

Научная статья

УДК 66.081:546.57'863:661.365.5:546.821'325

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.008

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Ag(I) И Sb(III) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД ФОСФАТОТИТАНОВЫМИ СОРБЕНТАМИ

**Александр Михайлович Петров¹, Елена Львовна Тихомирова², Роман Иванович Корнейков³,
Светлана Владимировна Аксенова⁴, Владимир Иванович Иваненко⁵**

^{1–5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени

И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹korneykov@yandex.ru

²e.tikhomirova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7770-5573>

³r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>

⁴s.aksenova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4392-8023>

Аннотация

Показана перспективность применения сорбентов на основе оксигидроксофосфатов титана(IV) для глубокой очистки жидких радиоактивных отходов сложного химического состава от ионов Ag(I) и Sb(III). Установлено, что катионы Ag(I) эффективно извлекаются в щелочной среде, катионы Sb(III) — в кислой области в результате ионного замещения H⁺ гидрофосфатных групп на катионы металлов. Поскольку в щелочной среде Sb(III) присутствует в анионной форме, то анионы Sb(III) извлекаются в результате ионного обмена на OH-группы сорбционной матрицы.

Ключевые слова:

жидкие радиоактивные отходы, радионуклиды серебра и сурьмы, оксигидрофосфаты титана(IV)

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Извлечение ионов Ag(I) и Sb(III) из водных сред фосфатотитановыми сорбентами / А. М. Петров [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 51–55. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.008

Original article

EXTRACTION OF Ag(I) AND Sb(III) IONS FROM AQUEOUS MEDIA WITH PHOSPHATE-TITANIUM SORBENTS

**Alexander M. Petrov¹, Elena L. Tikhomirova², Roman I. Korneikov³, Svetlana V. Aksenova⁴,
Vladimir I. Ivanenko⁵**

^{1–5}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹korneykov@yandex.ru

²e.tikhomirova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7770-5573>

³r.korneikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9178-364X>

⁴s.aksenova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4392-8023>

Abstract

The use of sorbents based on titanium(IV) oxohydroxophosphates for deep purification of liquid radioactive waste of complex chemical composition from Ag(I) and Sb(III) ions is shown to be promising. It has been established that Ag(I) cations are effectively extracted in an alkaline medium, Sb(III) cations - in an acidic region as a result of ionic substitution of H⁺ hydrophosphate groups for metal cations. Since Sb(III) is present in the anionic form in an alkaline medium, the Sb(III) anions are extracted as a result of ion exchange for the OH-groups of the sorption matrix.

Keywords:

liquid radioactive waste, silver and antimony radionuclides, titanium(IV) oxohydrophosphates

Acknowledgments:

state task on the topic of research No FMEZ-2022-0015.

For citation:

Extraction of Ag(I) and Sb(III) ions from aqueous media with phosphate-titanium sorbents / A. M. Petrov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 51–55. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.008

Введение

В результате эксплуатаций атомных энергетических установок в большом объеме образуются многокомпонентные высокосолевые жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), сложность химического состава которых затрудняет их переработку [1]. Вместе с основными долгоживущими радионуклидами ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co в ЖРО могут содержаться радионуклиды с меньшим периодом распада, в частности радиоизотопы серебра и сурьмы, являющиеся продуктами коррозии (^{110}Ag), деления, образующиеся в результате активации (^{125}Sb) [2–6]. Для извлечения радиоизотопов серебра и сурьмы из технологических растворов сложного состава перспективны сорбционные методы, которые эффективны, характеризуются простой организацией процесса и т. д. [7, 8]. Среди сорбентов интерес представляют неорганические соединения на основе аморфных гидрофосфатов оксититана(IV) с молярным соотношением фосфора к титану ≤ 1 . Такие материалы обладают высокими сорбционными характеристиками, устойчивостью, обеспечивают надёжную иммобилизацию радионуклидов в течение длительного времени [9, 10].

Поскольку данные по сорбции ионов серебра и сурьмы на фосфатах титана немногочисленные или отсутствуют, цель работы заключалась в исследовании возможности применения сорбентов на основе оксигидрофосфатов титана(IV) и поиске условий их эффективного применения при извлечении из высокосолевых растворов ионов серебра и сурьмы.

Результаты

Исследование проводили на растворах, моделирующих составы технологических отходов, образующихся при эксплуатации водо-водяного энергетического ядерного реактора [1]. Сорбционное извлечение микроколичеств ионов металлов осуществляли на оксигидроксофосфаттитановых сорбентах состава $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ и $\text{TiO}_{1,59}(\text{OH})_{0,1}(\text{HPO}_4)_{0,36} \cdot 1,38\text{H}_2\text{O}$ при различном значении pH и соотношении жидкой и твердой фаз (Ж : Т) в статических условиях при интенсивном перемешивании. Навеску сорбента помещали в исходный раствор, после установления равновесия значение pH раствора понижалось до 2 (исходное значение pH = 7) вследствие кислотного характера сорбента и ионного обмена протона функциональных групп на катионы металлов. При необходимости корректировки кислотности / щелочности после установления равновесия значение pH регулировали 2 м раствором NaOH до необходимого значения, после чего осуществляли перемешивание. Далее образец отделяли от раствора фильтрованием, а фильтраты анализировали на остаточное содержание ионов металлов. Степень извлечения ионов металлов из растворов (R , %) рассчитывали согласно уравнению $R = (V_x/V_{\text{исх.}}) \cdot 100$ %, где V_x — количество извлеченного сорбентом катиона металла, $V_{\text{исх.}}$ — исходное количество катиона металла в аликвоте. Коэффициенты распределения (K_d , мл/г) рассчитывали по уравнению $K_d = A \cdot \alpha / (100 - A)$, где A — процентное содержание сорбированного катиона металла, α — отношение объема жидкой фазы к массе сорбента.

На рисунке 1 и в табл. 1 представлены результаты сорбции ионов серебра из раствора сорбентом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$, содержащим катионообменные центры в виде HPO_4^{2-} -групп.

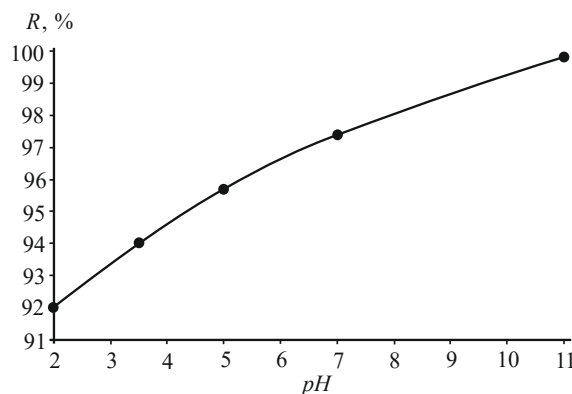


Рис. 1. Степень извлечения (R) ионов Ag(I) сорбентом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ при различном значении pH из раствора состава (г/л): Ag^+ — $2,23 \cdot 10^{-3}$; NaNO_3 — 27,4; KNO_3 — 9,3, BO_3^{3-} — 9,5

Таблица 1

Извлечение катионов Ag(I) сорбентом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ при различном значении pH (Ж : Т = 100)
из раствора состава (г/л): $\text{Ag}^+ — 2,23 \cdot 10^{-3}$; $\text{Na}^+ — 7,4$; $\text{K}^+ — 3,6$; $\text{NO}_3^- — 25,7$

pH сорбции	Остаточное содержание, мг/л	K_d , мг/г
2	0,1780	1153
3,5	0,1338	1567
5	0,0959	2225
7	0,0580	3745
11	0,0051	43625

Как видно из рис. 1, наиболее полно ионы серебра извлекаются при равновесном значении pH, равном 11. Связано это с отсутствием конкуренции со стороны ионов водорода в этой области значений pH. Также, возможно, это связано и с усилением подвижности ионов водорода функциональных групп сорбента. При повышении кислотности процесса извлечение серебра снижается. Из табл. 1 видно, что фосфатотитановый сорбент эффективно извлекает катионы Ag^+ из высокосолевого раствора, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов распределения.

На рисунке 2 и в табл. 2 представлены результаты сорбции ионов сурьмы из раствора.

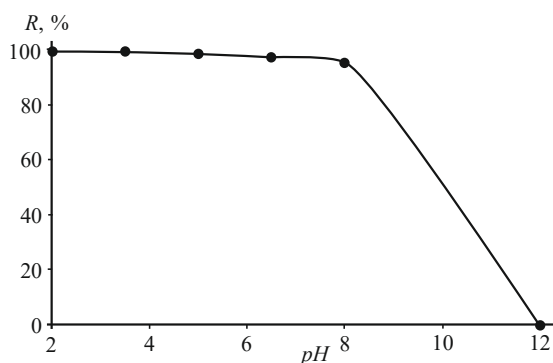


Рис. 2. Степень извлечения (R) катионов Sb(III) сорбентом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ при различном значении pH из раствора состава (г/л): $\text{Sb}^{3+} — 1,23 \cdot 10^{-3}$; $\text{Na}^+ — 7,4$; $\text{K}^+ — 3,6$; $\text{NO}_3^- — 25,7$; $\text{BO}_3^{3-} — 9,5$

Таблица 2

Извлечение катионов Sb(III) сорбентом $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ при различном значении pH (Ж : Т = 100)
из раствора состава (г/л): $\text{Sb}^{3+} — 1,23 \cdot 10^{-3}$; $\text{Na}^+ — 7,4$; $\text{K}^+ — 3,6$; $\text{NO}_3^- — 25,7$; $\text{BO}_3^{3-} — 9,5$

pH сорбции	Остаточное содержание, мг/л	K_d , мг/г
2	0,0071	17224
3,5	0,0087	14038
5	0,0168	7221
6,5	0,0331	3616
8	0,0593	1974
12	1,21	—

Из экспериментально полученных данных видно, что с понижением равновесного значения pH сорбции извлечение ионов сурьмы из раствора существенно повышается. Возможно, это связано с уменьшением подвижности протонов функциональных групп и, как следствие, с увеличением сродства сорбционной матрицы к катионам сурьмы в присутствии существенно превосходящих по содержанию фоновых компонентов. В щелочной области ионы сурьмы не извлекаются. Возможно, это связано с формой ее нахождения, так как в этой области значений pH сурьма(III) может присутствовать в анионной форме (SbO_3^{3-}) [4]. А поскольку образец состава $\text{TiOHPO}_4 \cdot 4,16$ содержит только катионообменные центры, то, вероятно, поэтому сорбционного извлечения не происходит. Для подтверждения этого предположения процесс сорбционного извлечения ионов сурьмы в щелочной области проводили

на сорбенте состава $\text{TiO}_{1,59}(\text{OH})_{0,1}(\text{HPO}_4)_{0,36} \cdot 1,38\text{H}_2\text{O}$, содержащем, помимо катионообменных центров (HPO_4^{2-}), и анонообменные, представленные OH^- -группами, которые могут принимать участие в извлечении анионных форм сурьмы. Исследования проводили при различном соотношении жидкой и твердой фаз (табл. 3).

Таблица 3

Результаты сорбции Sb(III) из раствора образцом состава $\text{TiO}_{1,59}(\text{OH})_{0,1}(\text{HPO}_4)_{0,36} \cdot 1,38\text{H}_2\text{O}$ при различном значении $\text{Ж} : \text{Т}$

Ж : Т	Остаточное содержание, мг/л	R, %
100	0,5648	43
50	0,3762	62
25	0,2475	71

Примечание. Состав раствора (г/л): Sb^{3+} — $0,99 \cdot 10^{-3}$; Na^+ — 7,4; K^+ — 3,6; NO_3^- — 25,7; BO_3^{3-} — 9,5.

Из таблицы 3 видно, что образец с соотношением $\text{P(V)} : \text{Ti(IV)} < 1$, гидроксильные группы которого координированы у атома титана(IV), участвуют в ионном обмене при извлечении анионной формы сурьмы в отличие от образца с молярным соотношением $\text{P(V)} : \text{Ti(IV)} = 1$ (см. табл. 2). Извлечение увеличивается с уменьшением отношения жидкой и твердой фаз, однако это увеличение не существенно. Связано это с малым содержанием OH^- -групп в составе образца, которое определяется протеканием во время синтеза сорбента процессов оляции и оксоляции с образованием связей $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ и экранированием сорбированными анионами непрореагировавших в ионообменном процессе функциональных центров. Повышение анионообменных центров в составе сорбентов будет способствовать более эффективному извлечению анионов сурьмы из высокощелочных сред.

Выводы

В работе проведена апробация и показана перспективность применения сорбционных материалов на основе соединений титана(IV) для извлечения катионов серебра и катионных / анионных форм сурьмы(III) из сложных по химическому составу растворов, моделирующих составы жидких радиоактивных отходов, образующихся при эксплуатации ядерных энергетических установок. Определены условия эффективного их применения

Список источников

1. Рябчиков Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. С. 516.
2. Lepage H., Evrard O., Onda Yu., Patin J., Chartin C., Lefèvre I., Bonté P., Ayrault S. Environmental mobility of ^{110}mAg : lessons learnt from Fukushima accident (Japan) and potential use for tracking the dispersion of contamination within coastal catchments // J. Environ. Radioac. 2014. No. 130. P. 44–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.12.011>
3. Roberts C. J. Management and Disposal of Waste from Sites Contaminated by Radioactivity // Radiat. Phys. Chem. 1998. V. 51, No. 4–6. P. 579–587.
4. Nishad P. A., Bhaskarapillai A., Velmurugan S. Nano-Titania-Crosslinked Chitosan Composite as a Superior Sorbent for Antimony (III) and (V) // Carbohydr. Polym. 2014, No. 108. P. 169–175. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.091>
5. Gil-Díaz T., Schäfer J., Pougnet F., Abdou M., Dutrich 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. No.185. P. 65–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2016.02.002>
6. Herrmann J., Kershaw P. J., Bois P. B., Guegueniat P. The distribution of artificial radionuclides in the English Channel, southern North Sea, Skagerrak and Kattegat, 1990–1993 // J. Mar. Syst. 1995. No. 6. P. 427–456.
7. Marton G., Szanya T., Hanak L., Simon G., Hideg J., Makai J., Schunk J. Purification of nuclear power plant decontamination solutions by preparative scale reactive adsorption // Chem. Eng. Sci. 1996. V. 51, No. 11. P. 2655–2660.
8. Johnson B. E., Santschi P. H., Addleman R. S., Douglas M., Davidson J., Fryxell G. E., Schwantes J. M. Optimization and evaluation of mixed-bed chemisorbents for extracting fission and activation products from marine and fresh waters // Anal. Chim. Acta. 2011. No. 708. P. 52–60. <http://doi:10.1016/j.aca.2011.08.017>
9. Korneikov R. I., Ivanenko V. I. Extraction of Cesium and Strontium Cations from Solutions by Titanium(IV) Phosphate-Based Ion Exchangers // Inorganic Materials. 2020. V. 56, No. 5. P. 502–506. <http://doi: 10.1134/S0020168520050088>

10. 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, No. 7. P. 689–693. doi: 10.1134/S0020168518070063

References

1. Ryabchikov B. E. *Ochistka zhidkix radioaktivnykh otkhodov* [Purification of liquid radioactive waste]. Moscow, DeLi print, 2008, 516 p. (In Russ.).
2. Lepage H., Evrard O., Onda Yu., Patin J., Chartin C., Lefèvre I., Bonté P., Ayrault S. Environmental mobility of ^{110m}Ag: lessons learnt from Fukushima accident (Japan) and potential use for tracking the dispersion of contamination within coastal catchments. *J. Environ. Radioac.*, 2014, no. 130, pp. 44–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.12.011>
3. Roberts C. J. Management and Disposal of Waste from Sites Contaminated by Radioactivity. *Radiat. Phys. Chem.*, 1998, vol. 51, no. 4–6, pp. 579–587.
4. Nishad P. A., Bhaskarapillai A., Velmurugan S. Nano-Titania-Crosslinked Chitosan Composite as a Superior Sorbent for Antimony (III) and (V). *Carbohydr. Polym.*, 2014, no. 108, pp. 169–175. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.091>
5. Gil-Díaz T., Schäfer J., Pougnet F., Abdou M., Dutruich 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, no. 185, pp. 65–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2016.02.002>
6. Herrmann J., Kershaw P. J., Bois P. B., Guegueniat P. The distribution of artificial radionuclides in the English Channel, southern North Sea, Skagerrak and Kattegat, 1990–1993. *J. Mar. Syst.*, 1995, no. 6, pp. 427–456.
7. Marton G., Szanya T., Hanak L., Simon G., Hideg J., Makai J., Schunk J. Purification of nuclear power plant decontamination solutions by preparative scale reactive adsorption. *Chem. Eng. Sci.*, 1996, vol. 51, no. 11, pp. 2655–2660.
8. Johnson B. E., Santschi P. H., Addleman R. S., Douglas M., Davidson J., Fryxell G. E., Schwantes J. M. Optimization and evaluation of mixed-bed chemisorbents for extracting fission and activation products from marine and fresh waters. *Anal. Chim. Acta.*, 2011, no. 708, pp. 52–60. <http://doi:10.1016/j.aca.2011.08.017>
9. Korneikov R. I., Ivanenko V. I. Extraction of Cesium and Strontium Cations from Solutions by Titanium(IV) Phosphate-Based Ion Exchangers. *Inorganic Materials.*, 2020, vol. 56, no. 5, pp. 502–506. <http://doi:10.1134/S0020168520050088>
10. Korneikov R. I., Aksenova S. V., Ivanenko V. I., Lokshin E. P. Stability of Titanyl Hydrogen Phosphates in Aqueous Media. *Inorg. Mater.*, 2018, vol. 54, no. 7, pp. 689–693. doi: 10.1134/S0020168518070063

Информация об авторах

А. М. Петров — соискатель;

Е. В. Тихомирова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Р. И. Корнейков — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

С. В. Аксенова — ведущий инженер;

В. И. Иваненко — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. M. Petrov — applicant;

E. L. Tikhomirova — PhD (Engineering), Senior res. Sci.;

R. I. Korneykov — PhD (Engineering), Senior res. Sci.;

S. V. Aksenova — leading engineer;

V. I. Ivanenko — Dr. Sc. (Engineering), Chef Researcher.

Статья поступила в редакцию 11.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 11.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.