

УДК 544.726:546.791(477)

СОРБЕНТЫ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ И УРАНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

О.И. Закутевский¹, Т.С. Псарева^{1*}, В.В. Стрелко¹, И.З. Журавлев¹, В.Е. Хан²

¹ *Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

² *Институт проблем безопасности атомных электростанций
Национальной академии наук Украины
ул. Кирова, 36-а, Чернобыль, 07270, Украина*

Сорбция урана аморфными сферически гранулированными сорбентами на основе фосфатов поливалентных металлов, синтезированных золь-гель методом, происходит по ионообменно-осадительному механизму. Это определяет их пригодность для одновременного извлечения из жидких радиоактивных отходов как ионов цезия и стронция (ионный обмен), так и соединений урана, америция и, возможно, других трансурановых элементов, находящихся в растворе в анионной форме (преимущественно осадительный механизм). Эффективность предлагаемых сорбентов была подтверждена при дезактивации жидких радиоактивных отходов.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема очистки водных растворов различного происхождения от урана, трансурановых элементов, радионуклидов цезия и стронция актуальна для Украины. Первоочередной задачей является переработка «блочных» вод атомных электростанций [1], шахтных вод Восточного горно-обогатительного комбината [2], сточных вод, накопленных в отстойниках Приднепровского химического завода. Согласно действующим в Украине нормативным документам все эти растворы относятся к классу жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [3].

Наиболее сложным объектом для дезактивации являются «блочные» воды как из-за высокой радиоактивности, так и большего количества различных примесных катионов и анионов [1]. При сорбции катионы фона конкурируют с изотопами цезия, стронция и других радионуклидов, находящихся в растворе в катионной форме, а анионы, в особенности карбонатные и гидрокарбонатные, образуют с ураном прочные анионные комплексы. Эти процессы отрицательно влияют на сорбционную очистку и существенно снижают ионообменную емкость по целевым ионам. Тем не менее, сорбционный метод

извлечения вредных примесей достаточно эффективен, так как технологически более прост по сравнению с другими методами очистки, что важно при работе с ЖРО. Возможность широкого выбора сорбентов для повышения эффективности извлечения микроколичеств радионуклидов и минимизации твердых отходов делают этот метод уникальным.

Сорбенты для дезактивации ЖРО должны быть устойчивыми к радиационному излучению, обладать высокой селективностью и сорбционной емкостью для достижения высокой степени очистки и минимизации объемов утилизируемых твердых отходов. Кроме того, в случае дезактивации ЖРО желательно, чтобы сорбенты были в значительной мере универсальными, то есть одновременно поглощали из раствора не только уран, но также и другие изотопы, формирующие основную активность, в частности, Cs и Sr.

Сорбционные свойства фосфатов поливалентных металлов известны давно; более того, сорбенты этого типа впервые были получены золь-гель методом в 60-х годах прошлого века именно для использования в радиохимии, однако методика синтеза позволяла получать их только в виде мелкозернистых осадков. В Институте сорбции и проблем эндоэкологии

*контактный автор psareva@ispe.kiev.ua
ХФТП 2012. Т. 3. № 2

НАН Украины была разработана оригинальная золь-гель технология непрерывного синтеза сферически гранулированных аморфных фосфатов металлов IV-ой группы [4]. По нашему мнению, сорбенты, полученные по этой технологии, более перспективны для очистки урансодержащих растворов в сорбционной колонне путем фильтрации через слой сорбента (динамические условия) по сравнению с аналогичными сорбентами, имеющими форму мелкозернистых осадков или несферических гранул.

Цель работы состояла в исследовании сорбционных свойств ряда аморфных сферически гранулированных сорбентов на основе фосфатов титана и циркония по отношению к урану, цезию, стронцию и америцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец фосфата титана (TiP-3) синтезировали по золь-гель технологии [4, 5] быстрым смешением растворов $TiCl_4$ и H_3PO_4 , взятых в мольном соотношении $P : Ti = 0.8$, с последующей грануляцией в колонне. Полученный сорбент отмывали от ионов PO_4^{3-} до величины pH промывных вод ~ 4.0 . Образец фосфатосиликата титана получали аналогичным образом из растворов $TiCl_4$, $Na_2Ti_2SiO_7 \cdot 2H_2O$ и H_3PO_4 , соотношение $Ti : P = 1.0$, $Ti : Si = 1.0$.

Синтез H-формы фосфата циркония проводили быстрым смешением растворов $ZrOCl_2$, $AlCl_3$ и H_3PO_4 в необходимой стехиометрии с последующей грануляцией в колонне, отмывкой гранул раствором HCl от избытка ионов Al^{3+} и водой. Солевые формы фосфата циркония получали обработкой H-формы смесью растворов 0.1 М $NaCl + NaOH$ до равновесного значения $pH = 7.0$ и последующим промыванием водой. Для получения NH_4 -формы использовали бинарные растворы 0.1 М ($NH_4Cl + NH_4OH$).

pH метрическое титрование сорбентов проводили по известной методике [6].

Рентгеноструктурные исследования сорбентов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с $CuK\alpha$ -излучателем.

Концентрацию урана (VI) в растворе определяли на фотометре КФК-3. Методика определения U(VI) основана на том, что при

pH 1.0–3.0 ион UO_2^{2+} образует устойчивый комплекс с арсеназо III [7].

Сорбционные свойства фосфатов титана изучали в статических условиях на модельных растворах, содержащих уранилнитрат и в динамических условиях на реальной «блочной» воде ЧАЭС. В статических условиях навеску сорбента с размером зерна 0.25–0.5 мм вносили в баночку, содержащую 50 мл раствора соли $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ известной концентрации, помещали на шейкер и встряхивали до наступления равновесия ($T : Ж = 1 : 2000$).

В динамическом эксперименте 5 см³ сорбента с размером зерна 0.25–0.5 мм помещали в колонку диаметром 8 мм, через которую с помощью перистальтического насоса прокачивали «блочную» воду со скоростью 100 мл/ч. Пробы отбирали каждый час, и определяли концентрацию изотопов Cs^{137} , Sr^{90} , U(VI) и Am^{241} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора технологии и условий очистки определяющим является состояние вредных примесей в растворе. Из литературы известно, что в зависимости от величины pH и анионного состава уран в разбавленных растворах не образует коллоидных частиц, а существует в виде разных по размеру, составу и заряду ионных форм: уранил-катионов, моно- и полиядерных катионных, нейтральных или анионных комплексов (рис. 1) [8].

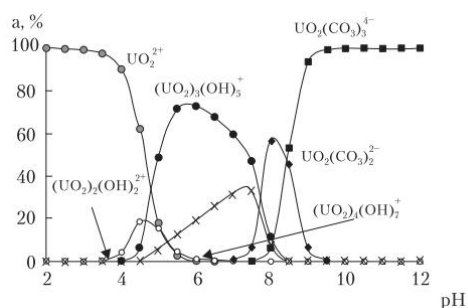


Рис. 1. Распределение ионных форм урана (VI) в зависимости от pH раствора [8]

Фосфаты титана и других элементов IV группы являются катионообменниками. Это подтверждается и кривыми pH-метрического титрования образцов сферически гранулированных фосфата и фосфатосиликата титана и фосфата циркония (рис. 2), которые

свидетельствуют о том, что процесс поглощения катионных форм урана (VI) и других радионуклидов из раствора идет по ионообменному механизму.

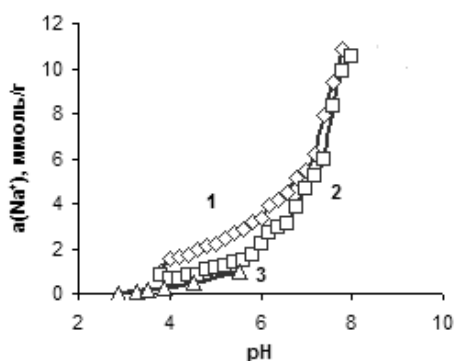


Рис. 2. Кривые pH-метрического титрования образцов фосфата (1) и фосфатосиликата (2) титана, а также фосфата циркония в Н-форме (3) 0.1 М раствором NaOH

Для определения оптимальных условий сорбции были получены зависимости сорбционной емкости фосфата и фосфатосиликата титана от величины pH «блочной» воды (рис. 3). Как видно из кривых pH-зависимости уран сорбируется в узком диапазоне pH 5.0–6.0. Однако при $\text{pH} \geq 6.0$ уран существует в растворе в виде анионных карбонатных комплексов, которые не должны сорбироваться катионообменниками по механизму ионообменного обмена. В действительности, как видно на рис. 3, при $\text{pH} \geq 6.0$ уран (VI) поглощается сорбентом, хотя и в меньших количествах. Очевидно, что в этих условиях сорбция урана протекает по механизму, отличному от ионного обмена. Дальнейшее изучение сорбционных свойств фосфата и фосфатосиликата титана по отношению к урану было проведено для установления механизма сорбции урана.

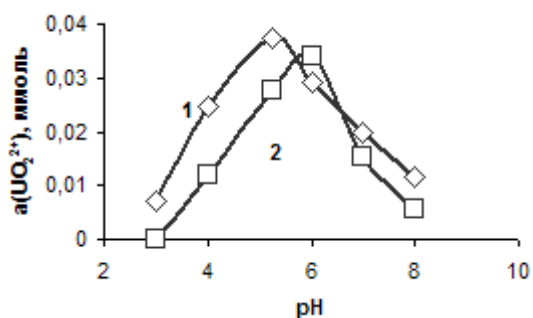


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости фосфата (1) и фосфатосиликата (2) титана от pH «блочной» воды

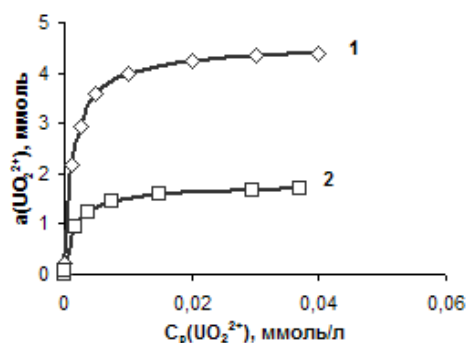


Рис. 4. Изотерма сорбции урана на фосфате (1) и фосфатосиликате (2) титана

Были получены изотермы сорбции урана из растворов с $\text{pH} 5.3 \pm 0.2$, из которых видно, что сорбционные емкости фосфата и фосфатосиликата титана по урану достигают 8.8 мг-экв/г (1.2 г/г сорбента) (рис. 4). Это гораздо больше, чем получается при ионном обмене. В этих же условиях ионообменная емкость фосфата титана, традиционно оцениваемая по иону Na^+ , как видно из кривой pH-метрического титрования, приблизительно в 3 раза меньше и не превышает 2.7 мг-экв/г (рис. 2). Иными словами, получено существенное превышение сорбционной емкости фосфата титана по урану над его ионообменной емкостью по натрию. Для выяснения причины сверхэквивалентного поглощения урана проведено рентгенофазовое исследование образца фосфата титана после сорбции урана. На рентгенограмме отчетливо видны пики фазы фосфата урана в виде кристаллического соединения (рис. 5). В процессе длительной сорбции на поверхности фосфата титана образуется соединение $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Аналогичные результаты были получены для фосфатосиликата титана.

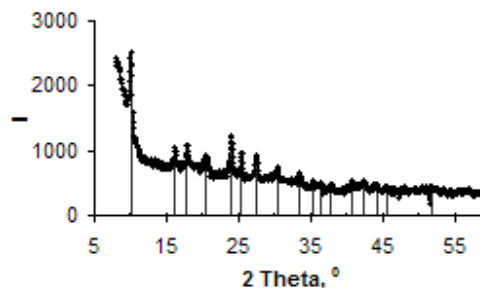


Рис. 5. Рентгенограмма образца фосфата титана после сорбции урана (VI)

Это дало основание считать, что аккумуляция урана фосфатом титана происходит не

только благодаря ионообменной сорбции, но и вследствие дополнительного осаждения фосфата урана на поверхности сорбента. Именно осаждением фосфата урана на поверхности катионита объясняется сорбция урана из «блочной» воды при $pH \geq 6.0$. Такие же процессы происходят и в случае сорбции урана другими аморфными сферически гранулированными сорбентами на основе фосфатов титана и циркония.

Поглощение урана сорбентами по механизму, названному нами ионообменно-осадительным, значительно расширяет рабочую область pH растворов, из которых можно проводить сорбцию. При испытании ряда сорбентов на основе

фосфатов титана и циркония для дезактивации «блочной» воды нет необходимости подкислять раствор до оптимальных значений $pH \approx 5.0-6.0$. Дезактивацию «блочной» воды проводили в динамических условиях, так как исследуемые сорбенты специально синтезированы в виде сферических гранул, наиболее подходящих для фильтрации загрязненных растворов через слой сорбента. Для оптимизации характеристик процесса очистки «блочной» воды в качестве сорбентов были использованы фосфат титана, фосфатосиликат титана в Н-форме и Н-, Na-, NH_4 -формы фосфата циркония (табл. 1).

Таблица 1. Результаты анализа «блочной» воды после очистки в динамических условиях

Сорбент	Концентрация радионуклидов	Cs^{137}	Sr^{90}	Am^{241}	U (VI)
		Бк/л			мг/л
		$3.6 \cdot 10^7$	$3.0 \cdot 10^7$	$5.5 \cdot 10^5$	180
фосфатосиликат титана	после очистки	$1.7 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^5$	25
	степень очистки, %	99.9	99.4	70.9	87.8
фосфат титана	после очистки	$2.5 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^5$	12
	степень очистки, %	99.3	60.0	70.9	93.3
фосфат циркония (Н-форма)	после очистки	$1.6 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^5$	45
	степень очистки, %	99.9	94.7	74.5	75.0
фосфат циркония (Na-форма)	после очистки	$3.5 \cdot 10^6$	$2.7 \cdot 10^6$	$5.5 \cdot 10^5$	150
	степень очистки, %	99.0	91.0	–	16.7
фосфат циркония (NH_4 -форма)	после очистки	$1.8 \cdot 10^6$	$3.0 \cdot 10^6$	$2.6 \cdot 10^5$	82
	степень очистки, %	94.7	95.3	47.3	54.4

Таблица 2. Физико-химические свойства сорбентов на основе фосфатов титана и циркония

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	V_{sp} , см ³ /г	Объем пор с эффективным радиусом < 3 нм
фосфатосиликат титана	390	0.45	0.31 (69 %)
фосфат титана	360	0.71	0.22 (31 %)
фосфат циркония (Н-форма)	347	0.5	0.32 (65 %)

Таблица 3. Результаты испытаний комбинированной колонки при очистке ЖРО

Состав фильтрационной колонки: фосфат титана в Н-форме + фосфат титана, модифицированный ферроцианидом железа			
исходная концентрация радионуклидов	Cs^{137}	Sr^{90}	U (VI)
	$1.7 \cdot 10^7$ Бк/л	$9.6 \cdot 10^5$ Бк/л	2.96 мг/л
уменьшение концентрации радионуклидов после пропускания 200 колоночных объемов	в 1000000 раз	в 1000 раз	в 10 раз

Как видно из табл. 1, практически все рассматриваемые сорбенты извлекают цезий и стронций – их концентрация после пропускания раствора через колонку уменьшается более, чем на порядок. Фосфат титана в меньшей степени поглощает цезий из раствора – всего ~ 60 %. Наиболее эффективным по отношению к урану

является фосфат титана, а к универсальным сорбентам можно отнести фосфатосиликат титана и фосфат циркония в Н-форме, так как они хорошо поглощают уран, цезий и стронций.

Сорбция цезия и стронция протекает по механизму ионного обмена, поэтому ее величина зависит от пористости, удельной

поверхности, количества и доступности поверхностных функциональных групп (табл. 2).

Механизм сорбции U(IV) аморфными фосфатами титана и циркония отличается от механизма сорбции Cs и Sr, и перевод сорбентов в солевую форму по-разному влияет на их сорбционные свойства по отношению к этим ионам. Из табл. 1 видно, что солевые формы фосфата циркония значительно хуже поглощают уран по сравнению с H-формой, в то время как их сорбционная емкость по отношению к Cs и Sr, извлекаемым по ионообменному механизму, существенно не изменяется. Это объясняется тем, что в матрице сорбента существует два типа фосфатных функциональных групп [9]. Первые прочно связаны с матрицей сорбента, отвечают за ионообменное поглощение ионов Cs и Sr, и их количество не изменяется при переводе сорбента в солевую форму (Na или NH₄). Вторые – слабосвязанные с матрицей сорбента фосфат-ионы определяют осадительный механизм сорбции урана. Перевод фосфата циркония в солевую форму с помощью растворов NaOH или NH₄OH сопровождается вымыванием слабосвязанных фосфат-ионов, принимающих участие в процессе осадительного извлечения урана, в результате чего количество фосфат-ионов уменьшается, и снижается сорбционная емкость солевых форм фосфата циркония по урану. Это согласуется с предположением о том, что извлечение урана фосфатами титана из «блочной» воды (при pH ~ 9.0) происходит преимущественно по осадительному механизму.

Еще один опасный радиоэлемент – америций – также может быть извлечен исследуемыми сорбентами, однако степень очистки растворов от америция ниже, чем от урана. Вероятнее всего это объясняется тем, что часть америция находится в растворе в виде коллоидов, образующихся в «блочной» воде при попадании в нее пылеподавателя. Механизм сорбции америция фосфатами поливалентных металлов нами подробно не изучался, но можно предположить, что америций, как и уран, будет сорбироваться на фосфатах поливалентных металлов по ионообменно-осадительному механизму. Для америция, так же как и для урана, наблюдается снижение сорбции при переходе к солевым формам сорбентов.

Анализ результатов практических испытаний аморфных сферически гранулированных

сорбентов на основе фосфатов титана и циркония при очистке ЖРО сложного изотопного состава позволил установить основные направления улучшения параметров этого процесса, а именно, использование универсальных сорбентов, одновременно поглощающих несколько радионуклидов (например, фосфато-силикатов титана), применение комбинированной колонки (сочетание в одной колонке двух и более узкоселективных сорбентов) или нескольких последовательно соединенных колонок с различными сорбентами.

В условиях, когда большая часть активности формируется изотопами Cs, эффективность сорбционной очистки может быть увеличена за счет наполнения колонки фосфатом титана и фосфатом титана, модифицированным ферроцианидом железа, селективным по отношению к ионам цезия. Как видно из табл. 3, после дезактивации ЖРО в динамических условиях содержание цезия удается снизить в миллион, стронция – в тысячу, урана – в десять раз. Практическая ценность комбинированных колонок состоит в том, что в зависимости от конкретной задачи можно варьировать как количественное соотношение между различными сорбентами в одной колонке, так и последовательность соединения колонок с различными узкоселективными сорбентами.

ВЫВОДЫ

Установлено, что извлечение урана аморфными сферически гранулированными сорбентами на основе фосфатов поливалентных металлов происходит по ионообменно-осадительному механизму. Эти материалы пригодны для очистки жидких радиоактивных отходов как от ионов цезия и стронция (ионообменный механизм), так и от урана, америция и, возможно, других трансурановых элементов, находящихся в растворе в анионной форме (осадительный механизм).

Практические испытания этих сорбентов показали перспективность их использования для дезактивации ЖРО от изотопов U (VI), Cs, Sr и Am. Сорбенты, полученные в Na- или NH₄-форме, оказались малоэффективными при очистке ЖРО от U (VI) и Am.

Показано, что на основе фосфатов титана и циркония получены как сорбенты с повышенной селективностью по отношению к урану и америцию, так и универсальные сорбенты, у которых избирательность к урану и америцию

выражена в меньшей, а к цезию и стронцию – в большей степени и наоборот.

Установлено, что очистка растворов сложного изотопного состава улучшается благодаря использованию универсальных сорбентов, одновременно поглощающих несколько радионуклидов, или в результате применения комбинированной колонки, содержащей два и более узкоселективных сорбента, или ряда колонок с узкоселективными сорбентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Криницын А.П. Исследование взаимодействия воды с конструкционными и топливосодержащими материалами в помещениях объекта «Укрытие» // Радиохимия. – 1998. – Т. 40, № 3. – С. 279–288.
2. Тимошенко Т.Г., Боголепов А.А., Пишико Г.Н. Очистка радиоактивно загрязненных вод с повышенным содержанием // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 1. – С. 78–88.
3. Норми радіаційної безпеки України (НРБУ–97) : державні гігієнічні нормативи. – К.: Відділ поліграфії Українського центру держсанепіднагляду МОЗ України, 1997. – 121 с.
4. Стрелко В.В. Химия в защите окружающей среды – Киев: Наукова Думка, 1982. – 179 с.
5. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – Киев: Наукова Думка, 2008. – 303 с.
6. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. – Москва: Высшая школа, 1973. – 208 с.
7. Упор Э., Мохан М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических веществ – Москва: Мир, 1985. – 359 с.
8. Гончарук В.В., Пишико Г.Н. Роль хімічних форм радіонуклідів у прогнозуванні їхньої поведінки в довкіллі // Вісн. НАН України. – 2001. – № 10. – С. 3–17.
9. Закутевский О.И. Закономерности сорбции ионов U(VI) из водных растворов на неорганических ионитах и окисленных углеродных сорбентах: Автореф. канд. дис., вч. рада Д.26.183.01 ИКХ ХВ НАН Украины, Киев, 2008. – 20 с.

Поступила 09.12.2011, принята 26.03.2012

Сорбенти для акумулювання і поглинання радіонуклідів та урану з водних розчинів

О.И. Закутевський, Т.С. Псарьова, В.В. Стрелко, І.З. Журавльов, В.Е. Хан

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, psareva@ispe.kiev.ua
Інститут проблем безпеки атомних електростанцій Національної академії наук України
вул. Кірова, 36-а, Чорнобиль, 07270, Україна*

Сорбція урану аморфними сферично гранульованими сорбентами на основі фосфатів полівалентних металів, синтезованих золь-гель методом, відбувається по іонообмінно-осадковому механізму. Це визначає їх придатність для одночасного вилучення із рідких радіоактивних відходів як іонів цезію та стронцію (іонний обмін), так і сполук урану, америцію та можливо, інших трансуранових елементів, які знаходяться в розчині в аніонній формі (переважно осадковий механізм). Ефективність запропонованих сорбентів була підтверджена при дезактивації рідких радіоактивних відходів.

Sorbents for accumulation and uptake of radionuclides and uranium from aqueous solutions

O.I. Zakutevskyy, T.S. Psareva, V.V. Strelko, I.Z. Zhuravlev, V.E. Khan

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03163, Ukraine, psareva@ispe.kiev.ua
Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants of National Academy of Sciences of Ukraine
36-a Kirov Str., Chornobyl, 07270, Ukraine*

Sorption of uranium with amorphous spherically granulated sorbents based on phosphates of polyvalent metals, synthesized by sol-gel technology, occurs via ion-exchange-sedimental mechanism. By this reason proposed materials are suitable for a simultaneous decontamination of liquid radioactive wastes from cesium and strontium ions (via ion-exchange) and from uranium, americium and, perhaps, other transuranium elements presented in solution in anionic forms (via sedimental mechanism). Their efficiency has been confirmed during decontamination of liquid radioactive wastes.