

УДК 546.42:621.039.72

СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА(III, IV) МАРКИ МДМ: ПОЛУЧЕНИЕ, СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ СТРОНЦИЯ И РАДИЯ

© 2024 г. В. В. Милютин*, О. А. Кононенко, Н. А. Некрасова

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп.4
*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Получена 21.03.2024, после доработки 02.05.2024, принята к публикации 07.05.2024

Определены оптимальные условия синтеза гранулированного сорбента на основе смешанного оксида Mn(III, IV) путем взаимодействия водных растворов $MnSO_4$ и $KMnO_4$ в щелочной среде: мольное отношение Mn^{2+}/MnO_4^- 1.70–1.80; pH реакционной смеси 11.0–12.5; температура прокаливания 220°C. Для сорбента, полученного в оптимальных условиях, определены значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr в 0.01 М растворе $CaCl_2$, статической обменной емкости по кальцию, гидромеханической прочности гранул, а также зависимости K_d ^{90}Sr от концентрации ионов натрия и кальция. Показано, что полученный сорбент обладает более высокими сорбционными характеристиками по отношению к стронцию по сравнению с известными сорбентами. Разработана технология получения опытно-промышленных партий сорбента, получившего наименование МДМ. Приведены примеры использования сорбента МДМ для очистки различных видов жидких радиоактивных отходов от радионуклидов стронция и радия.

Ключевые слова: неорганический сорбент, оксиды Mn(III, IV), получение, радиоактивные отходы, стронций-90, радий-226, очистка

DOI: 10.31857/S0033831124040067

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных видов радиоактивных отходов (РАО), образующихся при получении и использовании радиоактивных веществ в различных отраслях науки и техники, наибольшую опасность представляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) низкого и среднего уровня активности ввиду их большого объема, высокой суммарной активности, а также возможности неконтролируемого распространения в окружающей среде при радиационных авариях.

Среди способов, применяемых для очистки ЖРО от радиоактивных веществ, важное место занимают сорбционные методы ввиду возможности селективного извлечения радионуклидов из сложных по составу растворов, а также простоты технической реализации метода. В большинстве случаев сорбционные методы используют для извлечения долгоживущих радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr , вносящих основной вклад в суммарную радиоактивность ЖРО низкого и среднего уровня активности [1].

Долгоживущий радионуклид ^{90}Sr обладает высокой радиотоксичностью, которая связана с возможностью замещения кальция в костях радиоактивным стронцием при поступлении воды или пищи,

загрязненной ^{90}Sr , внутрь человеческого организма [2]. В связи с этим задача эффективной очистки ЖРО, а также радиоактивно-загрязненных природных вод от ^{90}Sr является весьма актуальной.

Для извлечения радиостронция из водных растворов, в которых он находится в основном в катионной форме, применяется метод ионного обмена с использованием органических ионообменных смол, а также природных и синтетических неорганических сорбентов различных типов [3]. Наибольшее распространение для сорбции радионуклидов стронция получили неорганические сорбенты, которые по сравнению с органическими ионитами обладают повышенной селективностью к стронцию, а также высокой химической, термической и радиационной стойкостью [4, 5].

В качестве сорбентов стронция используют: природные алюмосиликаты (глины) [6–8], природные и синтетические цеолиты [9, 10], оксигидратные сорбенты [11–14], фосфаты кальция, титана и циркония [15–18], титанаты и титаносиликаты щелочных металлов [19–26]. Среди неорганических сорбентов высокую селективность по отношению к стронцию проявляют смешанные оксигидраты марганца(III, IV) [27–32]. Селективность неорганических

сорбентов на основе оксигидратов марганца обусловлена в первую очередь так называемым «цеолитным» эффектом, когда матрица сорбента наиболее прочно удерживает ион, размер которого максимально близко соответствует размеру входных окон в кристаллической решетке сорбента [33–35].

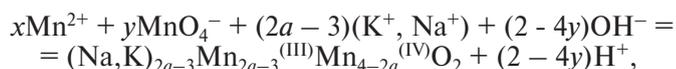
Большинство перечисленных выше сорбентов на основе смешанных оксигидратов марганца(III, IV) в процессе синтеза получают в мелкодисперсном состоянии, что исключает возможность их использования в режиме динамической сорбции.

Известен метод получения гранулированного сорбента марки ИСМ-S на основе смешанного оксида марганца(III, IV) в натрий-калиевой форме со структурой бернессита [36]. В работе [37] исследована сорбция ^{90}Sr на данном сорбенте из модельных растворов и воды промышленного водоема накопителя ПО «Маяк». Была показана высокая селективность сорбента ИСМ-S к стронцию в присутствии ионов кальция. Результаты стендовых испытаний показали возможность очистки от стронция радиоактивно-загрязненных вод промышленного водоема до норм сброса в открытую гидросеть в режиме сорбция–десорбция–регенерация. К сожалению, в начале 2000-х гг. выпуск сорбента ИСМ-S прекращен, что не позволяет рассматривать его в качестве перспективного сорбента для очистки ЖРО от радионуклидов стронция.

Настоящая работа является обобщением результатов исследований, направленных на разработку метода синтеза гранулированного неорганического сорбента на основе оксида марганца(III, IV), обладающего высокими сорбционно-селективными и эксплуатационными характеристиками, итогов адаптации разработанного метода для получения опытно-промышленных партий сорбента и результатов испытаний синтезированного сорбента для очистки реальных ЖРО от радионуклидов стронция и радия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основу синтеза сорбентов на основе оксида марганца(III, IV) была положена реакция окисления соединений марганца(II) перманганатом калия в щелочной среде согласно следующему уравнению реакции:



где $a = x/y$.

В соответствии с приведенным уравнением в щелочной среде при $x/y > 1.5$ происходит неполное окисление Mn(II) с образованием смешанного оксида Mn(III, IV), содержащего ионы щелочных металлов Na и K, играющие роль ионообменных групп. При синтезе варьировали следующие параметры:

мольное отношение $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$, pH реакционной смеси и температуру прокалики.

Синтез образцов сорбентов проводили по следующей методике. В стеклянный стакан объемом 1 дм³ наливали 600 см³ 0.15 М раствора MnSO_4 и при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой добавляли 10 М раствор NaOH до достижения pH смеси 10–11. Не прекращая перемешивания, в полученную суспензию гидроксида марганца(II) добавляли определенное количество 0.50 М раствора KMnO_4 . Полученную суспензию осадка перемешивали и корректировали значение pH суспензии в диапазоне 10.5–12.0 1.0 М раствором NaOH. Образовавшийся осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение 16 ч. Затем осветленную часть раствора декантировали, а сгущенную суспензию осадка фильтровали через бумажный фильтр под вакуумом. Осадок на фильтре тщательно промывали дистиллированной водой и прокаливали на воздухе в диапазоне температур 120–250°C. Прокаленный материал после охлаждения погружали в воду, при этом происходило самопроизвольное растрескивание (декриптация) образца с получением гранулированного материала. Гранулят отмывали от мелкой фракции методом декантации, измельчали и рассеивали на сите с получением фракции сорбента 0.25–1.00 мм. Полученный сорбент высушивали на воздухе при 105°C до постоянной массы.

Кроме синтезированных образцов при проведении сравнительных испытаний использовали следующие сорбенты:

– ИСМ-S – смешанный оксид марганца(III, IV) в натрий-калиевой форме, лабораторный образец, синтезирован в Пермском государственном техническом университете;

– NaA – синтетический цеолит типа А, изготовитель – Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов, Башкортостан, ТУ 2163-003-15285215–2006;

– клиноптилолит Холинского месторождения, Читинская обл., содержание основной породы 60 мас%, остальное – кварц, иллит и другие сопутствующие минералы;

– Токем-100 – сульфокатионит в натриевой форме, изготовитель – ПО «ТОКЕМ», Кемерово, ТУ 2227-023-72285630-2011.

Перед использованием сорбенты промывали водой, рассеивали на сите с получением фракции сорбента 0.25–1.00 мм и высушивали на воздухе при 105°C до постоянной массы.

Сорбционные характеристики сорбентов определяли в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0.1 г, взвешенной с точностью 0.0001 г с 20 см³ раствора в течение 24 ч. В качестве жидкой фазы использовали раствор хлорида кальция с

концентрацией 0.01 моль/дм³, рН 6.0, содержащий метку радионуклида ⁹⁰Sr в количестве ~10⁵ Бк/дм³.

После окончания перемешивания сорбент отделяли от раствора путем фильтрования через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате удельную активность ⁹⁰Sr и концентрацию ионов кальция. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) ⁹⁰Sr и статической обменной емкости (СЕ) по кальцию по формулам:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

$$CE = (C_0 - C_p) \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (2)$$

где A_0 , A_p – соответственно удельная активность радионуклида ⁹⁰Sr в исходном растворе и в фильтрате, Бк/дм³; C_0 , C_p – соответственно концентрация ионов Ca²⁺ в исходном растворе и в фильтрате, ммоль/см³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

При испытаниях проводили не менее двух параллельных экспериментов, относительное расхождение значений K_d не превышало 10–15%, значений СЕ – не более 3–5%.

Зависимость K_d ⁹⁰Sr от концентрации ионов натрия и кальция снимали в аналогичных условиях в растворах 0.1–1.3 моль/дм³ NaNO₃ и 0.01–0.08 моль/дм³ CaCl₂ соответственно.

Удельную активность ⁹⁰Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием универсального спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия). Пробы перед измерением выдерживали в течение не менее 10 сут для установления радиоактивного равновесия пары ⁹⁰Sr–⁹⁰Y.

Концентрацию ионов Ca²⁺ в растворах определяли методом комплексонометрического титрования [38].

Эксперименты в динамических условиях проводили по следующей методике: 3.0 см³ сорбента фракции 0.25–0.50 мм, предварительно выдержанного под слоем воды в течение не менее 12 ч, в виде водной суспензии количественно переносили в стеклянную колонку с внутренним диаметром 9.5 мм. Высота слоя сорбента в колонке – 42 мм, соотношение высоты к диаметру колонки (h/d) = 4.4. В качестве очищаемого раствора использовали водопроводную воду г. Москва с содержанием 330 мг/дм³ и общей жесткостью 3.8 мг-экв/дм³, рН 7.6–7.8, содержащую метку радионуклида ⁹⁰Sr в количестве ~10⁵ Бк/дм³.

При сорбции через сорбент при помощи перистальтического насоса марки Longerpump BQ-50J (КНР) пропускали раствор со скоростью 15 см³/ч

(5.0 колоночных объемов (к.о.) в час). Фильтраты после колонки собирали по фракциям и определяли в них удельную активность ⁹⁰Sr. По результатам анализа фильтратов определяли объем раствора, выраженного в к.о., прошедшего до достижения 1%-ного проскока по ⁹⁰Sr.

Гидромеханическую прочность (ГМП) сорбентов определяли следующим образом: навеску сухого сорбента массой 1.00 ± 0.01 г с размером гранул 0.25–1.00 мм непрерывно перемешивали с 20 см³ воды в течение 24 часов. Затем сорбент количественно переносили на сито с размером ячеек 0.25 мм, тщательно промывали гранулы сорбента водой, сушили при 105°C до постоянной массы. После охлаждения до комнатной температуры сорбент взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.01 г. Величину ГМП, выраженную в процентах, рассчитывали по формуле

$$\text{ГМП} = \frac{m_k}{m_0} \times 100\%, \quad (3)$$

где m_k , m_0 – масса сорбента после и до перемешивания соответственно, г.

Рентгеноструктурный анализ материалов проводили с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра Philips ADP 10 с графитовым монохроматором, излучение CuK α .

Термогравиметрический анализ проводили с использованием дериватографа Q-1500 системы Paulik–Paulik–Erdey (Венгрия).

Химический состав сорбентов определяли после растворения навески материала в концентрированной соляной кислоте и анализа полученного раствора на содержание марганца, калия и натрия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США). Содержание Mn(III) и Mn(IV) определяли по методике [39].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При оптимизации условий синтеза сорбентов на основе оксида марганца(III, IV) в качестве целевых использовали следующие параметры: коэффициент распределения (K_d) ⁹⁰Sr, статическую обменную емкость сорбента (СЕ) по кальцию и гидромеханическую прочность гранул сорбента (ГМП).

Проведенные эксперименты показали, что образцы, обладающие максимальными значениями K_d , СЕ и ГМП, формируются при следующих условиях синтеза: мольное отношение Mn²⁺/MnO₄⁻ 1.70–1.80; рН реакционной смеси 11.0–12.5; температура прокаливания 220°C.

Для определения характера процессов, происходящих при прокалке осадка смешанного оксида Mn(III, IV), был проведен термогравиметрический анализ, результаты которого приведены на рис. 1.

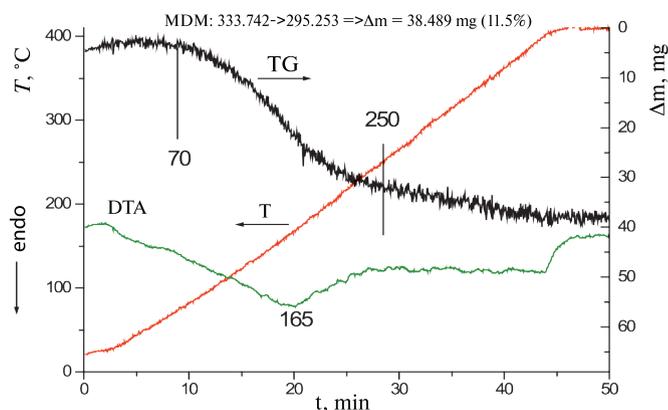


Рис. 1. Дериватограмма образца смешанного оксида Mn(III, IV).

Приведенная дериватограмма показывает, что при нагреве образца оксида Mn(III, IV) в диапазоне температур 70–250°C происходят эндотермические процессы удаления физически связанной воды, а также окисления OH-групп с образованием в составе твердой фазы групп ≡Mn–OH и ≡Mn–O–Mn≡. В процессе окисления происходит уменьшение обменных OH-групп и соответственно снижение емкости по макрокомпоненту – ионам кальция, при этом значения K_d микрокомпонента – ^{90}Sr – при

Таблица 1. Сравнительные сорбционные и физико-химические характеристики образца сорбента на основе оксида марганца(III, IV) и сорбента ИСМ-S

Тип сорбента	Характеристики сорбента		
	K_d ^{90}Sr , $\text{см}^3/\text{г}$	СЕ, мг-экв/г	ГМП, %
Оксид марганца(III, IV)	1700 ± 150	1.45 ± 0.03	83 ± 3
ИСМ-S	1300 ± 150	1.30 ± 0.02	82 ± 2

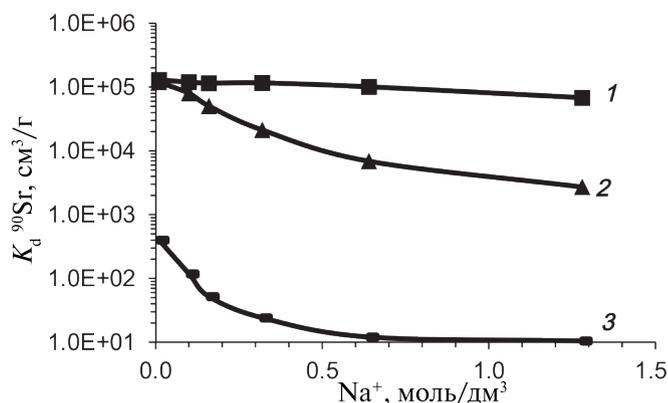


Рис. 2. Зависимость K_d ^{90}Sr от концентрации ионов натрия на сорбентах: 1 – оксид Mn(III, IV), 2 – цеолит Na-A, 3 – сульфокатионит Токем-100.

температуре прокалики ниже 220°C остаются практически на постоянном уровне, а при дальнейшем повышении температуры начинают снижаться. Селективная сорбция стронция на образцах оксида Mn(III, IV) связана, по-видимому, с формированием в составе твердой фазы оптимального соотношения групп ≡Mn–OH и ≡Mn–O–Mn≡, обеспечивающего высокую емкость и селективность сорбента. Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы сорбентов, прокаленных при температурах до 220°C, имеют рентгеноаморфную структуру.

Гидромеханическая прочность гранул при повышении температуры прокалики закономерно увеличивается и достигает своего максимума при температуре 220–240°C. Таким образом, оптимальная температура прокалики для получения сорбента с высокими сорбционно-селективными и эксплуатационными характеристиками составляет 220°C.

Все дальнейшие эксперименты проводили с использованием образца, полученного в вышеприведенных оптимальных условиях. Химический состав сорбента выражается следующей brutto-формулой: $(\text{Na}, \text{K})_{0.23-0.25}\text{Mn}_{0.23-0.25}^{(\text{III})}\text{Mn}_{0.75-0.78}^{(\text{IV})}\text{O}_2 \times (1.6-1.8)\text{H}_2\text{O}$.

В табл. 1 приведены сравнительные сорбционные и физико-химические характеристики образца сорбента на основе оксида марганца(III, IV), полученного при оптимальных условиях синтеза, и сорбента ИСМ-S.

Как видно из табл. 1, сорбент, синтезированный в оптимальных условиях, обладает более высокими сорбционными характеристиками по отношению к ^{90}Sr и повышенной обменной емкостью по кальцию по сравнению с сорбентом ИСМ-S.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости K_d ^{90}Sr на образце оксида Mn(III, IV), а также синтетического цеолита Na-A и сульфокатионита Токем-100 от концентрации ионов натрия и кальция соответственно.

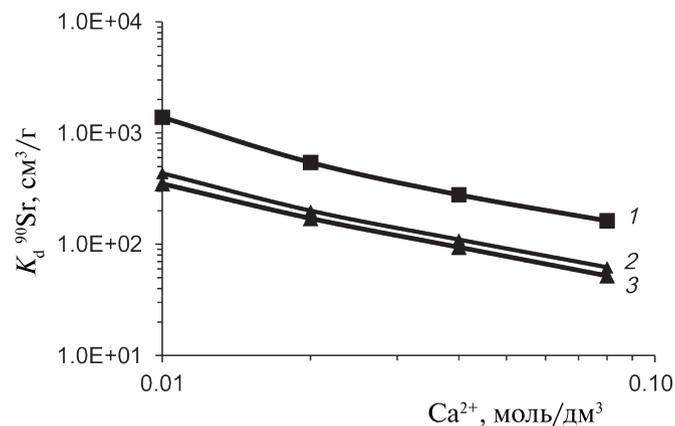


Рис. 3. Зависимость K_d ^{90}Sr от концентрации ионов кальция на сорбентах: 1 – оксид Mn(III, IV), 2 – сульфокатионит Токем-100, 3 – цеолит Na-A.

Таблица 2. Количество пропущенной водопроводной воды до наступления 1%-ного проскока по ^{90}Sr ($V_{0,01}$) для различных сорбентов

Тип сорбента	Сульфокатионит	Клиноптилолит	Цеолит NaA	Оксид Mn(III, IV)
$V_{0,01}$, к.о.	600	160	550	2100

Представленные результаты показывают, что сорбционные характеристики сорбента на основе оксида Mn(III, IV) значительно превосходят характеристики синтетического цеолита Na-A и сульфокатионита Токем-100 во всем исследованном диапазоне концентраций ионов натрия и кальция.

При сравнении рис. 2 и 3 видно, что на сорбцию стронция ионы кальция влияют значительно сильнее, чем ионы натрия, для всех изученных сорбентов, что связано с близостью химических свойств и ионных радиусов ионов стронция и кальция.

Синтезированный сорбент на основе оксида Mn(III, IV) был испытан для очистки водопроводной воды г. Москва от ^{90}Sr в динамических условиях. Для получения сравнительных результатов в аналогичных условиях проводили очистку воды с использованием синтетического цеолита Na-A, сульфокатионита Токем-100 и клиноптилолита. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что использование оксида Mn(III, IV) позволяет очистить от ^{90}Sr 2100 колоночных объемов водопроводной воды, что в 3.5–16 раз больше по сравнению с другими изученными сорбентами.

Для получения укрупненных партий различных типов неорганических сорбентов, в том числе на основе оксидов марганца, в ИФХЭ РАН была создана опытная установка синтеза неорганических сорбентов, состоящая из реактора с мешалкой объемом 1 м³, вакуумного нутч-фильтра, сушильной печи, вспомогательного и емкостного оборудования.

На данной установке была отработана технология получения укрупненных (15–20 кг) партий сорбента на основе оксида Mn(III, IV). Сорбционные характеристики лабораторных и опытно-промышленных образцов сорбентов практически совпадали. Полученный сорбент был использован в блоке сорбционной очистки передвижной установки «ЭКО-2». На данной установке было очищено от радионуклидов ^{90}Sr и ^{226}Ra 58 м³ ЖРО из емкости-хранилища ТРО Ростовского спецкомбината «Радон» и 500 м³ ЖРО из емкости-хранилища ТРО Мурманского спецкомбината «Радон». В обоих случаях удельная активность ^{90}Sr и ^{226}Ra в очищенной воде на протяжении всего времени испытаний не превышала 1 Бк/дм³, при этом ресурс сорбента полностью не был исчерпан [40].

В процессе испытаний было обнаружено, что при длительной эксплуатации установки происходит постепенное увеличение гидравлического сопротивления слоя сорбента, связанное с механическим разрушением гранул. Для получения сорбента с более высокой гидромеханической прочностью было предложено в суспензию готового осадка внести добавки органических веществ: поливиниловый спирт, полиакриламид, ОП-10 (неионогенный ПАВ), сульфолон (анионоактивный ПАВ). Внесение органических добавок в количестве не более 5% от массы осадка позволило получить гранулы сорбента с гидромеханической прочностью 95–96% без ухудшения сорбционных характеристик [41]. Получаемый по усовершенствованной технологии сорбент получил наименование МДМ, выпускается по ТУ 2641-001-51255813-2005.

Сорбент МДМ был использован для очистки от ^{226}Ra ЖРО пункта хранения радиоактивных отходов «Саакадзе», Грузия. С использованием колонки, заполненной 75 л сорбента МДМ, было очищено 50 м³ ЖРО до норм сброса в открытую гидросеть [42].

Таким образом, проведенные исследования позволили определить оптимальные условия синтеза гранулированного сорбента на основе оксидов марганца(III, IV), обладающего высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к стронцию; провести адаптацию разработанного метода для получения опытно-промышленных партий сорбента; разработать усовершенствованную технологию получения сорбента с более высокой механической прочностью гранул. Полученный сорбент, получивший наименование МДМ, продемонстрировал высокую эффективность при опытно-промышленных испытаниях очистки ЖРО различного состава от радионуклидов стронция и радия.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Myasoedov B.F., Kalmykov S.N.* // *Mendeleev Commun.* 2015. Vol. 25. N 5. P. 319–328.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2015.09.001>.
2. *Castrillejo M., Casacuberta N., Breier C.F., Pike S.M., Masqué P., Buessler K.O.* // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50. N 1. P. 173–180.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03903>.
3. *Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kaptakov V.O., Kozlitin E.A.* // *Adsorption.* 2023. Vol. 29. P. 323–334.
<https://doi.org/10.1007/s10450-023-00407-w>.
4. *Wilmarth W.R., Lumetta G.J., Johnson M.E., Poirier M.R., Thompson M.C., Suggs P.C., Machara N.P.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2011. Vol. 29. P. 1–48.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2011.539134>.
5. *Voronina A.V., Semenishchev V.S., Gupta D.K.* // *Strontium Contamination in the Environment: vol. 88 of The Series of Environmental Chemistry*, Springer, 2020, pp. 203–226.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4_11.
6. *Hartmann E., Geckis H., Rabung T., Lützenkirchen J., Fanghänel T.* // *Radiochim. Acta.* 2008. Vol. 96. N 9. P. 699–707.
<https://doi.org/10.1524/ract.2008.1556>.
7. *Milyutin V.V., Gelis V.M., Nekrasova N.A., Kononenko O.A., Vezentsev A.I., Volovicheva N.A., Korol'kova S.V.* // *Radiochemistry.* 2012. Vol. 54. N 1. P. 75–78.
<https://doi.org/10.1134/S1066362212010110>.
8. *Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Belousov P.E., Krupskaya V.V.* // *Radiochemistry.* 2021. Vol. 63. N 6. P. 741–746.
<https://doi.org/10.1134/S1066362221060059>.
9. *Misaelides P.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. Vol. 144. N 1. P. 15–18.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.024>.
10. *Kwon S., Choi Y., Sigh B.K.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 506. Article 145029.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145029>.
11. *Kuznetsov V.A., Generalova V.A.* // *Radiochemistry.* 2000. Vol. 42. N 2. P. 166–169.
12. *Valsala T.P., Joseph A., Sonar N.L., Sonavane M.S., Shah J.G., Raj K., Venugopal V.* // *J. Nucl. Mater.* 2010. Vol. 404. N 2. P. 138–143.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.07.017>.
13. *Singh B.K., Tomar R., Kumar S., Kar A.S., Tomar B.S., Ramanathan S., Manchanda V.K.* // *Radiochim. Acta.* 2014. Vol. 102. N 3. P. 255–261.
<https://doi.org/10.1515/ract-2014-2118>.
14. *Voronina A.V., Semenishchev V.S.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. Vol. 307. P. 577–590.
<https://doi.org/10.1007/s10967-015-4197-z>.
15. *Ivanets A., Milyutin V., Shashkova I., Kitikova N., Nekrasova N., Radkevich A.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 324. N 3. P. 1115–1123.
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07140-6>.
16. *Thakkar R., Chudasama U.* // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 172. N 1. P. 129–137.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.154>.
17. *Korneikov R.I., Ivanenko V.I.* // *Inorg. Mater.* 2020. Vol. 56. P. 502–506.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520050088>.
18. *Bevara S., Giri P., Patwe S.J., Achary S.N., Mishra R.K., Kumar A., Sinha A.K., Kaushik C.P., Tyagi A.K.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6. N 2. P. 2248–2261.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.013>.
19. *Villard A., Toquer G., Siboulet B., Trens P., Grandjean A., Dufrêche J.-F.* // *Chemosphere.* 2018. Vol. 202. P. 33–39.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.017>.
20. *Tratnjek T., Deschanel X., Hertz A., Rey C., Causse J.* // *J. Hazard. Mater.* 2022. Vol. 440. Article 129755.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129755>.
21. *Decaillon J.G., Andres Y., Mokili B.M., Abbe J.C., Tournoux M., Patarin J.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2002. Vol. 20. N 2. P. 273–291.
<https://doi.org/10.1081/SEI-120003027>.
22. *Hobbs D.T., Barnes M.J., Pulmano R.L., Marshall K.M., Edwards T.B., Bronikowski M.G., Fink S.D.* // *Sep. Sci. Technol.* 2005. Vol. 40. N 15. P. 3093–3111.
<https://doi.org/10.1080/01496390500385129>.
23. *Lehto J., Brodtkin L., Harjula R., Tusa E.* // *Nucl. Technol.* 1999. Vol. 127. N 1. P. 81–87.
<https://doi.org/10.13182/NT99-A2985>.
24. *Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Yanicheva N.Yu., Kalashnikova G.O., Ganicheva Ya.Yu.* // *Radiochemistry.* 2017. Vol. 59. N 1. P. 65–69.
<https://doi.org/10.1134/S1066362217010088>.
25. *Park Y., Shin W.S., Reddy G.S., Shin S.-J., Choi S.-J.* // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2010. Vol. 5. N 2. P. 238–242.
<https://doi.org/10.1166/jno.2010.1101>.
26. *Solbra S., Allison N., Waite S., Mihalovsky S.V., A.I., Bortun L.N., Clearfield A.* // *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35. N 3. P. 626–629.
<https://doi.org/10.1021/es000136x>.
27. *Matskevich A.I., Tokar E.A., Sokolnitskaya T.A., Markin N.S., Priimak I.D., Egorin A.M.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2022. Vol. 331. P. 5691–5699.
<https://doi.org/10.1007/s10967-022-08636-z>.
28. *Singh O.V., Tandon S.N.* // *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 1977. Vol. 28. N 8. P. 701–704.
[https://doi.org/10.1016/0020-708X\(77\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0020-708X(77)90088-6).
29. *Ivanets A.I., Milutin V.V., Prozorovich V.G., Kouznetsova T.F., Nekrasova N.A.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019. Vol. 321. N 1. P. 243–253.
<https://doi.org/10.1007/s10967-019-06557-y>.
30. *Egorin A., Sokolnitskaya T., Azarova Y., Portnyagin A., Balanov M., Misko D., Shelestyuk E., Kalashnikova A., Tokar E., Tananaev I., Avramenko V.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. Vol. 317. P. 243–251.
<https://doi.org/10.1007/s10967-018-5905-2>.

31. *Bevara S., Giri P., Achary S.N., Bhallerao G., Mishra R.K., Kumar A., Kaushik C.P., Tyagi A.K.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6. N 6. P. 7200–7213.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.021>.
32. *Cai J., Liu J., Suib S.L.* // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. N 5. P. 2071–2077.
<https://doi.org/10.1021/cm010771h>.
33. *Леонтьева Г.В.* // *ЖПХ.* 1997. Т. 70. № 10. С. 1615–1619.
34. *Feng Q., Kanoh H., Ooi K.* // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9. N 2. P. 319–333.
<https://doi.org/10.1039/a805369c>.
35. *Golden D.C., Dixon J.B., Chen C.C.* // *Clays Clay Miner.* 1986. Vol. 34. P. 511–520.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340503>.
36. *Леонтьева Г.В., Вольхин В.В., Бахирева О.И.* Патент RU 2094115 C1. 1997.
37. *Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Прокофьев Н.Н., Землина Н.П.* // *Радиохимия.* 2003. Т. 45. № 1. С. 62–65.
38. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
39. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 976с.
40. *Карлин Ю.В., Чуйков В.Ю., Адамович Д.В., Сластенников Ю.Т., Ильин В.А., Суменко А.В., Флит В.Ю., Дмитриев С.А., Соболев И.А.* // *Атом. энергия.* 2001. Т. 90. Вып. 1. С. 6–69.
41. *Адамович Д.В., Арустамов А.Э., Гелис В.М., Кононенко О.А., Милютин В.В.* Патент RU 2263536C1. 2004. Опубл. 10.11.2005 // *Б.И.* 2005. № 31.
42. *Савкин А.Е.* // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы.* 2019. Вып. 3 (99). С. 39–50.

Sorbent Based on Manganese(III, IV) Oxides of the MDM Brand: Preparation, Sorption Characteristics and Application for Purification of Liquid Radioactive Waste from Strontium and Radium Radionuclides

V. V. Milyutin*, O. A. Kononenko, and N. A. Nekrasova

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, 119071 Russia

**e-mail: vmilyutin@mail.ru*

Received 21.03.2024; revised 02.05.2024; accepted 07.05.2024

The optimal conditions for the synthesis of a granular sorbent based on mixed Mn(III, IV) oxide by the interaction of aqueous solutions of MnSO_4 and KMnO_4 in an alkaline medium were determined: the molar ratio $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ is 1.70–1.80; the pH of the reaction mixture is 11.0–12.5; the calcination temperature is 220°C. For the sorbent obtained under optimal conditions, the values of the distribution coefficient (K_d) ^{90}Sr in 0.01 M CaCl_2 solution, the static exchange capacity for calcium, the hydromechanical strength of granules, as well as the dependence of K_d ^{90}Sr on the concentration of sodium and calcium ions were determined. It is shown that the resulting sorbent has higher sorption characteristics with respect to strontium compared with known sorbents. A technology has been developed for the production of pilot batches of sorbent, named MDM. Examples of the use of MDM sorbent for the purification of various types of liquid radioactive waste from strontium and radium radionuclides are given.

Keywords: inorganic sorbent, Mn(III, IV) oxides, production, radioactive waste, strontium-90, radium-226, purification