказывать влияние на ионообменную емкость данных образцов. Важно отметить, что при переводе К-формы оксидов марганца в другие M<sup>n+</sup>-формы все образцы характеризуются остаточным содержанием ионов K<sup>+</sup> около 2–4 ат%, что свидетельствует о наличии данных катионов в различных формах, имеющих различную подвижность, часть из которых не задействована в ионном обмене.

Сравнение сорбционно-селективных свойств полученных оксидов марганца и других неоргани-

**Таблица 2.** Данные EDX анализа образцов оксидов марганца

Образец	Условия синтеза/ ионная форма	Содержание элемента, ат.%			
		Mn	O	K	вводимый металл
1	5 ч, 25°C	58.6	32.3	9.1	–
4	48 ч, 80°C	66.3	27.2	6.5	–
5	K <sup>+</sup>	61.1	32.5	6.4	–
6	Mg <sup>2+</sup>	68.8	27.2	1.4	2.6
7	Na <sup>+</sup>	63.0	33.9	2.1	1.0
8	Ca <sup>2+</sup>	64.0	31.0	1.8	3.2



**Рис. 2.** СЭМ- (а) и ПЭМ-изображения (б) оксида марганца, полученного при 25°C в течение 5 ч с термообработкой при 150°C.

**Таблица 3.** Значения статической обменной емкости (COE) по  $\text{Ca}^{2+}$ , коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{90}\text{Sr}$  и коэффициента разделения пары  $\text{Sr}/\text{Ca}$  ( $D_{\text{Sr}/\text{Ca}}$ ) на образцах оксидов марганца (раствор 0.01 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CaCl}_2$ , pH 6.0, T : Ж = 1 : 200)

Образец	$t$ , ч	$T_{\text{золь-гель}}/T_{\text{терм}}$ , °C	Ионная форма	COE по $\text{Ca}^{2+}$ , ммоль/г	$K_d(^{90}\text{Sr}) \cdot 10^{-3}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{Sr}/\text{Ca}}$
1	5	25/150	$\text{K}^+$	0.85	0.75	5.6
2			$\text{Na}^+$	0.74	10.6	99
3		25/350	$\text{Ca}^{2+}$	<0.01	5.77	–
4	48	80/150	$\text{K}^+$	0.24	1.23	48
5			$\text{Na}^+$	0.44	3.83	66
6		80/350	$\text{Ca}^{2+}$	–	2.89	67
МДМ	–	–	$\text{Na}^+, \text{K}^+$	0.96	8.59	56
Термоксид-3К	–	–	$\text{Na}^+$	0.23	0.22	8.9
NaA			$\text{Na}^+$	1.65	4.40	5.7
S-N 103			$\text{Na}^+$	1.20	23.0	92
КЛ			$\text{Na}^+$	0.34	0.31	4.6
КУ-2×8			$\text{Na}^+$	1.80	0.22	1.4

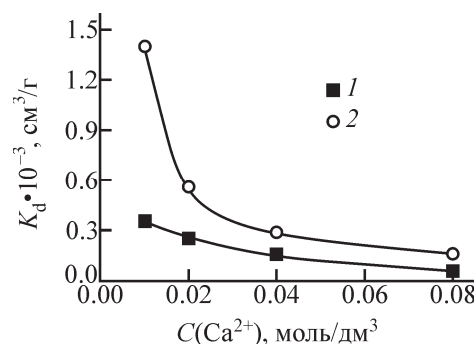
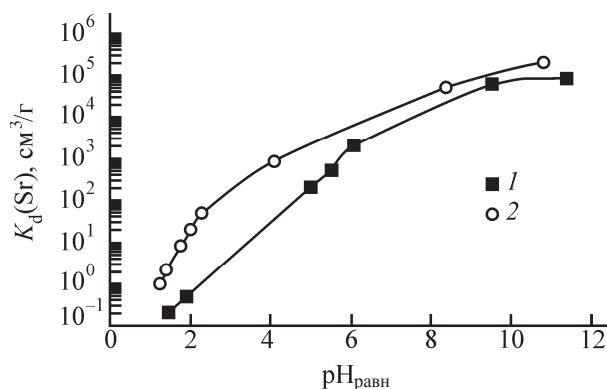
ческих сорбентов показывает, что наилучшими характеристиками по отношению к  $^{90}\text{Sr}$  обладают сорбенты на основе оксидов марганца в  $\text{K}^+$ -форме с туннельной структурой, сорбенты МДМ и S-N 103 (табл. 3). При этом образцы с канальной структурой (1, 4) проявляют более высокие сорбционно-селективные свойства по сравнению со слоистыми образцами (2, 3, 5, 6).

Следует отметить, что прямой взаимосвязи между COE и  $K_d$  не наблюдается. Это обусловлено тем, что обменная емкость определяется при макроконцентрациях катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , в то время как коэффициент распределения характеризует сродство сорбента к  $^{90}\text{Sr}$  при микроконцентрациях. Анализ значений  $K_d$  и  $D_{\text{Sr}/\text{Ca}}$  для канальных оксидов марганца показывает, что природа вводимого катиона существенно не влияет на их сорбционно-селективные характеристики.

В реальных жидких радиоактивных отходах зачастую наблюдается повышенное содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В связи с этим определение влияния ионов жесткости на сорбционные характеристики полученных сорбентов представляет значительный практический интерес. Так, с ростом концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  наблюдается существенное снижение  $K_d$  как для образца 6 (табл. 1), так и для сорбента сравнения МДМ. Наиболее выраженное падение сорбционно-селективных характеристик происходит уже на фоне 0.02 моль/л  $\text{Ca}^{2+}$ , что обусловлено конкурентной сорбцией ионов  $\text{Ca}^{2+}$  вследствие близости химических свойств со  $\text{Sr}^{2+}$  (рис. 3).

Влияние pH на значения  $K_d$  носит более сложный характер. На рис. 4 для сорбентов МДМ и образца 6 наблюдается три выраженных участка изменения  $K_d$  от pH. Невысокие сорбционно-селективные характеристики в области pH < 2.0 обусловлены конкурентной сорбцией ионов  $\text{H}^+$  и

$\text{Sr}^{2+}$ , а также частичным растворением сорбентов на основе оксидов марганца в сильноокислых средах. Значительный рост  $K_d$  при pH 5–6 происходит из-за перемены знака заряда поверхности сорбентов с положительного на отрицательный в точке нулевого заряда –  $\text{pH}_{\text{т.н.з.}}$  5.6–5.8 [21]. В щелочной области кривая зависимости  $K_d$  от pH выходит на плато, что обусловлено началом гидролиза ионов

**Рис. 3.** Зависимость коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{90}\text{Sr}$  от концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  для образца 6 из табл. 1 (1) и МДМ (2).**Рис. 4.** Зависимость коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{90}\text{Sr}$  от равновесного pH жидкой фазы для образца 6 из табл. 1 (1) и МДМ (2).

$\text{Sr}^{2+}$  и снижением электростатического взаимодействия сорбента с образующимися гидроксокомплексами  $\text{SrOH}^+$ .

Таким образом, сорбенты  $^{90}\text{Sr}$  на основе мезопористых оксидов марганца с развитой удельной поверхностью 180–290 м<sup>2</sup>/г получены золь–гель-методом путем восстановления  $\text{KMnO}_4$  в водно-этанольной среде. Образцы, полученные при 25°C в течение 5 ч, характеризуются более высокой ионообменной емкостью по  $\text{Ca}^{2+}$  по сравнению с сорбентами, полученными при 80°C в течение 48 ч. Полученные материалы эффективно сорбируют  $^{90}\text{Sr}$  из водных растворов (коэффициент распределения достигает  $4.89 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г, коэффициент разделения пары Sr/Ca – 99). Выявлено негативное влияние ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на сорбцию  $^{90}\text{Sr}$  вне зависимости от условий получения оксидов марганца. Сорбенты наиболее эффективны в нейтральных и щелочных средах. Сравнительный анализ сорбционно-селективных свойств полученных оксидов марганца и ряда коммерчески доступных сорбентов показал перспективность их использования для очистки жидких радиоактивных отходов от  $^{90}\text{Sr}$ .

#### Список литературы

- [1] Vellingiri K., Kim K.-H., Pournara A. et al. // Prog. Mater Sci. 2018. Vol. 94. P. 1–67.
- [2] Маркитанова Л. И. // Науч. журн. НИУ ИТМО. Сер.: Экономика и экол. менеджмент». 2015. N 1. С. 140–146.
- [3] Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны: Информ. бюлл. Сер.: Атом. энергетика. 2010. N 10–11 (16–17). С. 1–8.
- [4] Fang X., Xu Zh., Luo Ya. et al. // Procedia Environ. Sci. 2016. Vol. 31. P. 375–381.
- [5] Федорова В. М., Кобец С. А., Пузырная Л. Н. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 5. С. 434–438.
- [6] Chu Zh., Liu J., Han Ch. // Chin. J. Chem. Eng. 2015. Vol. 23, N 10. P. 1620–1626.
- [7] Милютин В. В., Некрасова Н. А., Яничева Н. Ю. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 1. С. 59–62.
- [8] Alby D., Charnay C., Heran M. et al. // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 344. P. 511–530.
- [9] Wu M. H., Shi J., Deng H. P. // Arab. J. Chem. 2018. Vol. 11. P. 924–934.
- [10] Dharmarathna S., King'onde C. K., Suib S. L. et al. // Appl. Catal. B. 2014. Vol. 147. P. 124–131.
- [11] Wu Y., Feng R., Song Ch. et al. // Catal. Today. 2017. Vol. 281, part 3. P. 500–506.
- [12] Ling F. T., Post J. E., Heaney P. J. // Chem. Geol. 2018. Vol. 479. P. 216–227.
- [13] Selvaraj A. R., Rajendiran R., Chinnadurai D. et al. // Electrochim. Acta. 2018. Vol. 283. P. 1679–1688.
- [14] Lee J., Ju J. B., Cho W. I. et al. // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 112. P. 138–143.
- [15] Иванец А. И., Кузнецова Т. Ф., Прозорович В. Г. // ЖФХ. 2015. Т. 89, N 3. С. 480–485.
- [16] Ivanets A. I., Prozorovich V. G., Kouznetsova T. F. et al. // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2016. Vol. 6. P. 261–269.
- [17] Иванец А. И., Прозорович В. Г., Кривошапкина Е. Ф. и др. // ЖФХ. 2017. Т. 91, N 8. С. 1337–1343.
- [18] Egorin A., Sokolnitskaya T., Azarova Yu. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 317, N 1. P. 243–251.
- [19] Иванец А. И., Кацюшвили Л. Л., Кривошапкин П. В. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 3. С. 230–236.
- [20] Kang L., Zhang M., Liu Z.-H. et al. // Spectrochim. Acta, Part A. 2007. Vol. 67. P. 864–869.
- [21] Ivanets A. I., Prozorovich V. G., Kouznetsova T. F. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 316. P. 673–683.