

Научная статья
УДК 546.06, 661.882.27
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.067

СИНТЕЗ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ И ТЕСТИРОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЦЕЗИЮ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Дмитрий Валерьевич Трунов¹, Григорий Дмитриевич Бузмарев^{1, 2}

¹Апатитский филиал Мурманского арктического университета, Апатиты, Россия

²Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

Аннотация

Представлены данные по сорбционным свойствам титаносиликатных сорбентов, синтезируемых в Центре наноматериаловедения КНЦ РАН на основе доступного титаносодержащего сырья Кольского полуострова. Приведено экспериментальное подтверждение возможности осуществления сорбции катионов Cs^+ при помощи синтетических аналогов минералов иванюкита, ситинкита и зорита из раствора сложного химического состава, имитирующего растворную часть накопленных высокоактивных отходов (НВАО). Установлены низкие значения K_d (мл/г) для исследуемых сорбентов в условиях высокого солевого фона по Na^+ и NO_3^- , что значительно затрудняет их реальное практическое применение без проведения модификации исходных сорбционных свойств.

Ключевые слова:

гидротермальный синтез, титаносиликаты, цезий, сорбция

Благодарности:

авторы искренне признательны Глазуновой М. Ю. и Пахомовскому Я. А. (Геологический институт КНЦ РАН) за помощь при проведении рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии образцов, Калашниковой Г. О. и Грязновой Д. В. (Центр наноматериаловедения КНЦ РАН), Коровину В. Н. (ИХТРЭМС КНЦ РАН) за помощь при постановке гидротермальных синтезов и общее руководство работой, Елизаровой И. Р. (ИППЭС КНЦ РАН) за проведение масс-спектрометрических исследований состава растворов. Отдельную благодарность авторы выражают Козлову Л. В., начальнику исследовательской лаборатории по обращению и кондиционированию РАО ЦЗЛ (ПО «Маяк»), за ценные консультации в области радиохимии и предоставление данных для сравнения исследуемых образцов с реальными объектами.

Финансирование:

работа выполнена в рамках государственного задания НИР № 122022400362-6.

Для цитирования:

Трунов Д. В., Бузмарев Г. Д. Синтез титаносиликатных сорбентов и тестирование их сорбционных свойств по отношению к цезию из модельных растворов сложного химического состава // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 408–413. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.067.

Original article

SYNTHESIS OF TITANOSILICATE SORBENTS AND TESTING OF THEIR SORPTION PROPERTIES TOWARDS CESIUM FROM MODEL SOLUTIONS OF COMPLEX CHEMICAL COMPOSITION

Dmitry V. Trunov¹, Grigori D. Byzmarev^{1, 2}

¹Apatity Branch of Murmansk Arctic University, Apatity, Russia

²Nanomaterials Research Centre of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

Abstract

The article presents data on the sorption properties of titanosilicate sorbents synthesized at the Nanomaterial Research Centre of the FRC "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" on the basis of available titanium-containing raw materials of the Kola Peninsula. Experimental confirmation of the possibility of sorption of Cs^+ cations using synthetic analogues of the minerals ivanyukite, sitinakite and zorite from a solution of a complex chemical composition simulating the solute part of accumulated highly active waste is given. Low values of K_d (mL/g) were established for the studied sorbents under conditions of high salt background in Na^+ and NO_3^- , which significantly complicates their real practical application without modification of the initial sorption properties.

Keywords:

hydrothermal synthesis, titanosilicates, cesium, sorption

Acknowledgements:

the authors are sincerely grateful to *Glazunova M. Yu.* and *Pakhomovsky Ya. A.* (Geological Institute of the KSC RAS) for assistance in X-ray phase analysis and scanning electron microscopy of samples, *Kalashnikova G. O.* and *Gryaznova D. V.* (Centre for Nanomaterial Science of the KSC RAS), *Korovin V. N.* (ICTREMRM KSC RAS) for assistance in setting up hydrothermal syntheses and general work management, *Elizarova I. R.* (INEP KSC RAS) for conducting mass spectrometric studies of the composition of solutions. The authors express special gratitude to *Kozlov P. V.*, head of the research laboratory for the treatment and conditioning of RAO TSL (Mayak Software), for valuable advice in the field of radiochemistry and providing data for comparing the studied samples with real objects.

Funding:

the work was performed within the framework of the state task of Research No. 122022400362-6.

For citation:

Trunov D. V., Byzmarev G. D. Synthesis of titanosilicate sorbents and testing of their sorption properties towards cesium from model solutions of complex chemical composition // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 408–413. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.067.

Введение

Увеличение производства и потребления энергии является важным показателем экономического развития, однако это также приводит к росту нагрузки на окружающую среду, повышению риска дефицита энергетических ресурсов и возможности возникновения природных и техногенных катастроф. Как следствие, увеличивается количество разных типов отходов атомной энергетики, являющейся одной из основных источников дешёвой энергии [1]. В результате чего в список важных задач современного материаловедения и радиохимии входит поиск новых вариантов обезвреживания, переработки и дальнейшего безопасного захоронения отходов ядерной энергетики.

Одним из перспективных направлений является сорбционная переработка и кондиционирование радиоактивных отходов с их последующим захоронением. В качестве сорбентов отдельного внимания заслуживают цеолиты и подобные им соединения, в частности титаносиликаты, кристаллическая структура которых способна выступать в роли матрицы для долгосрочной локализации наиболее часто присутствующих в жидких радиоактивных отходах (ЖРО) радиоизотопов ^{137}Cs и ^{90}Sr [2]. В настоящее время для работы с ЖРО из серии титаносиликатных материалов наиболее часто встречаются научно-исследовательские работы по изучению сорбционных свойств аналога минерала ситинакита (IONSIV IE-911) [3]. Особенно актуальным направлением для проведения оценки сорбционных свойств материалов является работа с накопленными высокоактивными отходами (НВАО) [4]. Поэтому в настоящей статье в качестве объектов исследования были взяты аналоги как известных за рубежом титаносиликатных сорбентов (ETS-4 (аналог зорита), IONSIVE-911, AM-4 (аналог линтисита)), так и новые и мало изученные для данных целей аналоги минералов натисита (natisite), иванюкита (SIV) и протонированной формы линтисита (SL3) [2].

Все сорбенты, использованные в настоящей работе, получены в Центре наноматериаловедения КНЦ РАН методом гидротермального синтеза по разработанным ранее авторским методикам [5].

Главная цель работы — экспериментально установить перспективность сорбционных свойств малоизученных титаносиликатных сорбентов (natisite, SIV, SL3) по отношению к катионам Cs^+ в случае модельного раствора, имитирующего состав накопленных высокоактивных отходов ФГУП «ПО «Маяк»» [6].

Для достижения цели требовалось решение ряда задач: синтез сорбентов из объектов переработки горнорудного сырья Кольского полуострова, приготовление модельного раствора сложного химического состава, имитирующего НВАО, определение устойчивости кристаллической структуры синтетических титаносиликатов (ETS-4, IONSIV IE-911, SIV, AM-4, SL3, natisite) в модельном растворе с высоким содержанием NaOH и NO_3^- ионов, проведение экспериментов по сорбции стабильного изотопа Cs^+ из раствора сложного химического состава, имитирующего состав НВАО, сравнение полученных данных с данными исследований ФГУП «ПО «Маяк»».

Результаты исследований

Образцы опытных образцов титаносиликатов (ETS-4, аналог IONSIV IE-911, SIV, AM-4, SL3, natisite) были получены авторами работы посредством гидротермального синтеза по методикам [5]. Гидротермальный синтез проводили в автоклавах фирмы TOPH (Китай) с вставками из PTFE материала объёмом 200 мл.

Для проведения экспериментов по сорбции, согласно методике [6] и рекомендациям ФГУП «ПО «Маяк»», был приготовлен модельный раствор сложного химического состава (табл. 1).

Таблица 1

Состав модельного раствора, имитирующего растворную часть НВАО

Концентрация компонента в растворе, г/дм ³										Содержание, г/дм ³	Плотность ρ, г/см ³
NaOH	Na ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Al ³⁺	SO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	K ⁺	Cs ⁺	336	1,195
100	101	82	35	6,67	1,5	0,9	0,5	0,72	0,05		

Навески образцов каждого сорбента массой 0,5 г отбирали при помощи аналитических весов Sartorius-ED224SRCE (Германия). Соотношение массы твёрдой фазы сорбента к объёму модельного раствора составляло 1 к 20. Контакт указанных сорбентов с модельным раствором осуществляли в статических условиях при комнатной температуре в течение 4 ч и непрерывном перемешивании (350 об/мин) на магнитной мешалке КА (Германия). По окончании заданного времени эксперимента твёрдую фазу сорбента отделяли от раствора при помощи вакуумного фильтрования на бумажном фильтре «синяя лента».

Контроль сохранения степени кристалличности образцов сорбентов после контакта с модельным раствором осуществляли при помощи рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Rigaku (Miniflex II, Япония).

Анализ состава исходного модельного раствора и образцов растворов после контакта с сорбентами проводили при помощи метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ELAN 9000 (PerkinElmer, США).

По результатам анализов вычисляли коэффициент распределения K_d (см³/г) Cs⁺ по формуле

$$K_d = \frac{(C_{исх} - C_p)}{C_p} \cdot \frac{V}{m}, \tag{1}$$

где $C_{исх}$ — концентрация определяемого катиона в исходном растворе, г/дм³; C_p — равновесная концентрация определяемого катиона в фильтрате, г/дм³; V — объём раствора, см³; m — масса сорбента, г.

По результатам анализа сорбционную объёмную ёмкость q вычисляли по формуле

$$q = \frac{(C_{исх} - C_p) \cdot V}{m} \cdot 1000. \tag{2}$$

В табл. 2 представлено содержание катиона Cs⁺ в модельном растворе до и после контакта с сорбентами, а также содержание наиболее часто сорбируемых титаносиликатами вместе с Cs⁺ катионов Al³⁺ и K⁺.

Значения расчётной сорбционной объёмной ёмкости и коэффициента распределения для наиболее часто сорбируемых образцами титаносиликатов элементов (Al^{3+} , K^+) вместе с Cs^+ из подобных растворов представлены в табл. 3.

Наиболее высокие значения K_d и сорбционной ёмкости для катионов Cs^+ из раствора сложного химического состава, имитирующего НБАО, отмечены для аналога IONSIV IE-911, сорбента ETS-4 и SIV (см. табл. 3). Лучший результат сорбции отмечен для синтетического аналога иванюкита.

Таблица 2

Содержание катионов Al^{3+} , Cs^+ и K^+ в модельном растворе, имитирующем НБАО, до и после контакта с титаносиликатными сорбентами

Катион	Исходный раствор, г/л	Раствор после сорбции, г/л					
		AM-4	аналог IONSIV IE-911	SL3	natisite	ETS-4	SIV
Al^{3+}	6,67	6,43	5,89	6,18	6,23	5,68	5,88
Cs^+	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,03
K^+	0,72	0,68	0,60	0,64	0,64	0,57	0,80

Таблица 3

Сорбционная объёмная ёмкость и коэффициент распределения для катионов Al^{3+} , Cs^+ и K^+ для образцов титаносиликатных сорбентов

Катион	AM-4	Аналог IONSIV IE-911	SL3	Natisite	ETS-4	SIV
COE, мг/г						
Al^{3+}	48	156	98	88	198	158
Cs^+	Сорбция не наблюдается	2,8	Сорбция не наблюдается	Сорбция не наблюдается	2	4,2
K^+	8	24	16	16	30	Сорбция не наблюдается
K_d , мл/г						
Al^{3+}	7,46	2,65	1,58	1,41	3,49	2,69
Cs^+	Сорбция не наблюдается	80,0	Сорбция не наблюдается	Сорбция не наблюдается	51,3	150
K^+	11,1	33,3	25,0	25,0	52,6	Сорбция не наблюдается

Значения K_d , установленные для образцов синтетического иванюкита (SIV) и аналога протонированного линтисита (SL3), по данным экспериментов с меткой радиоизотопа ^{137}Cs , проведённых ранее в лаборатории по обращению и кондиционированию РАО ЦЗЛ, ФГУП «ПО «Маяк»» П. В. Козловым, составили 108 и 49 мл/г соответственно. В настоящей работе экспериментально подтверждено, что аналог иванюкита действительно проявляет сорбционные свойства по отношению к катиону Cs^+ с уточнением его сорбционной ёмкости в условиях высокой концентрации таких сопутствующих элементов, как Na, Al и K. Необходимо дополнительно отметить, что наряду с катионами Cs^+ все сорбенты дополнительно извлекают из раствора катионы Al^{3+} , в особенности аналог ситинакита (IONSIV IE-911) и зорита (ETS-4), для которых характерно наличие наиболее крупных диаметров каналов и пор. Поэтому сорбция алюминия рассматривается как возможное проявление поверхностных сил хорошо развитой поверхности сорбента. Конкурирующим для замещения элементом также выступают и катионы калия. Исключением является только сорбент SIV, в случае которого содержание K^+ в фильтрах после сорбции немного увеличивается, что может быть связано с возможной заменой части катионов Na^+ из раствора на катионы K^+ из каналов кристаллической структуры исходного материала.

Выводы

Исследованы сорбционные свойства (сорбционная объёмная ёмкость и коэффициент распределения) различных титаносиликатных сорбентов, синтезированных в ЦНМ КНЦ РАН на основе доступного титаносодержащего сырья Мурманской области, по отношению к катионам Cs^+ из раствора сложного химического состава. Использованный для работы раствор являлся моделью растворной части НВАО ФГУП «ПО «Маяк»».

Установлено, что наилучшими сорбционными характеристиками среди испытанных сорбентов для извлечения Cs из растворов такого типа обладает синтетический аналог иванюкита (SIV). Полученные данные подтверждают исследования ФГУП «ПО «Маяк»», проведённые для SIV с применением радиоизотопа ^{137}Cs . В то же время следует отметить, что полученные результаты свидетельствуют о низкой селективности всех протестированных сорбентов к сорбции цезия в рассмотренных условиях по сравнению с их селективностью к данному радиоизотопу в случае работы с низкоактивными ЖРО. Так, K_d (SIV) в случае контакта с раствором кубового остатка реактора РБМК типа (рН 13,0) может достигать значения в $1,7 \cdot 10^3$ мл/г. Следовательно, для обеспечения применения SIV, аналога IONSIV EI-911 или ETS-4 в условиях отходов типа НВАО необходима дальнейшая корректировка их свойств или получение новых модификаций материалов.

Список источников

1. Современные методы переработки жидких радиоактивных отходов: учеб. пособие по курсу «Переработка и захоронение радиоактивных отходов» / В. В. Милютин [и др.]. Владивосток, 2021. С. 141.
2. Application of titanium-containing sorbents for treating liquid radioactive waste with the subsequent conservation of radionuclides in Synroc-type titanate ceramics / S. N. Britvin [et al.] // Theoretical foundations of chemical engineering. 2016. Vol. 50, No. 5. P. 598–606.
3. Николаев А. И., Кривовичев С. В. Природные минералы и их синтетические аналоги как прототипы функциональных материалов: опыт работы Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 8–12.
4. Основные подходы, опыт и проблемы переработки накопленных в емкостях жидких радиоактивных отходов сложного химического состава / П. В. Козлов [и др.] // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 47–50.
5. Способ иммобилизации радионуклидов из жидких радиоактивных отходов: пат. 2560407 Рос. Федерация. № 2014130757/05; заявл. 24.07. 14; опубл. 20.08. 15, Бюл. № 23. 14 с.
6. Результаты испытаний сорбционных материалов для извлечения радионуклидов цезия из щелочных высокоактивных отходов Федерального государственного унитарного предприятия «ПО «Маяк»» / П. В. Козлов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 116–122. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.021.

References

1. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Zheleznov V. V., Sokolnitskaya T. A. *Sovremennye metody pererabotki zhidkih radioaktivnyh othodov* [Modern methods of processing liquid radioactive waste]. Vladivostok, 2021, pp. 141.
2. Britvin S. N., Gerasimova L. G., Ivanyuk G. Yu., Kalashnikova G. O., Krivovivhev S. V., Nikolaev A. I., Yakovenchuk V. N., Yanicheva N. Y., Krzhizhanovskaya M. G., Mararitsa V. F., Oginova O. A., Pantelev V. N., Khandobin V. A. Application of titanium-containing sorbents for treating liquid radioactive waste with the subsequent conservation of radionuclides in Synroc-type titanate ceramics. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 2016, Vol. 50, No. 5, pp. 598–606.
3. Nikolaev A. I., Krivovichev S. V. Prirodnye mineraly i ih sinteticheskie analogi kak prototipy funkcional'nyh materialov: opyt raboty Centra nanomaterialovedeniya Kol'skogo nauchnogo centra RAN [Natural minerals and their synthetic analogues as prototypes of functional materials: work experience of the Center for Nanomaterial Science of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Himiya* [Bulletin of the Tomsk State University. Chemistry], 2017, No. 8, pp. 12–17. (In Russ.).

4. Kozlov P. V., Remizov M. B., Makarovskij R. A., Dement'eva I. I., Lupekha N. A., Zubrilovskij E. N., Kustov S. V., Miroshnichenko A. A. Osnovnye podhody, opyt i problemy pererabotki nakoplennoy v emkostyakh zhidkiy radioaktivnykh othodov slozhnogo himicheskogo sostava [The main approaches, experience and problems of processing liquid radioactive waste of complex chemical composition accumulated in containers]. *Radioaktivnye othody* [Radioactive waste], 2018, No. 4 (5), pp. 47–50. (In Russ.).
5. Nikolaev A. I., Britvin S. N., Yakovenchuk V. N., Mararica V. F., Ivanyuk G. Yu. *Sposob immobilizatsii radionuklidov iz zhidkiy radioaktivnykh othodov. Patent 2560407 Rossiyskaya Federatsiya No. 2014130757/05* [Method of immobilization of radionuclides from liquid radioactive waste. Patent 04407 Russian Federation. No. 2014130757/05]; zayavl. 24.07.14; opubl. 20.08.15, Byul. No. 23, 14 p.
6. Kozlov P. V., Markova D. V., Shajdullin S. M., Feoktistov K. A., Milyutin V. V., Egorin A. M. Rezul'taty ispytaniy sorbtsionnykh materialov dlya izvlecheniya radionuklidov tseziya iz shchelochnykh vysokoaktivnykh othodov Federal'nogo gosudarstvennogo unitarnogo predpriyatiya "PO "Mayak" [Test results of sorption materials for the extraction of cesium radionuclides from alkaline high-level waste of the Federal State Unitary Enterprise "PO "Mayak"]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences], 2023, Vol. 14, No. 2, pp. 116–122. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.021. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Трунов — студент III курса;
Г. Д. Бузмарев — студент IV курса.

Information about the authors

D. V. Trunov — third-year Student;
G. D. Buzmarev — fourth-year Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.