

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В. В. Стрелко*, О. И. Пенделюк

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина

*e-mail: Strelko.V.V@nas.gov.ua

Обсуждены синтез, строение, свойства наиболее распространенных неорганических ионитов и селективность сорбции радионуклидов цезия, стронция и трансурановых элементов на этих ионитах.

Ключевые слова: неорганические иониты; сорбция; жидкие радиоактивные отходы; радионуклиды цезия, стронция; трансурановые элементы.

Известно, что мировое производство электроэнергии, получаемой на атомных электростанциях (АЭС), достигает величины ~15%, хотя в Украине этот показатель имеет значение ~46%, а во Франции, которая занимает лидирующие позиции в мире по этому показателю, АЭС производят ~72% электроэнергии.

И здесь необходимо отметить, что процесс выработки электроэнергии на АЭС весьма чистый и, в отличие от тепловых станций, не сопровождается выделением CO₂.

Но не решенной в полной мере проблемой здесь было и есть накопление жидких радиоактивных отходов (ЖРО). При этом, многие тысячи тонн этих отходов, являются не только следствием работы АЭС, но и исследований с применением радионуклидов, а также использование соответствующих методов и медицинского оборудования, связанного с применением радиоактивных веществ. И в целом – накопление ЖРО одна из важнейших экологических проблем атомной энергетики.

Следует также отметить, что крупные аварии на ядерных объектах (Чернобыль, Фукусима) также вносят свою заметную лепту в накопление ЖРО и загрязнение радионуклидами большинства примыкающих объектов окружающей среды – почвы, растений, воздуха и воды. И если говорить о классификации ЖРО, то она бывает разной и зависит, в основном, от периода полураспада радионуклидов и от их концентрации в водных растворах. В Украине типичная градация – это мало-, средне- и высокоактивные жидкие отходы, создаваемые радионуклидами различного типа.

При этом следует отметить, что инциденты на ядерных объектах, так же, как и штатная работа реакторов, в основном, сопровождаются накоплением в ЖРО (и объектах окружающей среды) радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, которые приносят наибольший проблематичный вклад в повышенную радиоактивность продуктов ядерного деления. Ведь ¹³⁷Cs является источником (излучателем) весьма жесткого β- и γ- излучения, и его период полураспада составляет величину 30,17 года. В свою очередь, ⁹⁰Sr выраженный β-излучатель и его период полураспада равен 28,8 года. Важным моментом здесь является и то, что, попадая в организм (с водой, молоком, продуктами питания, аэрозолями и т.д.) эти радионуклиды создают реальную угрозу здоровью живых существ (прежде всего – человека), поскольку представляют собой физико-химические аналоги K⁺ и Ca²⁺, а это предопределяет их накопление в мышечной системе (¹³⁷Cs) и в костной ткани (⁹⁰Sr).

Поэтому в период становления и развития атомной энергетики основные усилия многих исследователей и разработчиков были направлены на создание средств и методов селективного выделения из водных систем прежде всего радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr. При поисках эффективных способов очистки ЖРО от радионуклидов прошли апробацию осадительные, термические, экстракционные, мембранные и иные способы. Однако, наиболее привлекательными и эффективными оказались ионообменные методы выделения и

концентрирования радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr . Существенным здесь оказалось также то, что наилучшие результаты были получены при разработках и исследовании неорганических ионитов, многие из которых проявляют выраженную избирательность при сорбции даже микроколичеств радионуклидов из растворов сложного состава в широком диапазоне pH (Amphlett, 1964; Clearfield, 1982, 2000; Behrens et al., 1998). А кроме того, для многих из них характерна высокая химическая, термическая и радиационная устойчивость, и в этом они выгодно отличаются от органических ионообменных смол.

Поэтому в настоящей работе представляется целесообразным сжато проанализировать опубликованные сведения о свойствах неорганических ионитов, как селективных поглотителей радионуклидов даже из растворов ЖРО сложного состава (модельных и производственных). Предполагается также целесообразным высказать гипотетические соображения о возможной роли неорганических ионитов при создании сорбционных систем получения питьевой воды из водных источников окружающей среды, загрязненных радионуклидами (например, после катастроф в Чернобыле и Фукусиме).

По своему химическому составу неорганические иониты представляют собой хорошо известные специалистам в области синтеза неорганических материалов дисперсные гидратированные индивидуальные и смешанные оксиды: Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , MnO_2 , Sb_2O_5 и др. (а также их модифицированные разновидности); аморфные и кристаллические формы ряда солей, прежде всего – фосфатов многовалентных металлов – алюминия, титана, циркония, олова, сурьмы и др.; нерастворимые ферроцианиды переходных металлов (Ti, Fe, Cu, Co, Ni), а также некоторые сульфиды. Наконец, в последние 15-20 лет повышенное внимание специалистов привлекают кристаллические и полукристаллические силикотитанаты (титаносиликаты), которые проявляют весьма высокую сорбционную емкость, а также выраженную селективность сорбции именно по отношению к радионуклидам Cs^+ и Sr^{2+} в широком интервале pH даже в присутствии значительного количества конкурирующих ионов, в частности Na^+ и Ca^{2+} .

Ниже мы представим наиболее изученные и показавшие приемлемые свойства неорганические иониты, использовавшиеся при решении ряда радиохимических проблем очистки ЖРО.

Фосфомолибдат аммония, впервые описан как селективный поглотитель ионов Cs^+ , еще в 1959 году и был, по видимому, одним из первых искусственных ионообменников, проявляющий высокую селективность, особенно, при поглощении ^{137}Cs из кислых растворов. В этом ионите $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ Cs^+ сорбируется за счет обмена с катионом NH_4^+ ; его максимальная ионообменная емкость – 1,6 мг-экв Cs^+ / на 1 грамм ионита; но при использовании в реальных растворах, как правило, сорбционная емкость является несколько меньшей.

Приблизительно подобными свойствами обладает также фосфовольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Однако, в настоящее время эти иониты практически не применяются, особенно при решении прикладных задач.

Цеолиты

Если говорить об алюмосиликатных природных сорбентах, то именно они первоначально использовались для очистки ЖРО, не взирая на их недостаточную механическую прочность и относительно невысокую сорбционную емкость и селективность по отношению к радиоцезию и радиостронцию. Их свойства зависят от соотношения тетраэдров SiO_4 и AlO_4 в ячейках кристаллической решетки, в том числе и их ионообменные свойства. Ведь при соединении указанных тетраэдров появляется (на атомах кислорода) отрицательный заряд, который и компенсируется ионами Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , а также ионообменно замещающими эти катионы радионуклидами $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$.

Из природных алюмосиликатных цеолитов наибольшее применение для относительно селективной сорбции радиоцезия и радиостронция нашел клиноптилолит, значительные запасы которого имеются в ряде стран, в том числе и в Украине. Идеальная формула клиноптилолита $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$; его теоретически рассчитанная ионообменная емкость равна 2 мг-экв/г. Известно достаточно масштабное применение клиноптилолита (в колоннах)

в северо-западной Англии (провинция Cumbria), в Селафилд (Sellafield) на заводе SIXEP при работах по очистке от радиоцезия и радиостронция стоков, попадающих в Ирландское море. Ведь Селафилд – это атомный комплекс Великобритании, состоящий из АЭС, хранилищ ядерного топлива, производства оружейного плутония (сейчас закрыто) и т.д. Во всех ЖРО этого комплекса содержались $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$. Поэтому вследствие своей дешевизны и эксплуатации при щадящих (щелочных) значениях pH, клиноптилолит достаточно эффективно использовался на этом предприятии более 30-ти лет.

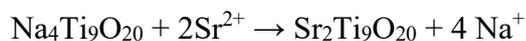
Шабазит – минерал переменного состава, т.е. содержащий переменный состав элементов – Ca, Na, K и Mg; например формула одного из представителей: $(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Na-цеолит-А, селективный к радиостронцию, и Na-цеолит-У (морденит) также применялись для удаления радионуклидов в производственных условиях, однако в достаточно узких интервалах pH и при незначительных избытках конкурирующих ионов.

Cs-treat® – это коммерческое название (предложенное финскими радиохимиками) высокоселективного к ^{137}Cs гексацианоферрата $\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$. Успешно использовался на АЭС Loviisa в Финляндии. В настоящее время финская компания Fortum Nuclear Services Ltd. производит Cs-treat® и ведет практические работы на его основе. В отличие от цеолитов, этот материал весьма селективен по отношению к ^{137}Cs и устойчив в интервале pH 1-13, хотя достаточно чувствителен к наличию в растворах конкурирующих ионов. Сорбенты этого типа эффективно использовались не только в научных исследованиях, но и при решении ряда производственных запросов в радиохимической практике. Так, например, в России нашел практическое применение ферроцианид никеля-калия, нанесенного сорбционным способом на гранулированный силикагель. Известен там также сферически гранулированный сорбент на основе того же ферроцианида никеля-калия, иммобилизованного на гидратированном оксиде циркония.

Нонатитанат натрия $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Нонатитанат натрия представляет собой слоистый аморфный материал. Его молекулярная структура содержит октаэдрические TiO_6 цепи, связанные между собой ионообменными катионами Na^+ (локализованными между слоями), межслоевое расстояние достигает величины около 10Å , хотя при термической дегидратации это расстояние уменьшается. Интересно то, что увеличение степени кристалличности вызывает уменьшение ионообменной емкости в отношении Sr^{2+} ($^{90}\text{Sr}^{2+}$). Ведь отличительным свойством нонатитаната является его чрезвычайно выраженная селективность и ионообменная емкость по отношению к ионам Sr^{2+} ($^{90}\text{Sr}^{2+}$) в весьма щелочных растворах (pH 11-13); сорбционные свойства в отношении катионов Sr^{2+} драматически уменьшаются при $\text{pH} < 7$. И даже для высокоактивных отходов с очень высокой минерализацией K_d в отношении $^{90}\text{Sr}^{2+}$ превышает 200 000 (в щелочных растворах). В оптимизированных условиях ионообменная емкость $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ является достаточно высокой и достигает величины 4,7 мг-экв/г (Clearfield and Lehto, 1988), а сам процесс ионообменной сорбции представляется простым уравнением:



Получают нонатитанат обработкой NaOH (90-280 °C) анатаза или i-пропоксида титана ($\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7\text{OH})_4$).

В литературе также можно найти сведения о том, что замещение части атомов Ti в матрице этого ионита атомами сурьмы и одновременное допирование оксидами ниобия, ванадия, висмута и циркония дает возможность получать сорбенты, селективно поглощающие Sr^{2+} даже из кислых растворов. Сообщалось также об однозамещенном натрий-титанате, селективном не только к Sr^{2+} , но и к трансураниевым элементам (ТУЭ) даже в сильно минерализованных ЖРО.

Sr-treat®, в сущности, тоже представляет собой титанат (нонатитанат) натрия, разработанный компанией Fortum Nuclear Services Ltd. Материал также проявляет свою селективность лишь в щелочных растворах, и его способность эффективно очищать от ^{90}Sr радиоактивные отходы

была продемонстрирована в крупных масштабах в Мурманске (Россия) при работах с морским транспортом с ядерными реакторами. Так же, как и в случае нонатитаната, селективность Sr-treat® ощутимо снижается при наличии достаточно высокого содержания конкурирующих ионов Na^+ и Ca^{2+} в очищаемых растворах.

Здесь целесообразно также привести данные о селективном по отношению к Sr^{2+} титансодержащем ионите, представляющем собой аморфную композицию из оксидов титана и марганца (Pendelyuk et al., 2005; Kirillov et al., 2006). Наилучшие показатели эти ионообменники проявляют при эквимолярном (50:50) соотношении оксидов; в этом случае их удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ достигает величины 500 м²/г, а величина ионообменной емкости по отношению к Sr^{2+} , при pH 12 является достаточно высокой < 3,5 мг-экв/г; при сорбции из 0,1 н. раствора NaNO_3 емкость по Sr^{2+} снижается лишь до 2,11 мг-экв/г, т.е. этот сорбент весьма селективен по отношению к ионам Sr^{2+} . Об этом свидетельствует также высокое значение отношения коэффициентов селективности $K_d^{[\text{Sr}]} / K_d^{[\text{Ca}]}$ равное 1000 даже в случае растворов с эквимолярным соотношением соединений Sr и Ca. Предполагается, что эмпирическую формулу этого смешанного оксида можно представить так: $\text{HMnO}_{2,5} \cdot \text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$. Проведены также успешные испытания этого ионита в отношении $^{90}\text{Sr}^{2+}$ при его сорбции из растворов-имитаторов ЖРО Чернобыля и Savannah River Site.

К сожалению, этот интересный ионит не получил пока-что коммерческой реализации, хотя синтезируется достаточно простым способом из доступных соединений Mn^{2+} , TiCl_4 и H_2O_2 при обычной температуре.

Кристаллический силикотитанат представляет собой новый, сравнительно недавно (начало 90-х годов прошлого века) разработанный цеолитоподобный материал типа природного минерала фармакосидерита (ситинакита). Этот, новый, термически, химически и радиационно устойчивый ионообменник с идеальной формулой $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, проявляет высокую ионообменную емкость и избирательность по отношению к ионам Cs^+ и Sr^{2+} в широком интервале pH (1-14), даже при наличии конкурирующих ионов Na^+ .

Поры или каналы (входные окна) силикотитаната и его матрица (кристаллическая решетка) образованы кластерами Ti_4O_{16} (четырьмя титанкислородными октаэдрами), соединяющимися 4-мя тетраэдрами SiO_4 . Понятно, что имеющиеся в ионите поры (каналы) имеют идеальное структурное (размерное) соответствие с ионами Cs^+ и Sr^{2+} ; при этом следует оговорить, что 4 кластера Ti_4O_{16} расположены (условно) в вершинах квадратов, а тетраэдры SiO_4 , соединяющие их, локализованы на их 4-х сторонах; окна (полости) в центральной части такой композиции и представляют собой поры.

Кристаллические силикотитанаты были разработаны Sandia National Laboratory и Texas A&M University. Синтез этих материалов весьма трудоемкий; после взаимодействия с NaOH алкоксидов титана и кремния (или TiCl_4 и Na -силиката) при 200 °C несколько суток (в некоторых случаях до 10 суток), материал промывается дистиллированной водой, а затем высушивается.

Существенным свойством кристаллического силикотитаната является то, что допирование Nb^{5+} (т.е. замена части ионов Ti^{4+} ионами Nb^{5+} в решетке) приводит к значительному улучшению ионообменных свойств по отношению к Cs^+ ($^{137}\text{Cs}^+$ из производственных растворов). Допированный ниобием сорбент был коммерциализирован в двух формах – порошок и микросферы, получаемые с использованием гидратированного ZrO_2 в качестве связующего (IONSIV IE-911, в настоящее время R9120-B). Сорбент использовался при ликвидации аварии на Фукусиме.

Полукристаллический силикотитанат (частично окристаллизованный)

В последнее время в литературе появились сообщения о том, что вполне приемлемую избирательность в отношении ионов Cs^+ и Sr^{2+} проявляют также плохо окристаллизованные образцы, синтезируемые, в менее жестких условиях (Clearfield et al., 2012). Ранее метод синтеза подобных материалов описан в патенте Украины (Patent UA 76786, 2005).

Более того, в работе (Strelko et. al, 2015) сообщалось, что полукристаллические силикотитанаты, получаемые смешением TiOSO_4 и Na_2SiO_3 и последующей гидротермальной

обработкой в течении 6 часов при температуре 150 °С, обладают лишь частично окристаллизованной матрицей, однако проявляют при pH 6 высокую селективность по отношению к ионам Cs⁺ даже при их сорбции из 0,1 н. раствора NaNO₃ ($K_d^{Cs} = [1,7 \pm 0,3] \cdot 10^5$); в 1 н. раствора NaNO₃ коэффициент селективности уменьшается до $[6,2 \pm 0,6] \cdot 10^4$.

По данным потенциометрического титрования для сорбента характерны весьма сильные кислотные группы (pK_a ~ 1,5-2,5), а сорбция ионов Cs⁺ наиболее эффективно протекает в интервале pH ~ 2-10. При изучении степени влияния конкурирующих ионов Na⁺, K⁺ и NH₄⁺ установлено, что самое эффективное снижение сорбционных свойств по отношению к Cs⁺ вызывает катион NH₄⁺.

Полукристаллический силикотитанат был также успешно испытан при очистке от ¹³⁷Cs⁺ 4-го блока (разрушенного) Чернобыльской атомной станции (ЧАЭС). Солевой состав этих ЖРО представлен многими катионами и анионами (в мг-экв/дм³): K⁺+Na⁺ - 12,3; Ca²⁺ - 0,91; Mg²⁺ - 1,03; PO₄³⁻ - 0,03; Cl⁻ - 1,07; SO₄²⁻ - 0,27; CO₃²⁻ - 4,67; HCO₃⁻ - 8,2; pH=8,7. Кроме того, в этих ЖРО содержится коллоидный раствор силоксаноакрилатной эмульсии, применяемой при пылеподавлении.

Для осаждения этой коллоидной компоненты в ЖРО первоначально добавлялся неорганический коагулянт – фосфат титана, который осаждался с эмульсией в виде плотного осадка, а затем надосадочная жидкость фильтровалась через порошкообразный слой силикотитаната.

Удельная активность ¹³⁷Cs⁺ в исходном растворе (Бк/дм³) равна $5,8 \cdot 10^7$; после коагуляции – $1,4 \cdot 10^5$ и после сорбции – менее 150.

Таким образом, даже в случае ЖРО сложного состава полукристаллические силикотитанаты обладают высокими сорбционно-селективными свойствами в отношении ¹³⁷Cs и весьма перспективны при использовании в процессах очистки от ¹³⁷Cs. Материал пока что не коммерциализирован.

Важно здесь также отметить, что применение этих сорбентов для очистки ЖРО 4-го блока ЧАЭС выявило их эффективность поглощать также уран и ТУЭ - ²³⁹Pu и ²⁴¹Am, а кроме того высокоактивный изотоп редкоземельного элемента - ¹⁵⁴Eu (Strelko et. al, 2016). Следует, правда, оговорить, что этот результат достигается путем совместной обработки коагулянтами на основе фосфата титана и последующем фильтровании через слой силикотитаната. При этом обеспечивается практически полное извлечение ТУЭ из ЖРО.

Интересно отметить, что лишь полукристаллический силикотитанат полностью поглощает уран и ²⁴¹Am ЖРО (после процедуры коагуляции), а его ионообменная емкость по этим элементам является наибольшей. Ведь фосфат титана, получаемый из TiOSO₄ и Na₂HPO₄ (при совместном введении в ЖРО), является не только коагулянтом, но и в тоже самое время, сорбентом, который также весьма избирательно поглощает ²⁴¹Am (однако, не столь эффективно, как силикотитанат).

Оценивая отдельно ионообменные свойства фосфатов титана, можно привлечь еще работы [Mitchenko et al., 1981; Belyakov et al., 1984], в которых была установлена связь между пористостью и химией поверхности ионитов с их способностью избирательно сорбировать ионы d-металлов. Позже в работе (Strelko, 2013) был предложен и обсуждался непрерывный золь-гель метод синтеза сферических гранулированных фосфатов титана, позволяющий контролировать в широких пределах пористость ионита и влияние соотношения P и Ti в матрице на ионообменные свойства. Наконец, было установлено, что крупнопористые образцы фосфата титана склонны в течение нескольких месяцев накапливать уран в порах в форме уранилфосфата при контакте этого ионита с уран содержащими растворами; при этом анион фосфата извлекается из матрицы фосфата титана, по-видимому, вследствие меньшего значения произведения растворимости уранилфосфата по сравнению с фосфатом титана (Zakutevsky et al., 2012).

Возвращаясь к анализу свойств полукристаллического силиката титана, имеет смысл привести цитату из работы [11], в которой впервые установлено, что этот ионит обладает высокими сорбционно-селективными характеристиками не только по отношению к радионуклидам ¹³⁷Cs

и ^{90}Sr , но также и по отношению к радионуклидам ^{241}Am , ^{239}Pu , ^{154}Eu и ионам урана: «Поэтому можно считать, что полукристаллический силикотитанат является универсальным сорбентом при очистке ЖРО».

В заключительной части нашей работы, целесообразно хотя бы приблизительно указать на возможные причины избирательности полукристаллического силикотитаната к радионуклидам, имеющим различные физико-химические свойства (включая их фактор размеров в водных растворах). С нашей точки зрения, хорошо окристаллизованные образцы, т.е. кристаллический силикотитанат, имеет строгое соответствие между размерами входных окон (пор) и поперечником (ионным диаметром) селективно сорбируемым им ионов Cs^+ и Sr^{2+} ; т.е. своей кристаллохимической структурой он нацелен лишь на эти ионы. Вместе с тем, частично окристаллизованный силикотитанат имеет, скорее всего, набор ультрамикрпор, имеющих некоторое распределение по их диаметрам. Поэтому, в отличие от строго кристаллического ионита, в полукристаллическом появляется, по-видимому, возможность поглощать более широкий набор радионуклидов, имеющих различные размеры. Об этом свидетельствует, в частности, данные порометрии полукристаллических ионитов, полученные в работе (Strelko et al., 2015).

Завершая изложение материалов в этой работе, имеет смысл специально оговорить, что в настоящее время для очистки ЖРО, в основном используется традиционный энергоемкий метод термического упаривания ЖРО с последующим цементированием концентрата. Можно думать, что разработка комплексного сорбционного метода очистки ЖРО разной степени радиоактивности, позволит решить проблему утилизации радионуклидов (в больших объемах жидких радиоактивных отходов) более рациональными методами, базирующимися на применении тех или иных типов неорганических ионитов.

В литературе нет сведений о системах индивидуального использования с неорганическими ионитами для очистки воды (природных вод), загрязненных радионуклидами, например, в период аварий на ядерных объектах. И это понятно. Ведь накопление радионуклидов в слое сорбента при очистке воды – нежелательно из-за опасности облучения организма.

Однако, с нашей точки зрения, создание небольших и недорогих сорбционных мембран (например, целлюлозных, наполненных селективными к радионуклидам небольшими количествами неорганических ионитов) вполне возможно. Такие автономные системы для кратковременного (а может быть даже разового) использования могут быть созданы; для этого есть все основания.

Что же касается природных сорбентов, например шабазита, то есть сведения о том, что они находят применение в качестве барьеров, размещаемых на путях движения природных грунтовых вод, загрязненных радионуклидами (например, в местах длительного хранения ЖРО в металлических емкостях, подвергшихся коррозии).

Литература

- C. B. Amphlett, *Inorganic Ion Exchangers*, Elsevier, Amsterdam, 1964
- Clearfield A. (Edr.), *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, Boca Raton, FL USA, 1982
- Clearfield A., *Inorganic ion exchangers, past, present, and future*, *Journal Solvent Extraction and Ion Exchange*, Volume 18, 2000 - Issue 4, Pages 655-678. doi: 10.1080/07366290008934702
- Clearfield, A. et al. Rates of exchange of Cs^+ and Sr^{2+} for poorly crystalline sodium titanium silicate (CST) in nuclear waste systems. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 30(3), 229–243 (2012). doi: 10.1080/07366299.2011.639256
- Clearfield, J. Lehto, Preparation, structure, and ion-exchange properties of $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 73, Issue 1, March 1988, Pages 98-106. doi: 10.1016/0022-4596(88)90059-X
- Elizabeth A. Behrens, Paul Sylvester, Abraham Clearfield, Assessment of a Sodium Nonatitanate and Pharmacosiderite-Type Ion Exchangers for Strontium and Cesium Removal from DOE Waste Simulants, *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 1, 101-107. doi: 10.1021/es9704794

- O. I. Zakutevskyy, T. S. Psareva, V. V. Strelko, Sorption of U(VI) ions on sol-gel-synthesized amorphous spherically granulated titanium phosphates, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Volume 85, Issue 9, pp 1366-1370. doi: 10.1134/S107042721209011X
- Patent 76786 Ukraine. Titan-silicat ion-exchanger obtaining method / V. A. Kanibolozkyi, S. I. Meleshevich, V. V. Strelko, V. G. Kalenchuk. - Publ. 15.09.2005. - Bul. № 9. – 11 p. (Rus)
- Pendelyuk, Oksana & Lisnycha, Tetyana & Strelko, Volodymyr & Kirillov, Sviatoslav. (2005). Amorphous MnO₂-TiO₂ composites as sorbents for Sr²⁺ and UO₂⁺. *Adsorption*. doi: 10.1007/s10450-005-6026-0
- Strelko, V. V. (2013). New sol-gel processes in the synthesis of inorganic sorbents and ion exchangers based on nanoporous oxides and phosphates of polyvalent metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 68(3), 438–446. doi:10.1007/s10971-013-2990-0
- Sviatoslav A. Kirillov, Tetiana V. Lisnycha, Oksana I. Pendelyuk, Appraisal of Mixed Amorphous Manganese Oxide/Titanium Oxide Sorbents for the Removal of Strontium-90 from Solutions, with Special Reference to Savannah River Site and Chernobyl Radioactive Waste Simulants, *Adsorption Science & Technology*, *Adsorption Science & Technology*, vol. 24, 10: pp. 895-906. doi: 10.1260/026361707781421979
- Беляков В. Н., Стрелко В. В., Бортун А. И., Ксаверов А. Н., Хайнаков С. А., Митченко Т. Е., Особенности сорбции катионов переходных металлов различными формами фосфата титана, *Украинский химический журнал*, 1984, т. 50, N 1, с. 43-47
- В. В. Стрелко, В. В. Милютин, Т. С. Псарева, В. А. Краснов, В. Е. Хан, С. И. Мелешевич, И. З. Журавлев, О. И. Закутевский, В. И. Яковлев, Сорбционно-коагуляционная очистка жидких радиоактивных отходов от урана и трансурановых элементов, *Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля*, 2016 Вип. 26, стр. 96-102
- В. В. Стрелко, В. В. Милютин, В. М. Гелис, Т. С. Псарева, И. З. Журавлев, Т. А. Шапошникова, В. Г. Мильграндт, А. И. Бортун, Сорбция радионуклидов цезия на полукристаллических силикатитанатах щелочных металлов, *Радиохимия*. 2015. Т. 57, № 1. С. 64-68
- Митченко Т. Е., Стрелко В. В., Скрипник В. А., Постолов Л. Е., Ионообменная очистка сточных вод от кадмия, *Химическая технология*, 1981, N 5, стр. 53-55

Поступила в редакцию 23.12.2019

После доработки 02.01.2020

Принято к публикации 21.02.2020

References

- Amphlett C. B., *Inorganic Ion Exchangers*, Elsevier, Amsterdam, 1964
- Behrens Elizabeth A., Sylvester Paul, Clearfield Abraham, Assessment of a Sodium Nonatitanate and Pharmacosiderite-Type Ion Exchangers for Strontium and Cesium Removal from DOE Waste Simulants, *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 1, 101-107. doi: 10.1021/es9704794
- Belyakov V. N., Strelko V. V., Bortun A. I., Ksaverov A. N., Hajnakov S. A., Mithenko T. Ye., Osobennosti sorbcii kationov perehodnyh metallov razlichnymi formami fosfata titana, *Ukrainskij himičeskij žurnal*, 1984, Vol. 50, N 1, p. 43-47 [in Russian]
- Clearfield A. (Edr.), *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, Boca Raton, FL USA, 1982
- Clearfield A., Inorganic ion exchangers, past, present, and future, *Journal Solvent Extraction and Ion Exchange*, Volume 18, 2000 - Issue 4, Pages 655-678. doi: 10.1080/07366290008934702
- Clearfield, A. et al. Rates of exchange of Cs⁺ and Sr²⁺ for poorly crystalline sodium titanium silicate (CST) in nuclear waste systems. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 30(3), 229–243 (2012). doi: 10.1080/07366299.2011.639256
- Clearfield, J. Lehto, Preparation, structure, and ion-exchange properties of Na₄Ti₉O₂₀·xH₂O, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 73, Issue 1, March 1988, Pages 98-106. doi: 10.1016/0022-4596(88)90059-X
- Kirillov Sviatoslav A., Lisnycha Tetiana V., Pendelyuk Oksana I., Appraisal of Mixed Amorphous Manganese Oxide/Titanium Oxide Sorbents for the Removal of Strontium-90 from Solutions, with Special Reference to Savannah River Site and Chernobyl Radioactive Waste Simulants, *Adsorption*

- Science & Technology, Adsorption Science & Technology, vol. 24, 10: pp. 895-906. doi: 10.1260/026361707781421979
- Mithenko T. Ye., Strelko V. V., Skripnik V. A., Postolov L. E., Ionoobmennaâ oçistka stočnyh vod ot kadmiâ, Himičeskaâ tehnologiâ, 1981, Iss. 5, p. 53-55 [in Russian]
- Patent UA 76786. Titan-silicat ion-exchanger obtaining method / V. A. Kanibolozkyi, S. I. Meleshevich, V. V. Strelko, V. G. Kalenchuk. - Publ. 15.09.2005. - Bul. № 9. - 11 p. [in Russian]
- Pendelyuk, Oksana & Lisnycha, Tetyana & Strelko, Volodymyr & Kirillov, Sviatoslav. (2005). Amorphous MnO₂-TiO₂ composites as sorbents for Sr²⁺ and UO₂⁺. Adsorption. doi: 11.10.1007/s10450-005-6026-0
- Strelko V. V., Milyutin V. V., Gelis V. M., Psareva T. S., Zhuravlev I. Z., Shaposhnikova T. A., Milgrandt V. G., Bortun A. I., Sorbcia radionuklidov ceziâ na polukristalličeskih silikatitanatah šeločnyh metallov, Radiohimiâ. 2015. Vol. 57, № 1. p. 64-68 [in Russian]
- Strelko V. V., Milyutin V. V., Psareva T. S., Krasnov V. A., Han V. E., Meleševič S. I., Zhuravlev I. Z., Zakutevskij O. I., Âkovlev V. I., Sorbcionno-koagulačionnaâ oçistka židkikh radioaktivnyh othodov ot urana i transuranovyh èlementov, Problemi bezpeki atomnih elektrostancij i Čornobilâ, 2016 Iss. 26, p. 96-102 [in Russian]
- Strelko, V. V. (2013). New sol-gel processes in the synthesis of inorganic sorbents and ion exchangers based on nanoporous oxides and phosphates of polyvalent metals. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 68(3), 438-446. doi:10.1007/s10971-013-2990-0
- Zakutevskyy O. I., Psareva T. S., Strelko V. V., Sorption of U(VI) ions on sol-gel-synthesized amorphous spherically granulated titanium phosphates, Russian Journal of Applied Chemistry, Volume 85, Issue 9, pp 1366-1370. doi: 10.1134/S107042721209011X

Received 23.12.2019

Revised 02.01.2020

Accepted 21.02.2020

НЕОРГАНІЧНІ ІОНІТИ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

В. В. Стрелко*, О. І. Пенделюк

Інститут Сорбції та Проблем Ендоекології НАН України, Київ, Україна

*e-mail: Strelko.V.V@nas.gov.ua

Представлено міні огляд, що висвітлює проблеми накопичення рідких радіоактивних відходів (при роботі ядерних об'єктів), а також можливості очищення цих радіоактивних рідин від радіонуклідів сорбційними методами з використанням неорганічних іонітів.

Обговорено синтез, будову та деякі інші властивості, неорганічних іонітів, найбільш застосовуваних в дослідженнях, а також у виробничих умовах для селективного видалення з розчинів навіть складного складу радіонуклідів ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr. Адже їх внесок в радіоактивність цих розчинів найбільший.

Розглянуто використання неорганічних іонітів при очищенні рідких радіоактивних відходів переважно від ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr. Обговорено молекулярну будову та селективність сорбції радіонуклідів на найбільш поширених іонообмінниках - фосфомолібдату амонію, цеолітах, нерозчинних гексаціаноферратах, нонатитанаті натрію, а також кристалічних і напівкристалічних силікотитанатах; повідомляється про їх селективності не тільки до ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr, а й ¹⁵⁴Eu, урану і трансурановим елементам ²⁴¹Am і ²³⁹Pu. Виявлено сорбційно-коагуляційну дію фосфату титану, а також селективна сорбція стронцію MnO₂-TiO₂ композитом при очищенні рідких радіоактивних відходів.

Зокрема, розглянуто властивості фосфомолібдату амонію $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, деяких природних і синтетичних цеолітів, Cs-treat®, тобто гексаціаноферрату $\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$, Sr-treat®, нонатитанату натрію $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, а також кристалічних силікотитанатів загальної формули $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в тому числі і допованих іонами Nb^{5+} , що мають підвищену спорідненість до радіоцезію. Відзначено, що отриманий в більш м'яких умовах частково окристалізований (напівкристалічний) силікотитанат, також, як і кристалічний, є високо селективним до ^{137}Cs та ^{90}Sr ($\text{pH} \sim 2-10$). Більш того – є високо селективним по відношенню до ^{54}Eu , і особливо - до урану і трансуранових елементів ^{241}Am , а також ^{239}Pu . Обговорено селективність композитного сорбенту $\text{MnO}_2\cdot\text{TiO}_2$ по відношенню до іонів ^{90}Sr , а також фосфату титану, який не тільки вибірково сорбує стронцій, але і проявляє властивості ефективного неорганічного коагулянту.

Ключові слова: неорганічні іоніти; сорбція; рідкі радіоактивні відходи; радіонукліди цезію, стронцію; трансуранові елементи.

INORGANIC IONITES IN LIQUID RADIOACTIVE WASTE TREATMENT PROCESSES

V. V. Strelko*, O. I. Pendelyuk

Institute for Sorption and Problems of Endoecology NAS Ukraine, Kyiv, Ukraine

*e-mail: Strelko.V.V@nas.gov.ua

The synthesis, structure, properties of the most widespread inorganic ionites and selectivity of sorption of caesium, strontium and transuranic radionuclides on these ionites were discussed.

Key words: transuranic elements; liquid radioactive waste; inorganic ionites; sorption; cesium and strontium radionuclides.