

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТОВ Ti–Ca–Mg

© 2023 г. А. И. Иванец^{а,*}, И. Л. Шашкова^а, Н. В. Китикова^а,
М. В. Маслова^б, Н. В. Мудрук^б, В. В. Милютин^в

^а Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072, Минск, ул. Сурганова, д. 9/1

^б Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,
184209, Апатиты Мурманской обл., ул. Ферсмана, д. 26а

^в Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: Andreiivanets@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.07.2022, после доработки 05.12.2022, принята к публикации 12.12.2022

Синтезированы сорбенты на основе фосфатов Ti–Ca–Mg, изучены их физико-химические и сорбционные свойства по отношению к Cs(I), Sr(II), Co(II) (в виде как стабильных ионов, так и радионуклидов ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr). Образцы TiCaMg-1 и TiCaMg-2 получали путем гетерогенного взаимодействия кислых и средних фосфатов Ca–Mg с раствором сульфата титанил-диаммония, а образец TiCaMg-3 – термообработанного доломита с предварительно осажденной суспензией кислого фосфата титана. Показано, что полученные образцы обладают высоким сродством к ионам Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} и их радионуклидам. Образец TiCaMg-3 имеет наиболее высокие значения коэффициента распределения радионуклидов ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{90}Sr ($>10^5 \text{ см}^3/\text{г}$). Установлено, что различие в свойствах композитов обусловлено их фазовым и химическим составом, а также текстурными характеристиками (удельная поверхность, сорбционный объем и размер пор). Сорбент TiCaMg-3 характеризуется наибольшим сорбционным объемом ($0.410 \text{ см}^3/\text{г}$) и средним диаметром пор (10.2 нм), что обеспечивает лучшую доступность ионогенных групп при обменных реакциях.

Ключевые слова: фосфаты титана–кальция–магния, радионуклиды, сорбция.

DOI: 10.31857/S0033831123010094, **EDN:** OHNVNG

ВВЕДЕНИЕ

Развитие атомной энергетики неразрывно связано с образованием и накоплением огромных количеств жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [1]. Это обуславливает необходимость разработки новых эффективных технологий и материалов для их безопасной переработки [2–4]. Одной из важнейших проблем очистки ЖРО является минимизация их объемов путем селективного извлечения радионуклидов, в частности ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{60}Co , которые вносят основной вклад в дозовую нагрузку ЖРО [5–7]. Традиционно методы осаждения и коагуляции широко применяются для удаления гидролизующихся либо образующих малорастворимые

карбонатные соединения радионуклидов [8, 9]. Ионный обмен эффективен при выделении радионуклидов, не склонных к комплексообразованию и присутствующих в растворе в виде гидратированных ионов [10]. Мембранные методы могут применяться на различных стадиях переработки ЖРО как отдельно, так и в комбинации с другими методами [11, 12]. Особое место среди вышеуказанных методов занимает сорбция, поскольку этот метод не требует сложного оборудования, процесс легко управляем, правильно подобранные сорбенты способны селективно извлекать опасные загрязнители в сколь угодно малых концентрациях из ЖРО сложного химического и радионуклидного состава [13]. При этом большое преимущество имеют неорганиче-

ские сорбенты благодаря возможности получения полусинтетических материалов на основе дешевого природного сырья, их химической и радиационной устойчивости [14]. Среди них выделяются цеолиты [15], оксиды и гидроксиды металлов [16, 17], титано-силикаты [18].

Большую группу сорбционных и ионообменных материалов составляют неорганические фосфаты многовалентных металлов, которые характеризуются высокой эффективностью в процессах извлечения ионов многовалентных металлов и радионуклидов из водных растворов [19–21], радиационной, термической и химической стойкостью [22]. Большим сорбционным потенциалом обладают фосфаты переходных металлов, включая титан и цирконий [23, 24]. Одной из особенностей сорбентов на основе фосфатов титанов является большое разнообразие структурных и морфологических модификаций, которые существенным образом зависят от условий синтеза [24–26]. Как правило, практическая емкость ионитов данного класса составляет около 4 ммоль/г, достигая лишь в отдельных случаях 7 ммоль/г – близкую к теоретически рассчитанной. Это обусловлено стерической недоступностью части ионогенных групп [27].

Одним из современных направлений улучшения сорбционных характеристик известных материалов, включая фосфаты, является создание композиционных материалов путем внедрения в их структуру органических молекул или примесных катионов, которые могут способствовать созданию более развитой пористой структуры, увеличению межслоевого расстояния либо аморфизации вещества [28–33]. Такие композиты могут быть получены двумя различными методами: гетерогенным методом путем обработки поверхности фосфата раствором соли другого металла [31, 32] либо методом гомогенного соосаждения фосфатов различных металлов из раствора [33].

Ранее нами было показано, что сорбенты на основе смешанных фосфатов Ca–Mg эффективно сорбируют радионуклиды ^{90}Sr и ^{60}Co из водных и солевых растворов [34, 35]. При этом данные сорбенты малоактивны при сорбции радионуклидов ^{137}Cs . Учитывая известную высокую селективность сорбентов на основе фосфатов титана при извлечении ^{137}Cs [36], представляется перспективным синтез фосфатов Ti–Ca–Mg для получения сорбентов, ха-

рактеризующихся высоким сродством к трем радионуклидам ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr .

Цель работы – синтез сорбентов на основе фосфатов Ti–Ca–Mg и исследование влияния способа получения на их фазовый и химический состав, текстурные характеристики и сорбционные свойства по отношению к Cs(I), Sr(II), Co(II), в том числе при использовании стабильных ионов металлов и радионуклидов ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным сырьем для синтеза композиционных фосфатов Ti–Ca–Mg являлись термически активированный при 800°C природный доломит, фосфорная кислота H_3PO_4 (ч.д.а), концентрированная азотная кислота HNO_3 (х.ч.), гидрофосфат диаммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (все ч.д.а.), сульфат титанил-диаммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (водный раствор 4 мас%). На первом этапе из активированного доломита получали фосфаты CaMg-1 и CaMg-2. Для получения CaMg-1 проводили фосфатирование активированного доломита при соотношении m/V , равном 1 : 3, где m – навеска активированного доломита (г), V – объем раствора 20%-ной фосфорной кислоты (мл). В этих условиях получается фосфатированный доломит валового состава $\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой смесь гидрофосфатов кальция и магния. Для получения CaMg-2 активированный доломит растворяли в азотной кислоте, а затем фосфаты кальция и магния осаждали из полученного раствора при pH 10 с помощью раствора гидрофосфата диаммония. CaMg-2 представляет собой смесь аморфных средних фосфатов кальция и магния и кристаллического магнийаммонийфосфата [34].

Образцы TiCaMg-1 и TiCaMg-2 получали путем взаимодействия твердых навесок кислых (CaMg-1) и средних фосфатов Ca–Mg (CaMg-2) с 4%-ным водным раствором сульфата титанил-диаммония при массовом соотношении Ti/(Ca + Mg) в реакционной смеси 1.5/1 [37]. В раствор сульфата титанил-диаммония прибавляли навеску фосфатов CaMg-1 или CaMg-2 при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Синтез проводили при комнатной температуре в течение 4 ч, полученную дисперсию оставляли на ночь, затем фильтровали на воронке

Бюхнера, промывали несколько раз водой и сушили на воздухе.

Осаждение фосфатов титана и фосфатов кальция и магния наблюдается в различных диапазонах pH, что не позволяет провести их соосаждение. Поэтому для получения композиционного сорбента на основе фосфатов Ti–Ca–Mg методом осаждения из раствора (TiCaMg-3) проводили последовательное осаждение сначала фосфата титана, а затем фосфатов кальция и магния. Процесс осуществляли следующим образом. 10.0 г сульфата титанил-диаммония смешивали с соответствующим количеством раствора 1 М фосфорной кислоты для обеспечения молярного соотношения Ti/P = 1/1.2. Полученную суспензию нагревали до 60°C и выдерживали в течение 3 ч при перемешивании. После полного осаждения фосфата титана, 54 мл раствора 1 М дигидрофосфата аммония прибавляли в горячую суспензию до достижения pH 2.0. Затем прибавляли порошок термообработанного при 850°C доломита до соотношения Ti/(Ca + Mg) = 1/1. Смесь выдерживали при 60°C в течение 6 ч при перемешивании, затем отделяли полученный сорбент TiCaMg-3 фильтрованием, промывали водой, сушили при 60°C и обрабатывали раствором 1 М карбоната аммония при соотношении массы TiCaMg-3 к объему раствора карбоната аммония m/V (г/мл) = 1/10 для перевода в аммонийную форму. Суспензию выдерживали 24 ч при встряхивании, промывали деионизированной водой до достижения pH промывной воды 6.0 и сушили образец при 60°C.

Данные о фазовом составе исходных фосфатов Ca–Mg и синтезированных фосфатов Ti–Ca–Mg были получены с помощью рентгенофазового анализа (РФА), осуществленного на рентгеновском дифрактометре Advanced D8 (Bruker, Германия) и D6000 (Shimadzu, Япония) с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне 2θ 5°–60°.

Текстульные свойства образцов оценивали из данных низкотемпературной (–196°C) физической адсорбции–десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP и ASAP 2000 (Micromeritics, США). Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ ($A_{\text{БЭТ}}$, м²/г), объем пор (V , см³/г) и средний диаметр пор (D , нм) – по десорбционным ветвям изотерм. Распределение пор по размерам рассчитывали методом Баррета–Джойнера–Халенды. Пе-

ред анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 130–150°C и остаточном давлении $133.3 \times 10^{-3} \text{ Па}$.

Сорбционную емкость исследуемых образцов по стабильным ионам Cs^+ , Sr^{2+} и Co^{2+} определяли из модельных растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и CsCl концентрацией 1000 мг/л. Навеску сорбента 0.20 г заливали 50.0 мл модельного раствора, выдерживали в течение 24 ч до установления равновесия при постоянном перемешивании растворов. Содержание ионов металлов в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Contr AA 300 (Analytik Jena, Германия). Сорбционную емкость q (мг/г) рассчитывали по формуле

$$q = (C_0 - C_p)V_p/m_c, \quad (1)$$

где C_0 , C_p – соответственно исходная и равновесная концентрация ионов металлов в растворе, мг/л; V_p – объем жидкой фазы, л; m_c – масса сорбента, г.

Сорбционные характеристики образцов фосфатов Ti–Ca–Mg по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{60}Co также определяли в статических условиях по разности удельной активности растворов изотопов до и после сорбции. После непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента с аликвотой раствора радионуклида до установления равновесия смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента». Значения коэффициента распределения K_d (мл/г) рассчитывали по формуле

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (2)$$

где A_0 , A_p – соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате, Бк/л; V_p – объем жидкой фазы, мл; m_c – масса сорбента, г.

Для образцов TiCaMg-1 и TiCaMg-2 данные по сорбции радионуклидов ^{137}Cs получены при V/m 200 мл/г, pH 6.0 и солесодержании раствора 8.5 г/л (0.1 М NaNO_3), по сорбции ^{90}Sr – при V/m 200 мл/г, pH 6.0 и солесодержании раствора 1.11 г/л (0.01 М CaCl_2), по сорбции ^{60}Co – при V/m 400 мл/г, pH 7.3–7.8 и солесодержании 0.31–0.33 г/л. Данные по сорбции радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{60}Co для образца TiCaMg-3 получены при V/m 250 мл/г, pH 6.3 и солесодержании раствора 4.3 г/л.

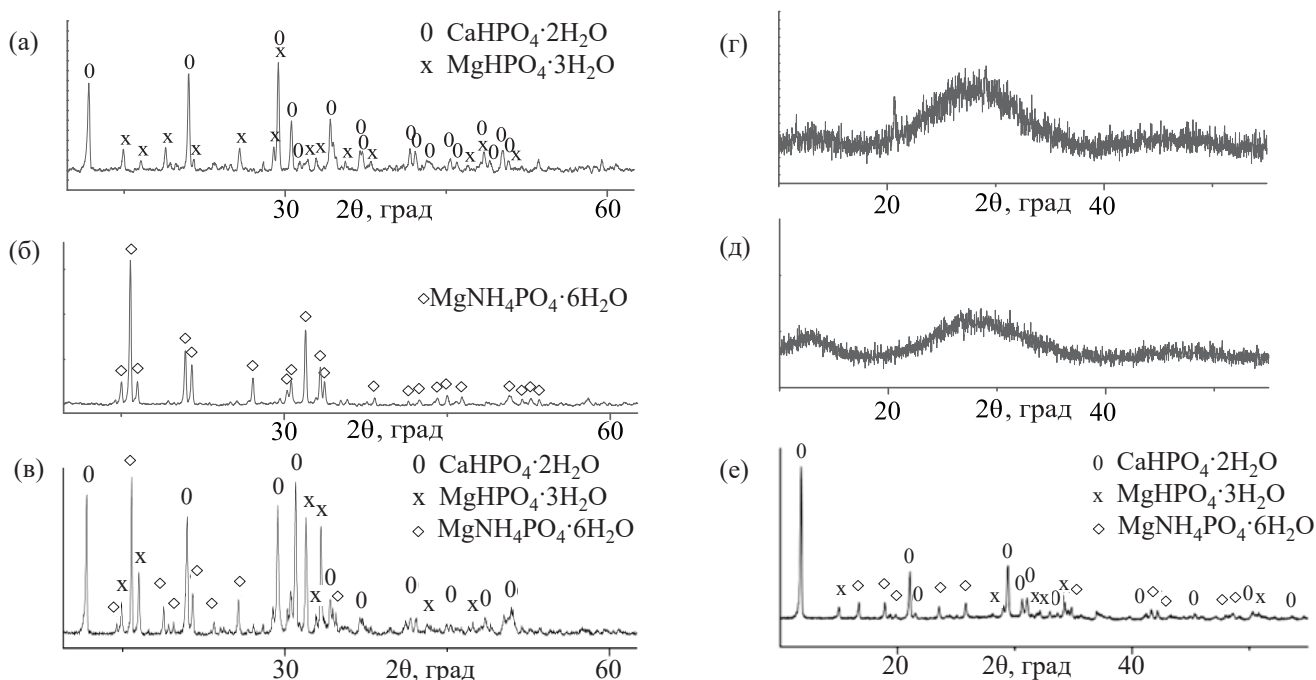


Рис. 1. РФА образцов фосфатированного доломита CaMg-1 (а), CaMg-2 (б), CaMg-3 (в) и полученных на их основе фосфатов TiCaMg-1 (г), TiCaMg-2 (д) и TiCaMg-3(е).

Удельную активность радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{60}Co в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Москва) и γ -спектрометра Canberra (США) с германиевым детектором.

Исходная удельная активность ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{60}Co в экспериментах составляла $(1.5\text{--}3.0) \times 10^5$ Бк/л.

Химический состав образцов исследовали посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии – ЭДРС (AZtecLive Advanced with UltimMax 40 detector (Oxford Instruments, Bognor Regis, UK)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных РФА (рис. 1) показал, что исходный образец CaMg-1 представлен смесью хо-

рошо окристаллизованных гидрофосфатов кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и магния $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На рентгенограмме продукта взаимодействия с титанил-ионами (TiCaMg-1) рефлексy исходных гидрофосфатов не обнаруживаются, а рефлексy новых титансодержащих фаз не появляются. Замещение ионов кальция и магния на титанил-ионы в исходном образце CaMg-1 сопровождается разрушением кристаллической решетки кислых фосфатов кальция и магния и формированием аморфного соединения, о чем свидетельствует появление на рентгенограмме характерного гало. Химический состав образуемого соединения (табл. 1) позволяет предположить, что этим соединением является аморфный гидрофосфат титана с включениями кальция и магния, как это объяснено в работе [37]. Аналогичным является результат взаимодействия с титанил-ионами образца CaMg-2, исходная рентгенограмма которого

Таблица 1. Химический состав фосфатов Ti–Ca–Mg, по данным ЭДРС-анализа

Образец	Содержание элемента, ат%						
	Mg	Ca	Ti	P	O	Si	S
TiCaMg-1	0.06	1.33	23.60	6.89	66.05	0.68	0.27
TiCaMg-2	0.73	1.69	22.00	7.25	66.55	0.59	–
TiCaMg-3	4.51	7.92	4.01	14.02	37.95	2.82	3.13

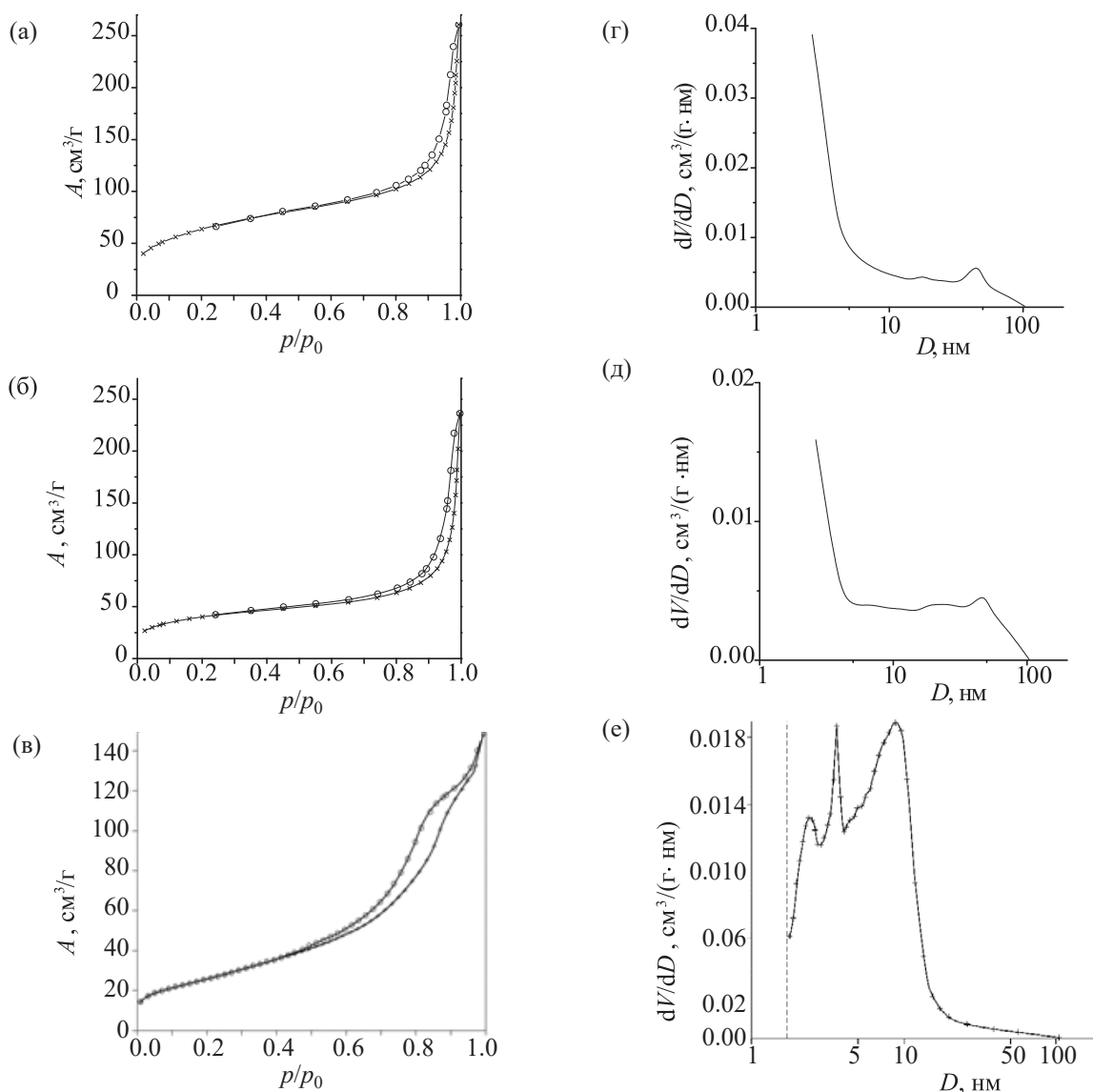


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а–в) и распределение пор по размерам (г–е) для образцов фосфатов TiCaMg-1 (а, г), TiCaMg-2 (б, д) и TiCaMg-3 (в, е). Крестики – адсорбция, кружки – десорбция.

представлена рефлексами магнийаммонийфосфата. После взаимодействия с титанил-ионами в составе продукта TiCaMg-2 также не обнаруживается образования новых кристаллических фаз фосфата титана, и исчезают рефлексы магнийаммонийфосфата. Рентгенограмма осажденного TiCaMg-3 представлена пиками кристаллических фосфатов $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Образование аморфных фосфатов титана при гетерогенном взаимодействии CaMg-1, CaMg-2 с титанил-ионами и последовательном осаждении подтверждают данные РФА продуктов, образующихся при термической обработке образцов TiCaMg-1,

TiCaMg-2 и TiCaMg-3 при 850–1000°C. Дифрактограммы термически обработанных образцов содержат рефлексы фосфатных соединений кальция, магния, титана сложного состава, включая фосфаты кальция-магния, CaTiPO_4 , $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$, $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, а на дифрактограмме образцов TiCaMg-1 и TiCaMg-2 обнаруживается также оксид титана [37, 38]. Данные элементного анализа (табл. 1), полученные методом ЭДРС, также подтверждают присутствие титана в составе полученных сорбентов TiCaMg-1, TiCaMg-2, TiCaMg-3 и предположение об аморфности формируемых фосфатов Ti–Ca–Mg.

Таблица 2. Текстуальные характеристики образцов фосфатов TiCaMg-1, TiCaMg-2 и TiCaMg-3

Образец	Текстуальные характеристики		
	$A_{БЭТ}$, м ² /г	V , см ³ /г	D , нм
TiCaMg-1	232	0.371	6.7
TiCaMg-2	144	0.336	9.6
TiCaMg-3	95	0.410	10.2

Изотермы адсорбции–десорбции азота, а также кривые распределения пор по размерам для синтезированных композиционных фосфатов представлены на рис. 2. Как видно из рассчитанных текстурных характеристик (табл. 2), синтезированные фосфаты Ti–Ca–Mg являются мезопористыми сорбентами с характерным для данного класса пористых тел изотермами типа IV по классификации IUPAC. Значения удельной поверхности составляют 95–232 м²/г, удельный объем пор 0.336–0.410 см³/г при их среднем диаметре 7–10 нм.

Природа исходного фосфата Ca–Mg и способ получения фосфатов Ti–Ca–Mg оказывают существенное влияние на их текстурные характеристики. Наибольшие изменения наблюдаются для образца TiCaMg-1, полученного путем гетерогенного взаимодействия CaMg-1 с водным раствором сульфата титанил-диаммония. Узкие петли гистерезиса при высоких относительных давлениях $p/p_0 > 0.45$ для TiCaMg-1 относятся к типу H1. При этом удельная поверхность TiCaMg-1 (232 м²/г) и объем пор (0.371 см³/г) увеличивается более чем на порядок по сравнению с исходными кислыми фосфатами кальция и магния – 11 м²/г и 0.025 см³/г соответственно [37], что может быть обусловлено образованием аморфных титансодержащих продуктов.

Изотермы адсорбции–десорбции азота для образца TiCaMg-2 имеют схожий вид с изотермой сорбента TiCaMg-1 и относятся к IV типу изотерм с капиллярно-конденсационным гистерезисом типа H1. Важно отметить, что при схожей структуре пор образец TiCaMg-2 по сравнению с TiCaMg-1 характеризуется значительно более низкой удельной поверхностью 144 м²/г при сопоставимом объеме пор 0.336 см³/г, что обусловлено различием в среднем диаметре пор 9.6 и 6.7 нм для TiCaMg-2 и TiCaMg-1 соответственно.

Таблица 3. Коэффициенты распределения радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr и ⁶⁰Co

Образец	Коэффициент распределения K_d , мл/г		
	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	⁶⁰ Co
TiCaMg-1	1600	600	600
TiCaMg-2	900	4200	1400
TiCaMg-3	400 000	770 000	*

*Активность радионуклида ⁶⁰Co в растворе после контакта с сорбентом ниже предела обнаружения.

Как видно из табл. 2, образец TiCaMg-3, полученный методом последовательного осаждения титана, кальция и магния, превосходит фосфаты Ti–Ca–Mg, синтезированные гетерогенным способом, по суммарному объему пор (0.410 см³/г) и значению среднего диаметра пор (10.2 нм), при этом уступая им по величине удельной поверхности (95 м²/г). Это может быть обусловлено различием размеров первичных частиц фосфата титана, образующихся в растворе при осаждении, и частиц, образующихся на поверхности твердых фосфатов CaMg-1 и CaMg-2 при взаимодействии с раствором сульфата титанил-диаммония.

Данные РФА и низкотемпературной адсорбции–десорбции азота свидетельствуют о том, что синтезированные различными способами сорбенты Ti–Ca–Mg имеют различный химический и фазовый состав, а также пористую структуру. Установленные структурно-фазовые отличия оказывают влияние на сорбционные характеристики полученных образцов по отношению к Cs(I), Sr(II), Co(II) как при сорбции стабильных ионов металлов, так и радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr.

Данные о влиянии способа получения на сорбционную емкость смешанных фосфатов Ti–Ca–Mg по отношению к стабильным ионам Cs⁺, Sr²⁺ и Co²⁺ в водных растворах представлены на рис. 3. Образец TiCaMg-1 имеет минимальную емкость по ионам Cs⁺ ($q = 13$ мг/г). Наиболее высокой емкостью к Cs⁺ характеризуется образец TiCaMg-3 ($q = 205$ мг/г). Образец TiCaMg-2 занимает промежуточное положение по сродству к Cs⁺ (35 мг/г). Более высокая емкость TiCaMg-3 по отношению к ионам Cs⁺ может быть обусловлена несколькими факторами. Этот образец, согласно данным ЭДРС-анализа (табл. 1), содержит максимальное количество сорбционно-активных фосфатов, в то время как в

образцах TiCaMg-1 и TiCaMg-2 очевидна примесь нефосфатных соединений титана, в частности гидроксида, о чем свидетельствует высокое содержание титана при низком содержании фосфора. При этом, как нами ранее было показано, механизм поглощения цезия фосфатом титана ионообменный. Адсорбции наиболее крупных ионов Cs^+ образцом TiCaMg-3 способствует более крупный размер пор и их суммарный объем.

Иная зависимость эффективности сорбции от способа получения наблюдается для катионов Sr^{2+} и Co^{2+} , что может быть обусловлено различными механизмами сорбции, а также различными величинами атомных радиусов. Так, для образца TiCaMg-1 сорбционная емкость по ионам Sr^{2+} достигает 275 мг/г, что значительно превосходит данную характеристику для TiCaMg-2 (145 мг/г). Более высокая сорбционная активность образца TiCaMg-1 по отношению к стронцию может быть обусловлена наиболее высокой удельной поверхностью при сопоставимом объеме мезопор по сравнению с другими сорбентами, поскольку механизм сорбции стронция ионообменно-хемосорбционный, а размер пор для менее крупного по сравнению с цезием атома стронция не имеет решающего значения. Все образцы достаточно эффективно сорбируют стронций.

Аналогичные закономерности наблюдаются при сорбции ионов Co^{2+} . Наибольшую сорбционную емкость демонстрирует образец TiCaMg-2 – 141 мг/г. Аналогичные характеристики для TiCaMg-1 и TiCaMg-3 составляют 50 и 120 мг/г соответственно. Механизм связывания кобальта также ионообменно-хемосорбционный. В отличие от сорбентов TiCaMg-1 и TiCaMg-2, сорбент TiCaMg-3 содержит в своем составе наряду с аморфной фазой кристаллические кислые фосфаты кальция, магния и магнийаммонийфосфат, обладающие высокой сорбционной активностью по отношению к Sr^{2+} и Co^{2+} и сорбирующие эти ионы по хемосорбционному механизму. Таким образом, в зависимости от способа получения сорбента меняется соотношение компонентов композиционных материалов, селективных к различным ионам и определяющих итоговую величину сорбционной емкости. В результате сорбенты на основе фосфатов Ti–Ca–Mg по увеличению сорбционной емкости к ионам Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} располагаются в различные ряды: $\text{TiCaMg-3} >$

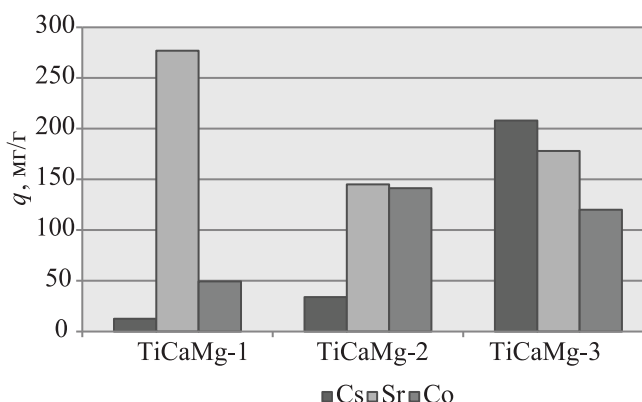


Рис. 3. Сорбционная емкость стабильных ионов Cs^+ , Sr^{2+} и Co^{2+} для образцов фосфатов TiCaMg-1, TiCaMg-2 и TiCaMg-3.

$\text{TiCaMg-2} > \text{TiCaMg-1}$; $\text{TiCaMg-1} > \text{TiCaMg-3} > \text{TiCaMg-2}$ и $\text{TiCaMg-2} > \text{TiCaMg-3} > \text{TiCaMg-1}$ соответственно.

Исследование сорбции радионуклидов ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{90}Sr композитами, полученными различными способами, показало, что они характеризуются высокими коэффициентами распределения (10^3 – 10^5 см³/г) (табл. 3). Сорбент TiCaMg-3, полученный методом последовательного осаждения фосфата титана и фосфата кальция-магния, превосходит по значению коэффициента распределения радионуклидов образцы, полученные методом гетерогенного взаимодействия фосфатов кальция-магния с сульфатом титанил-диаммония. Образец TiCaMg-3 характеризуется максимальными значениями объема пор и их диаметра, что способствует доступности ионогенных групп сорбента для поглощаемых радионуклидов. Это является важным параметром с учетом предельно низкой их концентрации в растворе в отличие от стабильных ионов. Коэффициент распределения всех трех радионуклидов для этого сорбента имеет максимальные значения. При этом в зависимости от способа получения сорбенты имеют различное сродство к радионуклидам: $\text{TiCaMg-1 } ^{137}\text{Cs} > ^{60}\text{Co} \approx ^{90}\text{Sr}$, $\text{TiCaMg-2 } ^{90}\text{Sr} > ^{60}\text{Co} > ^{137}\text{Cs}$, $\text{TiCaMg-3 } ^{60}\text{Co} > ^{90}\text{Sr} > ^{137}\text{Cs}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что фосфаты Ti–Ca–Mg, полученные различными методами, существенно отличаются по фазовому и химическому составу, а также текстурным

свойствам. Как следствие, они существенно отличаются по сорбционной активности по отношению к ионам Cs(I), Sr(II), Co(II) как при использовании стабильных ионов металлов, так и радионуклидов ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr . Образец TiCaMg-3, полученный методом последовательного осаждения из раствора, имеет наиболее высокие значения коэффициента распределения радионуклидов ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{90}Sr ($>10^5 \text{ см}^3/\text{г}$), характеризуется наибольшим объемом ($0.410 \text{ см}^3/\text{г}$) и средним диаметром пор (10.2 нм), что обеспечивает лучшую доступность ионогенных групп и отсутствие диффузионных затруднений при обменных реакциях. Данный сорбент является перспективным материалом для изучения одностадийной сорбции радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co из водных и малосолёных растворов, а также в процессах очистки низкоактивных ЖРО. Заслуживает дальнейшего внимания и возможность использования этих сорбентов не только для сорбции, но и для последующего захоронения, поскольку при термической обработке гидратированных фосфатов образуются высокоустойчивые безводные фосфаты, характеризующиеся прочной связью с сорбированными ионами и обладающие высокой термической и радиационной устойчивостью.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант X18P-026) и РФФИ (грант N18-53-00003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hossain F. // J. Environ. Radioact. 2020. Vol. 225. 106423.
- Wang L., Liang T. // J. Adv. Ceram. 2012. Vol. 1, N 3. P. 194.
- Kumar P., Kumar B., Singh D. // Hazardous Waste Management: An Overview of Advanced and Cost-Effective Solutions / Eds D. Yadav, P. Singh, P. Kumar, D. Vallero. Elsevier, 2022. P. 289–301.
- Abdel Rahman R.O., El Kamash A.M., Ali H.F., Hong Y.T. // Int. J. Environ. Eng. Sci. 2011. Vol. 2, N 1. P. 1.
- Yasunari T.J., Stohl A., Hayano R.S., Burkhardt J.F., Eckhardt S., Yasunari T. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2011. Vol. 108, N 49. P. 19530.
- Mertz J.L., Fard Z.H., Malliakas C.D., Manos M.J., Kanatzidis M.G. // Chem. Mater. 2013. Vol. 25, N 10. P. 2116.
- Aguila B., Banerjee D., Nie Z., Shin Y., Ma S., Thallapally P.K. // Chem. Commun. 2016. Vol. 52, N 35. P. 5940.
- Ojovan M.I., Lee W.E., Kalmykov S.N. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. Elsevier, 2019. P. 119–143.
- Mahmoud M.R., Othman S.H. // Radiochim. Acta. 2018. Vol. 106, N 6. P. 465.
- Narbutt J., Bilewicz A., Bartoś B. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1994. Vol. 183. P. 27.
- Милютин В.В., Некрасова Н.А., Кантаков В.О. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 30. (Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kantakov V.O. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 1. P. 30.)
- Chon K., Kim S.J., Moon J., Cho J. // Water Res. 2012. Vol. 46, N 6. P. 1803.
- Vellingiri K., Kim K.-H., Pournara A., Deep A. // Prog. Mater. Sci. 2018. Vol. 94. P. 1.
- Alby D., Charnay C., Heran M., Prelot B., Zajac J. // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 344. P. 511.
- Jiménez-Reyes M., Almazán-Sánchez P.T., Solache-Ríos M. // J. Environ. Radioact. 2021. Vol. 233. 106610.
- Ma J., Wang C., Xi W., Zhao Q., Wang S., Qiu M., Wang J., Wang X. // ACS ES&T Eng. 2021. Vol. 1, N 4. P. 685.
- Gu P., Zhang S., Li X., Wang X., Wen T., Jehan R., Alsaedi A., Hayat T., Wang X. // Environ. Pollut. 2018. Vol. 240. P. 493.
- Oleksienko O., Wolkersdorfer Ch., Sillanpää M. // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 317. P. 570.
- Hafsteinsdottir E.G., Camenzuli D., Rocavert A.L., Walworth J., Gore D.B. // Appl. Geochem. 2015. Vol. 59. P. 47.
- Ibrahim M., Labaki M., Giraudon J.-M., Lamonier J.-F. // J. Hazard. Mater. 2020. Vol. 383. 121139.
- Balasooriya I.L., Chen J., Korale Gedara S.M., Han Y., Wickramaratne M.N. // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. 2324.
- Rigali M.J., Brady P.V., Moore R.C. // Am. Mineral. 2016. Vol. 101. P. 2611.
- Lin R., Ding Y. // Materials. 2013. Vol. 6. P. 217.
- Shahadat M., Teng T.T., Rafatullah M., Arshad M. // Colloids Surf. B. 2015. Vol. 126. P. 121.
- Amghouz Z., García J.R., Adawy A. // Eng. 2022. Vol. 3, N 1. P. 161.

26. Petersen H., Stegmann N., Fischer M., Zibrowius B., Radev I., Philippi W., Schmidt W., Weidenthaler C. // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, N 5. P. 2379.
27. Ярославцев А.Б. // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 7. С. 641. (Yaroslavl'tsev A.B. // *Russ. Chem. Rev.* 1997. Vol. 66, N 7. P. 579).
28. Claverie M., Garcia J., Prevost T., Brendlé J., Limousy L. // *Materials.* 2019. Vol. 12. 1399.
29. Abegunde S.M., Idowu K.S., Adejuwon O.M., Adeyemi-Adejolu T. // *Resour. Environ. Sustain.* 2020. Vol. 1. 100001.
30. Kaushal S., Mittal S.K., Singh P. // *Orient. J. Chem.* 2017. Vol. 33, N 4. P. 1726.
31. Metwally S.S., Ahmed I.M., Rizk H.E. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 709. P. 438.
32. Thakkar R., Chudasama U. // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 172. P. 129.
33. Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локишин Э.П. // *Радиохимия.* 2016. Т. 58, № 2. С. 140. (Ivanenko V.I., Korneikov R.I., Lokshin E.P. // *Radiochemistry.* 2016. Vol. 58. No. 2. P. 159).
34. Kitikova N.V., Ivanets A.I., Shashkova I.L., Radkevich A.V., Shemet L.V., Kul'bitskaya L.V., Sillanpää M. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 314. P. 2437.
35. Ivanets A., Kitikova N., Shashkova I., Radkevich A., Shemet L., Sillanpää M. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. Vol. 318. P. 2341.
36. Маслова М.В., Иваненко В.И., Герасимова Л.Г., Вилкова Н.Л. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2019. Т. 55, № 5. С. 479. (Maslova M.V., Ivanenko V.I., Gerasimova L.G., Vilkova N.L. // *Prot. Met. Phys. Chem.* 2019. Vol. 55, N 5. P. 833).
37. Ivanets A.I., Shashkova I.L., Kitikova N.V., Maslova M.V., Mudruk N.V. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. Vol. 104. P. 151.