## Новый метод извлечения и связывания Th(IV) и других радионуклидов путем in situ формирования сорбента на основе волокнистого гидроортофосфата церия(IV) в жидких средах

© А. Ю. Романчук<sup>\*<sup>a</sup></sup>, Т. О. Шекунова<sup>*a,ó*</sup>, В. Г. Петров<sup>*a*</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>*a,ó*</sup>, О. С. Иванова<sup>*b*</sup>, Х. Э. Ёров<sup>*a,ó*</sup>, В. К. Иванов<sup>*b,s*</sup>, С. Н. Калмыков<sup>*a,c*</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1; \* e-mail: romanchuk.anna@gmail.com

<sup>6</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,

119991, Москва, Ленинский пр., д. 31

<sup>в</sup> Московский технологический университет, 119454, Москва, пр. Вернадского, д. 78

<sup>г</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19

Получено 30.11.2017

УДК 546.655.4'185:544.723+546.79

Предложен оригинальный метод извлечения Th(IV) и других радионуклидов из жидких сред, заключающийся в формировании сорбента – волокнистого гидроортофосфата церия(IV) – непосредственно в водном растворе. Показано, что данный метод наиболее эффективен для извлечения Th(IV). Обнаружено, что сформированный сорбент может служить и матрицей для последующего захоронения Th(IV).

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, торий, радионуклиды, сорбция, соосаждение, гидроортофосфат церия(IV).

DOI: 10.1134/S0134347518060086

Начиная с 1970-х гг. одними из наиболее значимых экологических проблем являются обращение с радиоактивными отходами (РАО) и защита окружающей среды от радиоактивного загрязнения, в том числе очистка ранее загрязненных территорий. РАО, образующиеся в процессе переработки отработавшего ядерного топлива, представляют собой растворы или шламы, содержащие продукты деления, в частности радионуклиды Cs, Sr, Zr, Tc, Mo, Ru, I, редкоземельных элементов, а также остаточные количества актинидов [1]. В различных технологических процессах создается огромное разнообразие РАО, различающихся химическим и радионуклидным составом.

Остро стоит проблема извлечения и связывания радионуклидов из различных загрязненных радионуклидами природных вод. Для этого используют ряд методов: обратный осмос, сорбцию, соосаждение, ионный обмен или упаривание [2].

Гидроортофосфаты церия(IV) представляют собой уникальные, хотя и относительно малоизученные, волокнистые материалы. Впервые аморфные гелеобразные фосфаты Ce(IV) были синтезированы Хартли в 1882 г. [3]. Процедура их синтеза включала в себя растворение нитрата церия(IV) в присутствии фосфата натрия в различных условиях. В 1968 г. Цилли и Ларсен [4] синтезировали аналогичные соединения по реакции гексанитратоцерата(IV) аммония с ортофосфорной кислотой. Ими было обнаружено, что фосфаты Ce(IV) являются катионообменными материалами, способными обменивать ионы H<sup>+</sup> на ионы щелочных металлов Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>. Хайаши и др. [5, 6] изучали селективность ионного обмена и механизмы сорбции на волокнистом гидроортофосфате церия(IV), полученном добавлением раствора Се(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O в 0.5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> к раствору 6 моль/л H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 95°C, по отношению к одно-, двух-, трехвалентным ионам металлов. Было показано, что селективность этого сорбента по отношению к ионам щелочных и щелочноземельных металлов возрастает в следующей последовательности: Na<sup>+</sup> << K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> <  $Cs^+$ ;  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ . Для ионов трехвалентных металлов селективность возрастает в ряду  $La^{3+} < Y^{3+} < Eu^{3+} < < Sc^{3+}$ . Метуолли и др. [2, 7] использовали композит фосфата церия(IV) и полиак-риламида для извлечения <sup>60</sup>Co, <sup>134</sup>Cs и <sup>152+154</sup>Eu из жидких радиоактивных отходов. Ионобменный материал был приготовлен добавлением раствора гексанитратоцерата(IV) аммония к раствору фосфорной кислоты и акриламида при 70°С. Авторы также использовали простую кинетическую и термодинамическую модель для описания процесса сорбции и определения термодинамических параметров. Был подтвержден эндотермический характер сорбционного процесса для всех трех ионов металлов и установлено, что хемосорбция является преобладающим сорбционным механизмом. Полученные авторами работ [2, 7] данные позволили сделать вывод, что композит фосфата церия(IV) и полиакриламида является хорошим ионообменным материалом для извлечения и разделения <sup>60</sup>Co, <sup>134</sup>Cs и <sup>152+154</sup>Eu.

Ранее нами был предложен простой и экономич-

ный способ получения волокнистого гидроортофосфата церия(IV) в виде объемистого геля при взаимодействии церийсодержащего фосфорнокислого раствора с деионизованной водой [8]. В настоящей работе исследована возможность извлечения радионуклидов путем in situ формирования волокнистого гидроортофосфата церия(IV) при взаимодействии радиоактивных растворов с церийсодержащим фосфорнокислым раствором.

## Экспериментальная часть

Синтез церийсодержащего фосфорнокислого раствора. Используемые реактивы: Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.9%, Ланхит), ортофосфорная кислота (85%, ч.д.а, Лабтех), водный раствор NH<sub>4</sub>OH (25%, ос.ч., ХИМ-МЕД), изопропанол (ос.ч., ХИММЕД), деионизованная вода (18 МΩ).

Синтез проводили по методике, описанной нами ранее [8]. Процедура включала в себя растворение нанокристаллического CeO<sub>2</sub> с размером частиц около 5 нм, предварительно полученного осаждением из раствора 0.08 моль/л Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [9], в избытке горячей концентрированной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (100°C). Концентрация полученного церийсодержащего фосфорнокислого раствора составляла 0.12 моль/л [v(CeO<sub>2</sub>) : v(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) = 1 : 126].

Сорбционный эксперимент. Были проведены опыты по извлечению  $^{137}$ Cs(I),  $^{90}$ Sr(II),  $^{152}$ Eu(III),  $^{237}$ Np(V),  $^{232,2323}$ U(VI) и  $^{232,234}$ Th(IV) из водного раствора и из 3 моль/л HNO<sub>3</sub>. Для этого аликвоту раствора, содержащего радионуклид, добавляли к 20 мл воды либо к 20 мл 3 моль/л HNO<sub>3</sub>. Затем к полученному раствору добавляли 1 мл церийсодержащего фосфорнокислого раствора. Образующуюся суспензию тщательно перемешивали. Через 1 ч и 1 сут взаимодействия отбирали аликвоты суспензии, центрифугированием при 14000g (Eppendorf 5418) отделяли твердую фазу и в маточном растворе определяли оставшуюся радиоактивность методом жидкостносцинтилляционной спектрометрии (TriCarb 2700TR, Packard Instruments; Quantulus 1220, Packard Instruments). Активность тория определяли по активности короткоживущей метки <sup>234</sup>Th, предварительно выделенной из раствора <sup>238</sup>U методом ионного обмена [хроматографическая колонка, заполненная Dowex 1×8 (Serpa)]. Сорбционные эксперименты проводили в пластиковых флаконах, на стенках которых сорбция пренебрежимо мала в условиях эксперимента. Значения рН измеряли комбинированным стеклянным электродом InLab Expert Pro (Mettler Toledo) с использованием иономера Эксперт-001.

Аналогичным способом была проверена степень извлечения тория из модельных растворов реальных РАО, составы которых приведены в таблице. Содержание тория во всех модельных растворах составляло 10<sup>-9</sup> моль/л.

Условные обозначения и описание состава модельных РАО

Номер состава	Основные компоненты, г/л	pН
1	HNO <sub>3</sub> 200, Al 30, Fe 4.0, Cr 1.0, Ni 1.0,	_
	Si 0.5, F 38	
2	NH4NO3 90, NH4OH 5, ПАВ 0.3	9.0
3	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 80, CaCl <sub>2</sub> 5, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 20,	5.0
	NH <sub>4</sub> Cl 4, ПАВ 0.3	5.0
4	Водные растворы ПАВ, 0.5	8.3
5	Водный насыщенный раствор KF, 100	10.0

Для сравнения были проведены опыты по извлечению Th из этих растворов с использованием глины из месторождения 10 Хутор (Хакассия, Россия). Концентрация твердой фазы в этих опытах составила 1 г/л.

**Изучение твердой фазы.** Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение Cu $K_{\alpha}$ ,  $\theta$ –2 $\theta$ -геометрия) в диапазоне углов  $2\theta = 5$ –80° с шагом 0.01–0.02° и временем накопления сигнала не менее 0.3 с на точку.

Морфологию и химический состав образцов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX, в диапазоне ускоряющих напряжений 1– 20 кВ. Перед проведением анализа гелей, полученных в результате выдерживания суспензий в течение 24 ч, их несколько раз очищали центрифугированием с заменой маточного раствора на деионизованную воду до тех пор, пока остаточная проводимость в маточном растворе не составила менее 0.1 мСм/см. Затем гели высушивали при 60°С в течение суток.

## Результаты и обсуждение

В результате смешения церийсодержащего фосфорнокислого раствора с растворами радионуклидов в деионизованной воде или 3 моль/л HNO<sub>3</sub> формируются гелеобразные осадки. Согласно нашим наблюдениям, формирование гелей в деионизированной воде происходило практически мгновенно. При использовании 3 моль/л HNO<sub>3</sub> формирование гелей происходило несколько медленнее, что, по-видимому, обусловлено протонированием ортофосфатионов из-за введения в систему дополнительных Н<sup>+</sup>ионов. Согласно данным растровой электронной микроскопии, гели имеют волокнистую структуру. Гель, полученный в среде 3 моль/л HNO<sub>3</sub>, состоит из волокон толщиной примерно 40 нм и длиной несколько микрометров (рис. 1, а, б). Гель, полученный в среде деионизованной воды, состоит из волокон с толщиной примерно 10 нм и длиной также несколько микрометров. Интересно, что волокна геля местами формируют губчатую структуру. В структуре геля имеется значительное количество неволокнистых агрегатов (рис. 1, е-е).



**Рис. 1.** Результаты растровой электронной микроскопии гелей, полученных в 3 моль/л HNO<sub>3</sub>  $(a, \delta)$  и деионизованной воде (e-e).

В связи с неодинаковой скоростью гелеобразования центрифугирование в сорбционных экспериментах проводили не сразу, а по прошествии 1 ч, а также через сутки (в качестве контроля). Из данных, представленных на рис. 2, следует, что степень извлечения через 1 ч и через 1 сут практически одинакова. При этом степень извлечения сильно зависит от состава среды и извлекаемого радионуклида. Необходимо отметить, что исследуемые радионуклиды имеют различный заряд катиона: Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, при этом Np(V) и U(VI) присутствуют в растворе в форме диоксокатионов и имеют эффек-



**Рис.** 2. Степень извлечения радионуклидов из растворов в 3 моль/л HNO<sub>3</sub> (*a*) и водных растворов (*б*) через 1 ч (*1*) и через 1 сут (*2*). Концентрация, моль/л: Cs, Sr, Eu  $1 \cdot 10^{-3}$ ; Np  $2 \cdot 10^{-6}$ ; Th  $1 \cdot 10^{-7}$ ; U  $3 \cdot 10^{-7}$ .

тивные заряды на центральных атомах +2.2 и +3.3 соответственно [10].

Извлечение радионуклидов из 3 моль/л HNO<sub>3</sub> в целом ниже, чем из водной среды. При этом в обоих случаях максимальное извлечение наблюдается для Th(IV). Важно отметить, что из-за высокой кислотности исходного церийсодержащего фосфорнокислого раствора конечное значение pH при его взаимодействии с раствором, содержащим радионуклид, оказывается достаточно низким (около 1).

Ненулевая степень извлечения Th в разбавленной  $HNO_3$  при столь высокой кислотности раствора, скорее всего, обусловлена тем, что имеет место не только сорбция, но и соосаждение. Известно, что Ce(IV) и Th(IV) могут образовывать изоструктурные фосфаты [11–14], что обусловлено близостью их ионных радиусов (97 и 106 пм соответственно, KЧ 8 [15]).

Результаты экспериментов по извлечению Th(IV) из модельных растворов РАО представлены на рис. 3. Значения pH среды после добавления к ним церийсодержащего фосфорнокислого раствора для составов 2–5 составляют 1.3, 0.8, 1.0 и 3.0 соответственно. В случае взаимодействия модельных растворов РАО с глиной значение pH практически не изменилось относительно исходного значения.

Видно, что для всех составов, кроме первого, степень извлечения близка к 100%. Низкую степень извлечения в случае первого состава можно объяснить высокой кислотностью и влиянием конкурирующих катионов, присутствующих в растворе в высокой концентрации.

Наблюдается значительная разница в степенях извлечения Th(IV) церийсодержащими фосфорнокислыми гелями и глиной. Так, для составов 3 и 4 сорбция на глинистом минерале практически отсутствует, в то время как извлечение с использованием



**Рис. 3.** Степень извлечения Th(IV) из модельных растворов РАО церийсодержащими фосфорнокислыми гелями (1) и глиной (2). Длительность взаимодействия 1 ч. [Th] =  $1 \cdot 10^{-9}$  моль/л.



Рис. 4. Дифрактограмма образца, полученного отжигом церийсодержащего фосфорнокислого геля. *1* – СеР<sub>3</sub>О<sub>9</sub>, *2* – СеР<sub>2</sub>О<sub>7</sub>.

церийсодержащего фосфорнокислого гелями достигает высоких значений. Полученные нами результаты говорят о перспективности применения церийсодержащих фосфорнокислых гелей, а также косвенно указывают на то, что основной механизм связывания в данном случае – соосаждение с фосфатом Ce(IV).

Нами был дополнительно проведен контрольный эксперимент, в котором вместо церийсодержащего фосфорнокислого раствора использовали концентрированную H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В данном случае извлечение Th(IV) для всех растворов не превышало 5%. Это свидетельствует о том, что сама по себе ортофосфорная кислота не связывает торий, и его извлечение возможно только в присутствии катионов Ce<sup>4+</sup>.

Важной практической проблемой ядерной энергетики является не только извлечение радионуклидов, но и их захоронение. Известно, что в природе актиниды часто встречаются в составе монацита (CePO<sub>4</sub>, пространственная группа  $P2_1/n$ ) [16]. Так, монацит является основным источником Th на Земле, содержание Th в монацитовых рудах может достигать 29 мас% ThO<sub>2</sub>. Возможности включения высоких концентраций актинидов во многом способствует гибкая структура монацита [17]. Монацит также характеризуется исключительно высокой химической стабильностью и крайне низкой растворимостью в большинстве гидротермальных и низкотемпературных флюидов [18]. Все это делает монацит потенциальной матрицей для изоляции долгоживущих радионуклидов [19].

Известно, что термическое разложение кислых фосфатов церия(IV) является многостадийным процессом и протекает через формирование пирофосфата и триполифосфата церия, при температурах около 1000°С кристаллизуется монацит [8, 20, 21]. Поэтому в настоящей работе нами было решено прокалить полученные гели после извлечения Th для формирования консолидированной матрицы монацита. Для этого гель, сформировавшийся в деионизованной воде, после извлечения радионуклида [концентрация Th(IV) в растворе  $1.10^{-4}$  моль/л] был подвергнут термическому отжигу в муфельной печи SNOL 7,2/1300 при 1000°С (скорость нагрева 10 град/мин) и выдержкой в течение 2 ч в платиновом тигле на воздухе. Согласно данным рентгенофазового анализа, полученный образец представляет собой смесь фаз пирофосфата церия (PDF-2, N 00-016-0584) и триполифосфата церия (PDF-2, N 00-033-0336) (рис. 4). Как уже было отмечено, эти фазы являются промежуточными при формировании монацита, и увеличение температуры отжига должно приводить к образованию СеРО<sub>4</sub>. Тот факт, что формирование монацита не произошло при ожидаемой температуре кристаллизации, можно объяснить присутствием в системе избытка ортофосфорной кислоты и возможным влиянием Th.

Результаты локального рентгеноспектрального анализа хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа, среднее мольное отношение Се : Р в полученном продукте составляет примерно 1 : 2.4. Также данным методом удалось зафиксировать присутствие Th в образце, среднее мольное соотношение Th : Се составило около 1 : 110, что коррелирует с количеством извлеченного тория (62% из водного раствора при его начальной концентрации 10<sup>-4</sup> моль/л).

Таким образом, нами предложен оригинальный метод извлечения и связывания Th(IV) и его аналогов путем in situ формирования сорбента на основе волокнистого гидроортофосфата Ce(IV) непосредственно в жидких средах, близких к нейтральным, при добавлении к ним церийсодержащего фосфорнокислого раствора. Степень извлечения составила практически 100% как для раствора радионуклида в воде, так и для модельных растворов реальных РАО. Образующиеся при взаимодействии церийсодержащего раствора с раствором радионуклида гели при отжиге могут формировать монацит, являющийся хорошей матрицей для захоронения Th(IV).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект N 14-13-01279).

## Список литературы

- [1] Myasoedov B. F., Kalmykov S. N. // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25. P. 319–328.
- [2] Metwally S. S., El-Gammal B., Aly H. F., Abo-El-Enein S. A. // Sep. Sci. Technol. 2011. Vol. 46. P. 1808–1821.
- [3] Hartley W. N. // J. Chem. Soc. 1882. Vol. 41. P. 202-209.
- [4] Larsen E., Cilley W. A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30. P. 287–293.
- [5] Hayashi H., Ebina T., Nasage T. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1999. Vol. 17. P. 191–207.
- [6] Hayashi H., Iwasaki T., Nagase T. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1995. Vol. 13. P. 1145–1158.
- [7] El-Gammal B., Metwally S. S., Aly H. F., Abo-El-Enein S. A. // Desalinat. Water Treat. 2012. Vol. 46. P. 124–138.
- [8] Shekunova T. O., Baranchikov A. E., Ivanova O. S. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. Vol. 447. P. 183–189.
- [9] Иванов В. К., Баранчиков А. Е., Полежаева О. С. и др. // ЖНХ. 2010. Т. 55, N 3. С. 364–367.
- [10] Choppin G. // Marine Chem. 2006. Vol. 99. P. 83-92.
- [11] Nazaraly M., Wallez G., Chaneac C. et al. // Angew. Chem.,

Int. Ed. 2005, Vol. 44. P. 5691-5694.

- [12] Dacheux N., Clavier N., Wallez G. et al. // Mater. Res. Bull. 2005. Vol. 40. P. 2225–2242.
- [13] Salvado M. A., Pertierra P., Trobajo C., Garcia J. R. // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129, N 36. P. 10970–10971.
- [14] Salvado M. A., Pertierra P., Bortun A. I. // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47, N 16. P. 7207–7210.
- [15] Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. Vol. B25. P. 925–946.
- [16] Achary S. N., Bevara S., Tyagi A. K. // Coord. Chem. Rev. 2017. Vol. 340. P. 266–297.
- [17] Dacheux N., Clavier N., Podor R. // Am. Mineral. 2013. Vol. 98. P. 833–847.
- [18] Lumpkin G. R., Geisler-Wierwille T. // Comprehens. Nucl. Mater. 2012. Vol. 5. P. 563–600.
- [19] Скогарева Л. С., Котцов С. Ю., Шекунова Т. О. и др. // ЖНХ. 2017. Т. 62, N 9. С. 1145–1151.
- [20] Скогарева Л. С., Шекунова Т. О., Баранчиков А. Е. и др. // ЖНХ. 2016. Т. 61, N 10. С. 1276–1281.
- [21] Masui T., Hirai H., Imanaka N., Adachi G. // Phys. Status Solidi (A). 2003. Vol. 198, N 2. P. 364–368.