

Краткое сообщение
УДК 544.723+621.039.73
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.028

ИССЛЕДОВАНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ ИОНОВ СТРОНЦИЯ СЛОЖНЫМИ ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ-ЦИРКОНИЯ И МАГНИЯ-ЦИРКОНИЯ

**Андрей Иванович Иванец¹, Ирина Лукинична Шашкова², Наталья Владиленовна Китикова³,
Анастасия Сергеевна Дикая⁴**

^{1–4}Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, г. Минск

¹andreiivanets@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

²shashkova@igic.bas-net.by

³kitikova@igic.bas-net.by

⁴dikaya-an@mail.ru

Аннотация

Исследована иммобилизация ионов Sr^{2+} адсорбентами на основе сложных фосфатов кальция-циркония и магния-циркония. Установлено, что степень десорбции Sr^{2+} составляет 4,2–58,1%, при этом термическая обработка образцов позволяет снизить данный параметр до 0,1–0,6 %, в результате формирования фаз $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{SrZr}_4(\text{PO}_4)_6$. Осуществлен перевод отработанных адсорбентов в устойчивые керамические материалы (скорость выщелачивания Sr^{2+} — 0,86–7,39) 10^{-6} г/см²·сут, механическая прочность на сжатие — до 16,0 кН/см²).

Ключевые слова:

кальций магний цирконий фосфаты, иммобилизация, керамические матрицы, NZP, выщелачивание, адсорбенты, стронций, жидкие радиоактивные отходы

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке НАН Беларуси в рамках проекта № 21/06-01.

Для цитирования:

Исследование иммобилизации ионов стронция сложными фосфатами кальция-циркония и магния-циркония / А. И. Иванец, И. Л. Шашкова, Н. В. Китикова, А. С. Дикая // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 153–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.028.

Short message

STUDY OF THE IMMOBILIZATION OF STRONTIUM IONS BY COMPLEX CALCIUM-ZIRCONIUM AND MAGNESIUM-ZIRCONIUM PHOSPHATES

Andrei I. Ivanets¹, Irina L. Shashkova², Natalja V. Kitikova³, Anastasiya S. Dzikaya⁴

Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Republic of Belarus, Minsk

¹andreiivanets@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

²shashkova@igic.bas-net.by

³kitikova@igic.bas-net.by

⁴dikaya-an@mail.ru

Abstract

The immobilization of Sr^{2+} ions by adsorbent based on calcium-zirconium and magnesium-zirconium phosphate was studied. It has been established that desorption efficiency of Sr^{2+} is 4,2–58,1 %, while the heat treatment of samples makes it possible to decrease this parameter down to 0,1–0,6 %, as the result of the formation of phase $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{SrZr}_4(\text{PO}_4)_6$. The transformation of spent adsorbent into stable ceramic materials (Sr^{2+} leaching rate of (0,86–7,39) 10^{-6} g/cm²·day, mechanical compressing strength up to 16,0 kN/cm²) was performed.

Keywords:

calcium magnesium zirconium phosphates, immobilization, ceramic matrix, NZP, leaching, adsorbents, strontium, liquid radioactive waste

Funding:

The work was supported by the National Academy of Sciences of Belarus within the framework of the project No. 21/06-01.

For citation:

Study of the immobilization of strontium ions by complex calcium-zirconium and magnesium-zirconium phosphates / A. I. Ivanets I. L. Shashkova, N. V. Kitikova, A. S. Dzikaya // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 153–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.028.

Керамические материалы на основе сложных фосфатов циркония $\text{Me}^{(II)}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ структурного типа NZP являются перспективной матрицей для иммобилизации радионуклидов ввиду высокой стабильности трехмерной структуры, низкого или близкого к нулю коэффициента термического расширения, а также устойчивости к выщелачиванию и радиационному воздействию. В настоящее время иммобилизацию радионуклидов в NZP-матрицы предлагается осуществлять введением в стехиометрическом соотношении цирконий- и фосфатсодержащих прекурсоров в жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) с последующим спеканием различными методами полученного осадка [1]. Однако элементный и фазовый состав получаемых керамических материалов существенно зависит от радионуклидного и химического состава ЖРО по причине широкого изоморфизма структуры NZP. Использование селективных адсорбционных материалов с возможностью последующего перевода отработанного адсорбента в керамические материалы позволит осуществить иммобилизацию отдельных радионуклидов и исключить влияние солевого состава ЖРО на состав получаемых матриц. Ранее нами были разработаны адсорбционные материалы на основе сложных фосфатов кальция-циркония и магния-циркония для извлечения радионуклидов ^{137}Cs , $^{85,90}\text{Sr}$, ^{60}Co из водных сред [2]. Установлено формирование $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ и $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ при термической обработке адсорбентов.

Цель работы — установить закономерности иммобилизации ионов Sr^{2+} разработанными адсорбционными материалами и получить на их основе керамические матрицы, которые пригодны для безопасного захоронения.

Исходным сырьем для получения адсорбентов являлся природный доломит (месторождение Руба, Беларусь) с содержанием кальция и магния 6,74 и 6,55 ммоль/г. Термически активированный при 800 °С доломит обрабатывали 3,6 М ортофосфорной кислотой H_3PO_4 для получения фосфатированного доломита состава $\text{Ca}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образцы сложных фосфатов кальция магния циркония Zr-1-1, Zr-1-2, Zr-1-3, Zr-1-4 получали гетерогенным взаимодействием $\text{Ca}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и водного раствора нитрата циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ при мольном соотношении $\text{Zr}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ 0,10, 0,21, 0,35, 0,62 соответственно. Насыщение образцов ионами Sr^{2+} проводили из раствора с $C_{\text{исх}}(\text{Sr}^{2+})$ — 10 г/л при V/m — 100 мл/г и времени контакта — 24 ч. Десорбцию Sr^{2+} из порошков насыщенных адсорбентов осуществляли при V/m — 250 мл/г и времени контакта 1, 10, 30 сут. В качестве десорбирующей среды использовали артезианскую (TW) и морскую воду (SW) с солесодержанием 0,265 и 35,0 г/л соответственно. Для уменьшения степени десорбции ионов Sr^{2+} была проведена термическая обработка порошков насыщенных адсорбентов при температуре 1000 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин в течение 5 ч. Перевод насыщенных адсорбентов в керамические материалы осуществляли методом холодного прессования (82,3 МПа) с последующим спеканием при 900, 1000, 1100 °С в течение 5 ч (скорость нагрева 5 °С/мин). Исследование полученных керамических материалов на устойчивость к выщелачиванию проводили согласно ГОСТ Р 52126–2003 в дистиллированной воде при времени контакта 1–60 сут.

Полученные адсорбенты представляют собой смесь аморфного фосфата циркония и кристаллических гидрофосфатов кальция и магния и являются мезопористыми материалами [2]. Согласно ранее проведенным исследованиям, адсорбционная емкость полученных образцов Zr-1-2 и Zr-1-4 по отношению к ионам Sr^{2+} составляет 152,8 и 82,1 мг/г ($C_{\text{исх}}(\text{Sr}^{2+})$ — 0,05 М, V/m — 250 мл/г, время контакта — 24 ч) соответственно. Установлено, что поглощение ионов Sr^{2+} образцом с меньшим содержанием циркония (Zr-1-2) происходит преимущественно в результате хемосорбционного взаимодействия с гидрофосфатом магния, в то время как образцом с большим содержанием циркония (Zr-1-4) — ионообменного взаимодействия с аморфным фосфатом циркония [3].

Степень десорбции (β) ионов Sr^{2+} из образцов составляет 4,2–8,7 % в артезианской и 31,4–58,1 % в морской воде (табл. 1). Наибольшие значения степени десорбции получены для адсорбента Zr-1-3, что может быть обусловлено отсутствием в составе данного образца гидрофосфата магния и при этом меньшим содержанием фосфата циркония, чем в Zr-1-4. Исследование кинетики десорбции показало, что до 70–100 % десорбции протекает в течение первых суток. В период от 10 до 30 сут значение β увеличивается незначительно (в 1,0–1,1 раза). Установлено, что термическая обработка порошков насыщенных адсорбентов позволяет снизить степень десорбции ионов Sr^{2+} до 0,1–0,3 % в артезианской и до 0,4–0,6 % в морской воде, что, согласно данным рентгенофазового анализа, обусловлено формированием фаз $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{SrZr}_4(\text{PO}_4)_6$, относящихся к структурному типу NZP.

Таблица 1

Значения степени десорбции Sr^{2+} из порошков насыщенных адсорбентов (30 сут), %

Образец	До термической обработки		После термической обработки	
	TW	SW	TW	SW
Zr-1-1	4,2	31,4	0,10	0,36
Zr-1-2	6,0	37,6	0,18	0,44
Zr-1-3	8,7	58,1	0,28	0,56
Zr-1-4	5,2	31,6	0,22	0,49

Механическая прочность на сжатие образцов керамических матриц, полученных при температурах 900, 1000 и 1100 °С, составляет 0,66–1,17, 0,77–3,73 и 1,15–16,03 кН/см² соответственно (табл. 2). Наблюдается увеличение значений механической прочности образцов Zr-1-1, Zr-1-2, Zr-1-3, Zr-1-4 примерно в 5,7, 16,6, 9,3, 1,4 раза соответственно при повышении температуры их спекания от 900 до 1100 °С. Зависимость прочности образцов от состава исходного адсорбента является нелинейной. Так, наибольшей прочностью характеризуются образцы Zr-1-2 и Zr-1-3, для которых данный параметр достигает 16,0 и 10,9 кН/см² соответственно. Рассчитанные значения скорости выщелачивания (R_L) ионов Sr^{2+} из полученных образцов керамических матриц составляют (0,86–7,39) 10^{-6} г/см²·сут через 60 сут. С увеличением содержания циркония в составе образцов наблюдается постепенное снижение устойчивости к выщелачиванию ионов Sr^{2+} из образцов, полученных при температурах 900, 1000 и 1100 °С, в 3,0, 4,3, 6,6 раза соответственно, в то время как повышение температуры спекания оказывает положительное влияние на свойства получаемых керамических материалов и сопровождается уменьшением R_L в 1,1–2,9 раза.

Таблица 2

Функциональные свойства полученных керамических материалов

Образец	Механическая прочность на сжатие, кН/см ²			$R_L \cdot 10^6$ (60 сут), г/см ² ·сут		
	900 °С	1000 °С	1100 °С	900 °С	1000 °С	1100 °С
Zr-1-1	0,66	3,07	3,78	2,48	1,41	0,86
Zr-1-2	0,97	3,73	16,0	3,67	2,89	2,74
Zr-1-3	1,17	2,17	10,9	4,99	4,64	4,74
Zr-1-4	0,83	0,77	1,15	7,39	6,08	5,63

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности надежной иммобилизации ионов Sr^{2+} разработанными адсорбционными материалами на основе сложных фосфатов кальция-циркония и магния-циркония.

Список источников

1. Crystal chemistry of immobilization of fast breeder reactor (FBR) simulated waste in sodium zirconium phosphate (NZN) ceramic matrix / R. Chourasia [et al.] // Ann. Nucl. Energy. 2010. Vol. 37. P. 103–112.
2. Facile synthesis of calcium magnesium zirconium phosphate adsorbents transformed into $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (M: Ca, Mg) ceramic matrix for radionuclides immobilization / A. Ivanets [et al.] // Sep. and Pur. Technol. 2021. Vol. 272. P. 118912.
3. Сорбционные свойства фосфатов Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg по отношению к ионам $\text{Sr}(\text{II})$ А. И. Иванец [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. 2022. Т. 66, № 2. С. 167–175.

References

1. Chourasia R., Shrivastava O. P., Ambashta R. D., Wattal P. K. Crystal chemistry of immobilization of fast breeder reactor (FBR) simulated waste in sodium zirconium phosphate (NZN) ceramic matrix. Annals of Nuclear Energy, 2010, Vol. 37, pp. 103–112.
2. Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N., Radkevich A., Venhlinkaya E., Dzikaya A., Trukhanov A. V., Sillanpää M. Facile synthesis of calcium magnesium zirconium phosphate adsorbents transformed into $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (M: Ca, Mg) ceramic matrix for radionuclides immobilization. Separation and Purification Technology, 2021, Vol. 272, pp. 118912.

3. Ivanets A. I., Shashkova I. L., Kitikova N. V., Drazdova N. V., Dzikaya A. S. Sorbcionnye svoystva fosfatov Zr-Ca-Mg i Ti-Ca-Mg po otnosheniyu k ionam Sr(II) [Sorption properties of Zr-Ca-Mg and Ti-Ca-Mg phosphates in relation to Sr(II) ions]. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2022, Vol. 66, No. 2, pp. 167–175. (In Russ.).

Информация об авторах

А. И. Иванец — член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник;
И. Л. Шашкова — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
Н. В. Китикова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
А. С. Дикая — аспирант.

Information about the authors

A. I. Ivanets — Corresponding Member of NAS of Belarus, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher;
I. L. Shashkova — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
N. V. Kitikova — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
A. S. Dzikaya — Graduate Student.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.