

УДК 544.7

Г.В. Васильєва<sup>1</sup>, В.В. Стрелко<sup>1</sup>, В.І. Яковлев<sup>1</sup>, Ю.М. Килівник<sup>1</sup>, А.П. Осипенко<sup>2</sup>

### Сорбційне вилучення уламкових радіонуклідів із водних розчинів

<sup>1</sup>*Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України,*

*вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, 03164, Україна*

<sup>2</sup>*Ужгородський національний університет,*

*вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000, Україна*

У роботі досліджуються процеси сорбційного вилучення уламкових радіонуклідів сорбентами фосфатом титану (двох модифікацій), природнім морденітом, гідратованим діоксидом цирконію, карбонізатором стиролдивінілбензоатного кополімеру. Показано, що фосфат титану має найкращі сорбційні властивості відносно продуктів поділу, ніж інші досліджені матеріали. Виявлено, що найбільш оптимальним сорбентом відносно продуктів поділу є аморфний фосфат титану із співвідношенням фосфор : титан = 1. Експериментально визначені коефіцієнти вилучення продуктів поділу фосфатом титану, при цьому на ньому добре сорбуються уламкові первні <sup>92</sup>Sr, <sup>139</sup>Ba, <sup>143</sup>La з дистильованої води при рН≈7.

**Ключові слова:** радіонукліди, сорбент, фосфат титану, коефіцієнти вилучення, уламкові елементи.

H.V. Vasylyeva<sup>1</sup>, V.V. Strelko<sup>1</sup>, V.I. Yakovlev<sup>1</sup>, Yu.M. Kylivnyk<sup>1</sup>, A.P. Osypenko<sup>2</sup>

### Sorbition of fission radionuclides from water solution

<sup>1</sup>*Institute of Sorption And Endoecology Problems of National Academy of Science of Ukraine,*

*13, Gen. Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

<sup>2</sup>*Uzhgorod National University,*

*46, Pidhirna Str., Uzhgorod, 88000, Ukraine*

Sorbition of fission radionuclides by titanium phosphate, zirconium dioxide, mordenite and carbon sorbent CKC from water solution is investigated. It has been shown that titanium phosphate has better sorptional properties compared with the other sorbents. It has been found that the optimal sorbent products division is a relatively amorphous titanium phosphate with ratio phosphorus:titanium=1. The sorption coefficients of titanium phosphate products division were determined experimentally.

**Key words:** radionuclides, sorbent, titanium phosphate, sorption coefficients, fission fragments.

*Стаття постуила до редакції 19.03.2010; прийнята до друку 27.04.2010.*

### Вступ

Вилучення радіоактивних первнів із водних розчинів широко застосовується при розв'язанні низки наукових та прикладних проблем, пов'язаних з концентруванням окремих радіонуклідів, або з проведенням досліджень з використанням методу мічених атомів або ізотопного розведення. Мета вилучення радіонуклідів може бути різною: від виділення

ізоотопів певного радіопервню до очищення розчинів від радіоактивних забруднень. При цьому найбільш важливими є дослідження радіоактивних первнів у водних розчинах, оскільки більшість процесів у природі, аналітичній хемії та хемічній технології протікає у водних середовищах [1].

У зв'язку з цим у даній роботі було поставлено за мету: дослідити можливості сорбційного вилучення уламкових радіонуклідів

різними типами сорбентів, та, перш за все, оцінити особливості їх сорбції із дистильованої води на одному з найбільш поширених неорганічних йонітів – фосфаті титану.

## I. Експериментальна частина

Уламкові радіонукліди (табл. 1) утворювалися при ініційованому поділі  $^{235}\text{U}$  тепловими нейтронами на циклічному прискорювачі електронів – мікротроні М-10 і акумулювались у водних розчинах. У табл. 1 позначено:  $\Phi$  – ймовірність утворення в 1 акті поділу, (%);  $E_1$  – енергія першого  $\gamma$ -кванта, кеВ;  $N_1$  – кількість  $\gamma$ -квантів 1 на один розпад уламкового радіонукліду, (%);  $E_2$  – енергія другого  $\gamma$ -кванта, кеВ;  $N_2$  – кількість  $\gamma$ -квантів 2 на один розпад уламкового радіонукліду, (%).

Методика одержання розчину уламкових радіонуклідів з концентрацією приблизно  $10^{-14}$  моль/л детально описана у роботах [2, 3].

Ідентифікація і кількісне визначення радіонуклідів проводили шляхом вимірювання  $\gamma$ -спектрів з використанням Ge (Li)-спектрометра. Концентрацію певного радіонукліду оцінювали за інтенсивністю відповідного максимуму у  $\gamma$ -спектрі. При цьому враховували період напіврозпаду досліджуваного радіонукліду, період напіврозпаду його попередника, інтервал між кінцем опромінення та початком набору спектрів (так званий «час охолодження») та

тривалість набору спектру. Сорбційні дослідження проводили в динамічних умовах, з використанням скляних сорбційних колонок висотою 10 см і діаметром 0,6 см, під'єднаних до перистальтичного насосу НП-1М. Маса сорбенту становила 0,6 г. Об'єм розчину 80 мл. Швидкість пропускання розчину через шар сорбенту – 1 кр/с. Ступінь вилучення радіонуклідів із розчину (коефіцієнт вилучення) розраховували за формулою:

$$K = (N_0 - N) / N_0, \quad (1)$$

де  $N$  – активність радіонукліду в розчині після процесу сорбції;

$N_0$  – активність цього ж радіонукліду в розчині, що не контактував з сорбентом.

У роботі були використані декілька типів сорбентів: гідратований діоксид цирконію (ГДЦ); фосфат титана кристалічний та аморфний; природній неорганічний алюмосилікатний сорбент – морденіт із Сокирницького родовища Закарпатської області та вугільний СКС, синтезований шляхом піролізу та активування водяною парою стиролдивінілбензолного співполімеру [5]. Усі сорбенти, крім морденіту, синтезовані в Інституті сорбції і проблем ендоекології НАН України. Для фосфату титану і гідратованого діоксиду цирконію та вугілля СКС визначено питому поверхню за аргоном, а також об'єм мікро- та мезопор. Результати дослідження представлені у табл. 2.

Таблиця 1

Продукти поділу  $^{235}\text{U}$  та їх ядерно-фізичні характеристики [4]

Радіонуклід	Мг	$\Phi$ , %	$T_{1/2}$ , хв.	$T_{1/2 \text{ поп.}}$ , хв.	$E_1$ , кеВ	$N_1$ , (%)	$E_2$ , кеВ	$N_2$ , (%)
$^{38}\text{Sr}$	92	6,15	162,6	0,11	1383,9	90	963,4	3,6
$^{40}\text{Zr}$	97	6,2	1020,0	0,0245	743,4	94,6	507,6	5,2
$^{41}\text{Nb}$	97	6,2	72,1	1020	657,9	100	–	–
$^{42}\text{Mo}$	99	0,75	3961,2	1	140,5	90,1	739,5	12,3
$^{53}\text{I}$	133	5,3	1248	15,18	529,9	87,3	875,4	4,4
$^{53}\text{I}$	135	6,1	396,6	0,35	1266,5	30,3	1131	22,9
$^{55}\text{Cs}$	138	5,74	33,41	14,31	1435,9	26	464,8	24,6
$^{56}\text{Ba}$	139	6,1	84,8	10,12	165,9	18,8	–	–
$^{57}\text{La}$	142	6,0	92,7	10,79	641,2	49	2387,7	15,0
$^{58}\text{Ce}$	143	5,7	1980	14,26	293,3	41,3	57,4	11,6

Таблиця 2

Параметри поруватої структури використаних сорбентів

Сорбент	$S_{\text{пит.}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{(\text{за } H_2O)}$ (мікропори), м <sup>3</sup> /г	$V_{(\text{за бензеном})}$ (мезопори), м <sup>3</sup> /г
Фосфат титану	325	0,16	0,39
ГДЦ	314	0,27	0,15
СКС*	275	–	0,665

\*за даними [6] вугільний сорбент СКС характеризується мезопористою структурою з невеликим вмістом макропор.

## II. Результати та обговорення

1. Сорбційне вилучення уламкових радіонуклідів на різних типах сорбентів приведене в табл. 3. Досліджено сорбцію ізоотопів  $^{99}\text{Mo}$ , хоча їх ймовірність утворення в лaktі поділу урану досить низька, що значно збільшує похибку визначення.

Як видно з табл. 3 серед всіх досліджених сорбентів кращими сорбційними властивостями відносно продуктів поділу характеризується фосфат титану. Було досліджено декілька модифікацій фосфату титану: кристалічний та аморфний фосфат титану, із співвідношенням  $R/Ti=0,8$  та  $R/Ti=1$ . Результати, що наведені в табл. 3, показують, що найбільш оптимальним сорбційним матеріалом відносно продуктів поділу, є аморфний фосфат титану, а у одній із попередніх робіт [2] було показано, що кращим співвідношенням  $R/Ti$  для даного сорбенту є співвідношення  $R/Ti=1$ . Серед причин кращої сорбції фосфатом титану уламкових радіонуклідів можна зазначити такі: наявність мікро- та мезопор, поліфункціональність і гідрофільність поверхні. Відомо [7], що аморфні фосфати титану мають більші об'єми пор і питомі поверхні, ніж їх кристалічні аналоги, що забезпечує позитивну кінетику сорбційних процесів, в той же час кристалічний фосфат титану характеризується затрудненою дифузійною катіонів у міжшаровий простір. Будову кристалічного фосфату титану можна описати формулою  $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ . Він, відповідно, містить лише один тип функціональних груп. Поверхня аморфного фосфату титану поліфункціональна і характеризується наявністю гідроксидних  $\equiv Ti-OH$ , дигідрофосфатних  $-H_2PO_4^{1-}$ , гідрофосфатних  $-HPO_4^{2-}$  груп, а також вільної фосфорної кислоти, координаційно зв'язаної з молекулами  $Ti$ . Оскільки концентрація уламкових радіонуклідів низька ( $\sim 10^{-14}$  моль/л), кількість вільних адсорбційних центрів відіграє не таку визначальну роль, як їх різноманітність.

Гідратований діоксид цирконію характеризується приблизно таким же значенням питомої поверхні  $S_{\text{лит}}$ , як і аморфний фосфат титану, однак даний сорбент характеризується більш мікропористою структурою (табл. 2). Поверхня гідратованого діоксиду цирконію містить лише  $OH$ -групи. Дані групи є більш рухливими, ніж гідроксили поверхні фосфату титану, що є причиною більшої аніонообмінної здатності гідратованого діоксиду цирконію порівняно з фосфатом титану [7], що, однак, не сприяє кращій сорбції уламкових радіонуклідів. Поверхня фосфату титану гідролізує. Гідрофільність поверхні сорбенту, очевидно, відіграє суттєву роль, оскільки, всупереч очікуваному результату, вугільний сорбент СКС, який володіє гідрофобною поверхнею, практично не поглинає уламкові радіонукліди із водних розчинів (табл. 3). Розгляд механізмів проходження сорбційних процесів за участю уламкових радіонуклідів не обговорюється у даній публікації, але мезопористість, поліфункціональність та гідрофільність поверхні фосфату титану можуть забезпечити різні механізми проходження сорбційних процесів. Це, на нашу думку, є головною перевагою даного сорбенту при сорбції уламкових радіонуклідів.

2. Особливості сорбції уламкових радіонуклідів фосфатом титану із дистильованої води. За даними [9] позитивна сорбція фосфатом титану йонів перехідних металів зумовлена додатковим комплексоутворенням йонів з електронодонорними атомами Оксигену функціональних груп сорбенту. Оскільки досліджувані радіонукліди є продуктами ядерної реакції поділу, вони попадають у розчин з дефіцитом електронів. Очікувалося, що радіонукліди з більшою здатністю акцептувати електрони, повинні були краще поглинатися фосфатом титану. Однак, експериментальні дані показують, що такі радіонукліди поглинаються у даному випадку гірше (рис. 1).

Таблиця 3

Сорбція продуктів поділу  $^{235}\text{U}$  різними типами сорбентів

Радіо-нуклід	Фосфат титану (аморфний)	Природний морденіт	Гідратований діоксид цирконію	Карбоніат стиролдивініл-бензоатного кополімеру	Фосфат титану (кристалічний)
$^{92}\text{Sr}$	0,84	0,09	0,06	0,02	0,42
$^{91}\text{Zr}$	0,13	0,04	0,21	0,06	0,10
$^{97}\text{Nb}$	0,13	0,0	0,18	0,0	0,12
$^{99}\text{Mo}^*$	0,12	0,17	0,27	0,0	0,06
$^{135}\text{I}$	0,18	0,23	0,08	0,2	0,02
$^{139}\text{Ba}$	0,64	0,15	0,31	0,1	0,34
$^{142}\text{La}$	0,43	0,3	0,27	0,05	0,23
$^{143}\text{Ce}$	0,12	0,17	0,28	0,04	0,15

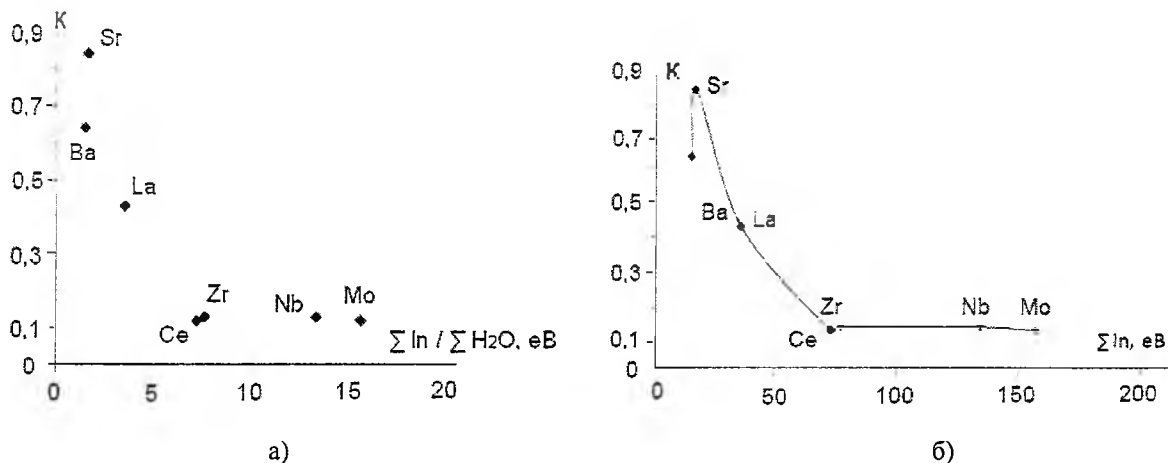


Рис. 1. Залежність коефіцієнта вилучення радіонуклідів  $K$  фосфатом титану від величини  $\Sigma I_n / I_{H_2O}$  (а) та від суми енергій йонізації валентних електронів із середовища дистильованої води при рН=7 (б).

Таблиця 4

Електронні конфігурації досліджених первнів

Первень	Заряд ядра (Z)	Електронні конфігурації					$\Sigma I_n$ , eB
		інертного газу	валентних електронів			n	
			4d	5s	5p		
<sup>92</sup> Sr	38	Kr		2		2	16,725
<sup>97</sup> Zr	40	Kr	2	2		4	77,267
<sup>97</sup> Nb	41	Kr	4	1		5	134,55
<sup>99</sup> Mo	42	Kr	5	1		6	157,4
			4f	5d	6s		
<sup>137</sup> Cs	55	Xe			1	1	3,894
<sup>139</sup> Ba	56	Xe			2	2	15,216
<sup>142</sup> La	57	Xe		1	2	3	35,8
<sup>143</sup> Ce	58	Xe	2		2	4	73,04

Це можна пояснити тим, що уламкові радіонукліди внаслідок низької концентрації та початкової надлишкової енергії оточені великою кількістю молекул води і інтенсивно з нею взаємодіють. Невідомо в якому ступені окиснення стабілізується той чи інший радіонуклід [10], але атомні електронні рівні досліджуваних первнів будуть заповнені [11] і зі збільшенням електронів на зовнішньому електронному рівні, збільшується ймовірність різних ступенів окиснення стабілізованих уламкових радіонуклідів у водному розчині. В такому випадку, щоб наближено оцінити можливості взаємодії уламкового елемента з молекулами середовища, або з поверхнею фосфату титану, доцільно використати величину суми енергій йонізації валентних електронів  $\Sigma I_n$  (табл. 4) (де  $n$ - кількість валентних електронів), як це зроблено у [10].

Добре поглинаються (рис. 1) Sr ( $\Sigma I_n = 16,725$  eB), Ba ( $\Sigma I_n = 15,216$  eB), La ( $\Sigma I_n = 35,8$  eB). Енергія йонізації води в рідкому стані дорівнює 10,06 eB, а вільних молекул води – 12,56 eB. Енергії йонізації води і уламкових радіонуклідів,

які добре сорбуються фосфатом титану із водних розчинів близькі за значеннями. Результатом невеликої різниці між ними є те, що електронна пара води, за рахунок якої здійснюється аква- чи гідроксоутворення, залишиться, в основному, у володінні води, тобто ліганда. В такому випадку у зв'язку Me – ліганд переважає йонно-дипольний характер, крім того енергія дегідратації також невисока, що сприяє взаємодії уламкового радіонукліду з поверхнею сорбенту.

Причиною незначної сорбції фосфатом титану <sup>99</sup>Mo, <sup>97</sup>Zr, <sup>143</sup>Ce є їх сильна гідратація у розчині. При цьому у перерахованих уламкових радіонуклідів існує можливість утворення ковалентних зв'язків з молекулами розчинника (навіть лантан, за даними [12], утворює частково ковалентні зв'язки з молекулами води в гідратній оболонці). Крім того, енергія електростатичної взаємодії йона з сорбентом обернено пропорційна його радіусу в гідратованому стані і, відповідно, максимальна для найменш гідратованих йонів. Тобто, взаємодія радіонуклідів, акумульованих у водних розчинах з фосфатом титану

(комплексоутворення на поверхні сорбенту, «сольватація» йонів металів у порах сорбенту, йонний обмін) стають можливими лише тоді, коли енергія дегідратації уламкового первня невисока.

## Висновки

1. Під час дослідження сорбції радіонуклідів  $^{92}\text{Sr}$ ,  $^{97}\text{Nb}$ ,  $^{97}\text{Zr}$ ,  $^{131-135}\text{I}$ ,  $^{139}\text{Ba}$ ,  $^{142}\text{La}$ ,  $^{143}\text{Ce}$  із водних розчинів фосфатом титану, гідратованим діоксидом цирконію, морденітом та вугільним сорбентом СКС показано, що фосфат титану характеризується кращими сорбційними властивостями відносно продуктів поділу, ніж інші досліджені матеріали.

2. Під час дослідження декількох модифікацій фосфату титану (кристалічний та аморфний із співвідношенням первнів  $P/Ti=0,8$  та

$P/Ti=1$ ) показано, що найбільш оптимальним сорбційним матеріалом відносно продуктів поділу є аморфний фосфат титану із співвідношенням первнів  $P/Ti=1$ .

3. Експериментально визначені коефіцієнти вилучення продуктів поділу фосфатом титану показують, що добре сорбуються в нейтральному середовищі з дистильованої води уламкові первні  $^{92}\text{Sr}$ ,  $^{139}\text{Ba}$ ,  $^{143}\text{La}$ , які утворюють з молекулами розчинника нестійкі координаційні структури з переважно йонно-дипольним характером зв'язку, тобто є менш гідратовані. Завдяки цьому реалізується можливість їх взаємодії з поверхнею сорбенту. Через стабільність та інертність координаційних сполук  $^{143}\text{Ce}$ ,  $^{97}\text{Zr}$ ,  $^{99}\text{Mo}$  з молекулами розчинника, ефективна взаємодія цих первнів з поверхнею сорбенту не відбувається і, відповідно, сорбція їх є незначною.

## Література

1. Миронов В.Е., Федоров В.А., Исаев И.Д. Образование слабых комплексов ионами металлов в водных растворах // Успехи химии. – Т. 60, № 6. – 1991. – С. 1128-1151.
2. Vasilieva H.V., Strelko V.V., Osypenko A.P., Kuts V.S. Sorption investigation of fission fragments of uranium nuclei by titanium phosphate in water solution // Uzhgorod Univ. Scient. Herald, Ser. Physics. – 2000. – Issue 8. – P. 313-315.
3. Vasylyeva H.V., Strelko V.V., Patrylyak S.M., Yakovlyev N.N., Pylypchenko V.A., Khimich I.V. Radiochemical studies of state of lanthanum microamounts in water solution // Journal of Molecular Liquids. – 2005. – V.118. – P. 41-44.
4. Lederer C.M., Shirley V.S. Table of Isotopes. – New York: John Wiley & Sons, 7<sup>th</sup> ed, 1978.
5. Стрелко В.В., Коровин Ю.Ф., Картель Н.Т., Пузир А.М. Структурно-сорбционные характеристики новых синтетических углей марки СКС // УХЖ. – Т. 50, № 1. – 1984. – С. 1157-1162.
6. Пузий А.М., Картель Н.Т., Стрелко В.В. Оценка сорбционной способности новых синтетических активных углей при извлечении иода из растворов // УХЖ. – Т. 50, № 4. – 1984. – С. 380-383.
7. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. Під ред. Академіка НАН України В.В. Стрелко.– Київ, «Наукова думка», 2008.–303с.
8. Бортун А.И., Малиновский Г.А. и др. Амфотерные свойства ионитов на основе фосфатов титана и циркония с малым содержанием фосфора // УХЖ. – Т. 56, № 1. – 1990. – С. 7-10.
9. Бортун А.И., Квашенко А.П. Комплексообразование при сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  аморфным фосфатом титана и циркония // ЖФХ. – Т. 64, № 7. – 1990. – С. 1963-1966.
10. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. – Минск, Наука и техника, 1978 – 222с.
11. Несмеянов А.Н. Химия “Горячих атомов”. – Москва, Знание, 1976. – 61 с.
12. Ионова Г.В. Периодичность изменения свойств в сериях d- и f-элементов // Успехи химии. – Т. 59, № 1. – 1990. – С. 66-85.

*Васильева Г.В.* – аспірант Інститут сорбції і проблем ендоекології (ІСПЕ НАН України, м. Київ).

*Стрелко В.В.* – академік НАН України, професор, д.х.н., директор ІСПЕ НАН України, м. Київ.

*Яковлев В.І.* – к.х.н., старший науковий співробітник ІСПЕ НАН України, м. Київ.

*Кілівник Ю.М.* – молодший науковий співробітник ІСПЕ НАН України, м. Київ.

*Осипенко А.П.* – к.ф.н., доцент кафедри теоретичної фізики з курсом ядра і елементарних частинок, Ужгородський національний університет, м. Ужгород.

## Рецензент

*Сіренко Г.О.* – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.