

УДК 66.081:546.863:661.365.5:546.821'831

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ИОНОВ СУРЬМЫ(III) МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ОКСОГИДРОКСОФОСФАТОВ ТИТАНА(IV)

© 2023 г. А. М. Петров¹, Е. В. Тихомирова¹,
С. В. Аксенова¹, Р. И. Корнейков^{1, *}, **В. И. Иваненко¹**

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 28.02.2023 г.

После доработки 22.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Разработаны составы сорбционных материалов на основе гидрофосфатов оксититана(IV), модифицированные катионами циркония(IV) и содержащие одновременно катионообменные, представленные HPO_4^{2-} -группами, и анионообменные, представленные OH^- -группами, функциональные центры. Проведена апробация полученных образцов при сорбции катионов/анионов сурьмы(III) из высокосолевого раствора. Показано, что сродство ионообменной матрицы к ионам сурьмы(III) усиливается с повышением содержания в ее составе функциональных групп. Такие составы могут рассматриваться как перспективные ионообменные материалы для эффективного извлечения радионуклидов сурьмы из многокомпонентных высокосолевых жидких радиоактивных отходов.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, радионуклиды сурьмы, сорбенты, модифицирование, цирконий(IV), оксогидроксофосфаты титана(IV)

DOI: 10.31857/S0002337X23080134, **EDN:** SFGMQS

ВВЕДЕНИЕ

Образующиеся при использовании ядерных энергетических установок жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) характеризуются сложностью (многокомпонентностью) химического состава, повышенным содержанием фоновых электролитов в сравнении с содержанием радионуклидов. Наряду с радионуклидами $^{134,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr , ^{60}Co [1–3] в ЖРО могут присутствовать более короткоживущие нуклиды, в частности ^{125}Sb , приносящие вклад в удельную активность. Изотопы ^{125}Sb могут образовываться в результате активации ионов сурьмы, выделяющихся из материалов конструкции, графитовых уплотнений [4–7], являющихся продуктами деления [8].

При проведении технологических процессов дезактивации ЖРО перспективными являются сорбционные методы. Для извлечения долгоживущих радиоизотопов предложены эффективные сорбционные материалы [9, 10]. Извлечение ионов сурьмы может быть осложнено формой ее нахождения в растворе. В кислой области значений pH ионы сурьмы в растворе присутствуют в катионной форме, в щелочной области — в ани-

онной [11] в виде остатков сурьмяной (антимонат-ион) или сурьмянистой (антимонит-ион) кислот — SbO_4^{3-} и SbO_3^{3-} соответственно. Применение органических ионообменных смол для выделения ионов сурьмы ограничено слабой активностью их функциональных групп в присутствии высоких концентраций фоновых электролитов, которые могут достигать сотен г/л [5, 12], и нестабильностью состава, возникающей в результате радиационной деструкции [7]. Наибольший интерес представляют неорганические сорбционные материалы на основе соединений титана(IV) [7], в частности аморфные оксогидроксофосфаты титана(IV) с молярным соотношением фосфора к титану <1 состава $\text{TiO}_{2-x-y}(\text{OH})_{2y}(\text{HPO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.3 - <1.0$, $y = 0 - 0.5$, $n = 1.3 - 6.3$). Именно такие образцы одновременно содержат и катионообменные, и анионообменные центры, представленные функциональными группами HPO_4^{2-} и OH^- соответственно [11]. Введение на стадии синтеза в состав сорбента катионов-модификаторов, отличающихся от титана(IV) по кислотно-основным свойствам, в частности Zr(IV), способствует усилению подвижности протонов гидрофосфатных

групп и, как результат, повышению сорбционных характеристик при извлечении из растворов катионов металлов [13]. Увеличение содержания гидроксильных групп должно способствовать повышению эффективности извлечения отрицательно заряженных ионов.

Цель работы — оптимизация условий синтеза сорбентов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV), модифицированных ионами циркония(IV), содержащих катионо- и анионообменные группы, и изучение их свойств при извлечении ионов сурьмы из высокосолевых растворов, моделирующих составы технологических отходов атомных электростанций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основу исследований была положена разработка составов сорбционных материалов, модифицированных катионами Zr(IV) и содержащих катионообменные и анионообменные центры. Аморфные оксогидроксофосфатотитановые матрицы обладают высокими сорбционными характеристиками, повышенной устойчивостью к агрессивным средам, обеспечивают надежную иммобилизацию высокотоксичного сорбата в течение длительного времени [9, 14, 15]. Кроме того, введение в состав ионообменных матриц циркония способствует усилению процессов оляции и оксоляции с образованием полимерных цепей M—O—M и, как результат, укрупнению (гранулированию) сорбционного материала без использования вяжущих добавок или носителей, что существенно облегчает отделение отработанного образца от раствора [13].

Для синтеза сорбционных материалов предварительно получали смешанный высокогидратированный оксогидроксидный прекурсор из раствора, содержащего цирконий(IV) и титан(IV), при введении раствора оксидов натрия. После отмывки прекурсора от остаточного маточного электролита часть гидроксогрупп замещали на гидрофосфатные обработкой ортофосфорной кислотой. Мольное соотношение Ti : Zr было постоянным (10 : 1), содержание в ионите HPO_4^{2-} -групп целенаправленно изменяли с целью получения различного соотношения HPO_4^{2-} - и OH^- -групп в составе образцов. После насыщения смешанного оксогидроксида ацидолигандом материалы сушили при комнатной температуре и определяли их химический состав.

В воздушно-сухих образцах содержание циркония(IV) анализировали объемным методом с использованием трилона Б и индикатора ксиленоловый оранжевый, титана(IV) — атомно-абсорбционным и фотоколориметрическим (с пероксидом водорода) методами, фосфор(V) — фотоколориметрически с молибдатом аммония (фотоэлектроколориметр Leki-1107). Содержание координа-

ционной воды, представленной аквалигандами (H_2O), и конституционной воды, представленной OH^- - и HPO_4^{2-} -группами, определяли сопоставлением результатов химического, дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) методов анализа. Для ДТА использовали низкотемпературный 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 платиноплатинородиевыми термопарами в комплекте с потенциометром ПП-63. Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) синтезированных воздушно-сухих сорбентов, средний диаметр частиц (d) и объем (V) пор определяли методом БЭТ по изотермам сорбции/десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 (Micromeritics, США).

Содержание ионов сурьмы(III) в растворах до и после извлечения определяли на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США) с индуктивно-связанной аргонной плазмой с замкнутой системой охлаждения.

Замещение функциональных ионообменных центров сорбента на ионы сурьмы(III) проводили в статических условиях при различных равновесных значениях pH, которые контролировали pH-метром “Анион 7000”. Индикаторным электродом служил селективный по отношению к протонам электрод марки ЭСЛ-43-07, вспомогательным — хлорсеребряный электрод Ag/AgCl марки ЭВЛ-1МЗ. Степень извлечения катионов металлов из растворов (R) рассчитывали согласно уравнению

$$R = (V_x/V_{\text{исх}}) \times 100\%, \quad (1)$$

где V_x — количество извлеченного сорбентом катионов металла, $V_{\text{исх}}$ — исходное количество катионов металла в аликвоте. Коэффициенты распределения (K_d) рассчитывали по уравнению

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

где A — процентное содержание сорбированных катионов металла, α — отношение объема жидкой фазы к массе сорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставлением результатов ТГА, ДТА и химического методов анализа рассчитаны составы полученных сорбционных материалов на основе гидроксофосфатов оксотитана(IV), модифицированных катионами циркония(IV) (табл. 1).

Выбор соотношения ионообменных центров основан на том, что гидрофосфатная составляющая повышает устойчивость и стабильность состава сорбента в агрессивных средах в отличие от

Таблица 1. Составы синтезированных сорбентов

Образец	Содержание, мас. %				Состав
	ZrO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O	
1	6.17	40.11	31.71	22.01	Zr _{0,1} TiO(HPO ₄) _{0,89} (OH) _{0,62} ·1.68H ₂ O
2	6.89	45.06	24.41	23.64	Zr _{0,1} TiO(HPO ₄) _{0,61} (OH) _{1,18} ·1.42H ₂ O
3	7.52	48.50	18.94	25.04	Zr _{0,1} TiO(HPO ₄) _{0,44} (OH) _{1,52} ·1.31H ₂ O

гидроксидной, которая в большей степени подвержена деструкции и растворению [14].

После определения составов синтезированные сорбенты подвергали размолу и ситованию через сито с размером ячейки 0.05 мм, затем определяли физические параметры воздушно-сухих сорбентов: удельную поверхность ($S_{уд}$), средний диаметр частиц (d) и объем (V) пор (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что все образцы обладают хорошо развитой удельной поверхностью. Однако по мере уменьшения содержания фосфатной составляющей и увеличения гидроксидной в составе образца удельная поверхность и объем пор несколько увеличиваются, средний размер частиц уменьшается. Согласно [11], такая зависимость связана с присутствием в составе синтезированных соединений оксигидроксида титана(IV) (TiO(OH)₂), более дисперсного в сравнении с гидрофосфатом оксититана (TiOHPO₄).

На примере сорбции ионов сурьмы(III) из водных сред исследованы катионные/анионные свойства синтезированных ионитов в кислой и щелочной областях. Растворы моделировали составы технологических кубовых остатков атомных электростанций, использующих водо-водяные корпусные энергетические ядерные реакторы, основными компонентами которых являются нитратные соли натрия и калия [12]. Исследования проводили в статическом режиме при отношении жидкой и твердой фаз, равном 100, и различных значениях pH (исходное значение pH раствора ~7).

В табл. 3 представлены результаты исследования по сорбционному извлечению ионов сурьмы(III) из раствора в кислой области значений pH. Видно, что сорбенты проявляют селективность в отношении катионов сурьмы на фоне существенно превосходящего содержания макрокомпонентов раствора, о чем свидетельствуют рассчитанные значения степеней извлечения и коэффициентов распределения при данном отношении фаз. Образец 1 обладает более высоким значением K_d по сравнению с образцами 2 и 3, что непосредственно связано с большим содержанием катионообменных функциональных групп (HPO₄²⁻) в его составе.

В работе изучено сорбционное извлечение катионов сурьмы(III) во времени (рис. 1). Экспериментально найдено, что все синтезированные

сорбенты обладают повышенным сродством к катионам сурьмы(III) на фоне многократно превышающих по содержанию катионов металлов. При осуществлении процесса сорбции в течение 20–30 мин практически вся сурьма(III) извлекается всеми синтезированными ионитами. Хорошо развитая удельная поверхность образцов обеспечивает доступность Sb(III) к активным центрам образцов и способствует более полному протеканию процесса ионообменного замещения.

В табл. 4 представлены результаты сорбционного извлечения ионов сурьмы(III) из раствора в щелочной области значений pH. Согласно данным [11], выдержка в течение 10–12 дней раствора при pH 12 обеспечивает переход катионной формы сурьмы(III) в анионную. Доказательством этого служат экспериментальные данные по отсутствию сорбционного извлечения ионов сурьмы(III) на сорбенте, содержащем только катионообменные функциональные центры – сорбционное извлечение ионов Sb(III) из раствора осуществляли сорбентом состава TiOHPO₄·2.72 H₂O при отношении жидкой и твердой фаз Ж : Т = 100 (состав раствора (г/л): Na⁺ – 7.4, K⁺ – 3.6, NO₃⁻ – 20, BO₃³⁻ – 9.5, Sb³⁺ – 0.99×10^{-3}); остаточное содержание Sb³⁺ – 0.97×10^{-3} г/л.

Экспериментально установлено (табл. 4), что все образцы проявляют сродство к анионной форме сурьмы. Наилучший результат на фоне многократно превышающих по содержанию анионов в растворе показал образец 3. Селективность сорбционных матриц повышается с увеличением содержания функциональных центров (ОН⁻-групп) в составе сорбента, о чем свидетельствуют значения R и K_d .

Проведение повторной стадии сорбционного извлечения на образце состава Zr_{0,1}TiO(HPO₄)_{0,44}(OH)_{1,52}·1.31H₂O в тех же условиях

Таблица 2. Физические параметры синтезированных сорбентов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	d , нм	V , см ³ /г
1	51.29	8.03	0.14
2	57.46	7.45	0.17
3	61.83	7.12	0.19

Таблица 3. Сорбционное извлечение ионов сурьмы при pH 2 и Ж: T = 100 (состав раствора (г/л): Na^+ – 8.11, K^+ – 4.01, NO_3^- – 28.27, Sb^{3+} – 1.81×10^{-3})

Образец	S , мг/л	R^* , %	K_d , мг/г
1	0.0109	99.4	16506
2	0.0181	99.0	9900
3	0.0199	98.9	8995

* Степень извлечения катионов сурьмы(III) из раствора.

Таблица 4. Сорбционное извлечение ионов сурьмы при pH 12 и Ж: T = 100 (состав раствора (г/л): Na^+ – 7.94, K^+ – 3.89, NO_3^- – 27.57, Sb^{3+} – 1.76×10^{-3})

Образец	S , мг/л	R^* , %	K_d , мг/г
1	0.4664	73.5	277
2	0.2341	86.7	653
3	0.0387	97.8	4448

* Степень извлечения анионной формы сурьмы(III) из раствора.

Таблица 5. Постадийное извлечение ионов сурьмы сорбентом состава $\text{Zr}_{0.1}\text{TiO}(\text{HPO}_4)_{0.44}(\text{OH})_{1.52} \cdot 1.31\text{H}_2\text{O}$ при pH 12 и Ж: T = 100 (состав раствора (г/л): Na^+ – 7.94, K^+ – 3.89, NO_3^- – 27.57)

Стадия	S , мг/л	R^* , %	K_d , мг/г
0	1.76	—	—
1	0.0387	97.8	4448
2	0.0012	96.9	3125

* Степень извлечения анионной формы сурьмы(III) из раствора на разных стадиях.

(pH, Ж : T) способствует более глубокой доочистки раствора от анионов сурьмы(III) из многокомпонентного высокосолевого раствора (табл. 5), о чем свидетельствует суммарная степень извлечения 99.9%.

В работе изучено сорбционное извлечение анионов сурьмы(III) во времени. Результаты представлены на рис. 2. Вид кривых идентичен для всех составов образцов, однако более пологий характер кривой у образца 3, что связано с большим содержанием анионообменных функциональных групп. Вследствие развитой удельной поверхности и как результат доступности активных центров при осуществлении процесса сорбции в течение 30–40 мин большая часть сурьмы(III) извлекается всеми синтезированными ионитами.

Таким образом, в работе разработаны составы сорбентов на основе гидроксофосфатов оксититана(IV), модифицированных катионами цирко-

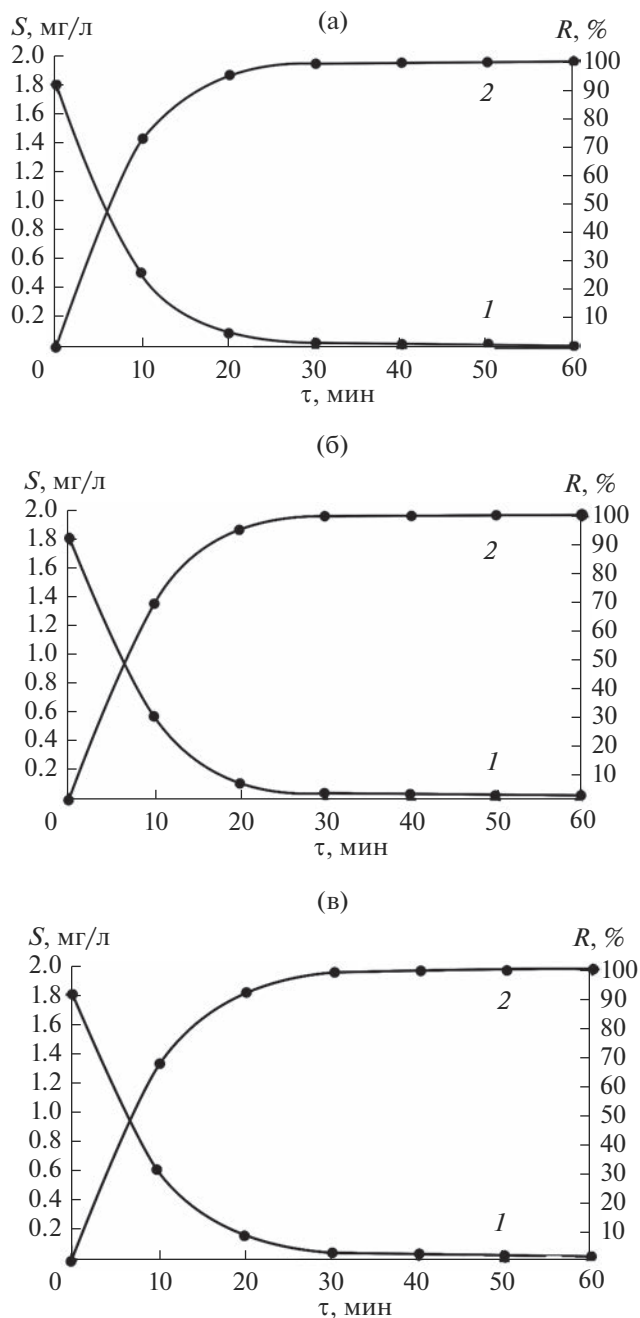


Рис. 1. Зависимости остаточного содержания ионов сурьмы в растворе (1) и степени извлечения (2) от времени сорбции при pH 2:

а – $\text{Zr}_{0.1}\text{TiO}(\text{HPO}_4)_{0.89}(\text{OH})_{0.62} \cdot 1.68\text{H}_2\text{O}$,
б – $\text{Zr}_{0.1}\text{TiO}(\text{HPO}_4)_{0.61}(\text{OH})_{1.18} \cdot 1.42\text{H}_2\text{O}$,
в – $\text{Zr}_{0.1}\text{TiO}(\text{HPO}_4)_{0.44}(\text{OH})_{1.52} \cdot 1.31\text{H}_2\text{O}$.

ния(IV), для эффективного извлечения ионов сурьмы(III) из растворов. Синтезированные образцы апробированы при сорбции ионов Sb^{3+} и SbO_3^{3-} из многокомпонентных высокосолесовых растворов, моделирующих составы кубовых остатков атомных электростанций.

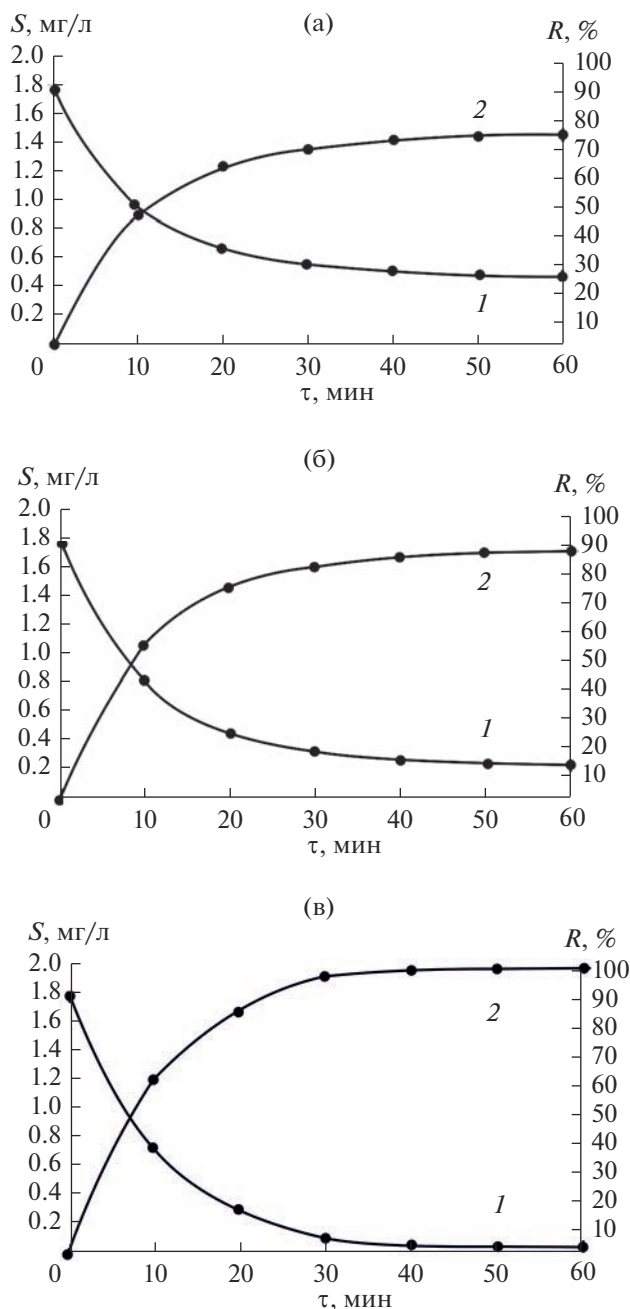


Рис. 2. Зависимости остаточного содержания ионов сурьмы в растворе (1) и степени извлечения (2) от времени сорбции при pH 12:

а – $Zr_{0.1}TiO(HPO_4)_{0.89}(OH)_{0.62} \cdot 1.68H_2O$,
 б – $Zr_{0.1}TiO(HPO_4)_{0.61}(OH)_{1.18} \cdot 1.42H_2O$,
 в – $Zr_{0.1}TiO(HPO_4)_{0.44}(OH)_{1.52} \cdot 1.31H_2O$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны составы сорбционных материалов на основе оксигидроксофосфатов титана(IV), модифицированных катионами циркония(IV) и содержащих катионные, представленные HPO_4^{2-} -группами, и анионные, представленные OH^- -груп-

пами, функциональные центры. Такие составы позволяют извлекать ионы токсичных металлов из кислых и щелочных сред.

Проведена апробация разработанных образцов на примере сорбционного извлечения катионов/анионов сурьмы(III) из высокосолевых многокомпонентных модельных растворов. Разработанные сорбционные материалы могут быть использованы в широком диапазоне значений pH при извлечении ионов сурьмы(III).

Изучена кинетика сорбции катионов/анионов сурьмы(III). Экспериментально определено, что при осуществлении процесса сорбции в течение 20–30 мин практически все катионы сурьмы извлекаются из кислой области синтезированными ионитами, а при осуществлении процесса в течение 30–40 мин извлекается большая часть анионов сурьмы(III) из щелочной области.

Таким образом, показана возможность применения модифицированных сорбентов для глубокой очистки от радионуклидов сурьмы многокомпонентных растворов сложного состава, образующихся при эксплуатации атомных энергетических реакторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование профинансировано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по научной теме 0186-2022-0009 (регистрационный номер FMEZ 2022-0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takahatake Y., Watanabe S., Shibata A., Nomura K., Koma Y. Decontamination of Radioactive Liquid Waste with Hexacyanoferrate(II) // *Procedia Chem.* 2012. № 7. P. 610–615.
2. 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>
3. 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}Cs , ^{60}Co and $^{152+154}Eu$ from Low-Level Radioactive Waste // *Appl. Radiat. Isot.* 2017. № 130. P. 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.09.042>
4. 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>
5. 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>
6. *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>
 7. *Remya Devi P.S., Joshi S., Verma R., Lali A.M., Gantayet 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>
 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. *Korneikov R.I., Ivanenko V.I.* Extraction of Cesium and Strontium Cations from Solutions by Titanium(IV) Phosphate-Based Ion Exchangers // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 5. P. 502–506.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520050088>
 10. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А.* Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии // Матер. 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.
 11. *Korneikov R.I., Ivanenko V.I., Petrov A.M.* Extraction of Antimony(III) Ions from Solutions by Sorbents Based on Titanium(IV) Compounds // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 5. P. 524–528.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521050046>
 12. *Рябчиков Б.Е.* Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
 13. *Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Korneikov R.I., Kalinikov V.T.* Increase in the Performance of Titanium Phosphate Sorbents by Modifying with Transition Metal Cations // *Doklady Chemistry*. 2011. V. 439. № 2. P. 230–232.
<https://doi.org/10.1134/S0012500811080039>
 14. *Korneikov R.I., Aksenova S.V., Ivanenko V.I., Lokshin E.P.* Stability of Titanyl Hydrogen Phosphates in Aqueous Media // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 7. P. 689–693.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518070063>
 15. *Ivanenko V.I., Korneikov R.I., Lokshin E.P.* Immobilization of Metal Cations with Titanium Phosphate Sorbents // *Radiochemistry*. 2016. V. 58. № 2. P. 159–166.
<https://doi.org/10.1134/S1066362216020089>