

Сорбция радионуклидов на гидроортфосфате церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

© А. Ю. Романчук^{*a}, Т. О. Шекунова^{a,б}, А. И. Ларина^a, О. С. Иванова^б, А. Е. Баранчиков^{a,б},
В. К. Иванов^{a,б}, С. Н. Калмыков^{a,б}

^a Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1;
*e-mail: romanchuk.anna@gmail.com

^б Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 31

^б Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

Получена 10.12.2018, после доработки 13.02.2019, принята к публикации 13.02.2019

УДК 546.655.4'185:544.723+546.79

Впервые изучены сорбционные свойства гидроортфосфата церия(IV) состава $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ по отношению к радионуклидам. Показано, что степень сорбции из водных растворов превосходит 95% для Np(V) при $\text{pH} > 7$, для Sr(II) при $\text{pH} > 9$, для Am(III) и U(VI) при $\text{pH} > 5$ и для Th(IV) при $\text{pH} > 2$. Также обнаружено быстрое и количественное выщелачивание радионуклидов с поверхности сорбента в кислой среде, что свидетельствует об обратимости сорбции.

Ключевые слова: радионуклиды, сорбция, выщелачивание, гидроортфосфат церия(IV).

DOI: 10.1134/S00338311190600121

Одной из важных задач ядерной энергетики является разработка эффективных методов обращения с радиоактивными отходами (РАО) и их последующего долговременного хранения. В качестве перспективных материалов для изоляции компонентов РАО в настоящее время рассматривают фосфатные керамики, в первую очередь со структурой природного минерала монацита ($\text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Ca}, \text{Th}\text{PO}_4$ [1]). Такие материалы представляют интерес благодаря высокой химической стабильности и устойчивости к действию ионизирующего излучения [2]. Существует множество синтетических соединений со структурой монацита (моно-клинная сингония, пространственная группа $P2_1/n$), в том числе материалы на основе фосфатов церия (III) и (IV) [3]. Известно, что Ce(IV) является химическим аналогом U(IV), Th(IV) и Pu(IV) [4–8] ввиду близости ионных радиусов (для КЧ 8 ионный радиус составляют 97 пм для Ce(IV) и 100, 105 и 96 пм для U(IV), Th(IV) и Pu(IV) соответственно [9]). Исходя из этого можно предположить, что фосфаты Ce(IV) должны быть эффективными материалами для извлечения актинидов, как, например, фосфат Th(IV) $\beta\text{-Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ является известной матрицей для иммобилизации U и Pu [10].

В настоящее время известно ограниченное количество кристаллических фосфатов Ce(IV), их структура подробно описана в работе [11], однако данные об ионообменных и сорбционных свойствах таких соединений весьма ограничены. Так, в работе [12] синтезировали ряд кристаллических фосфатов Ce(IV), которым были приписаны составы $\text{Ce}(\text{OH})_{1.62}(\text{NH}_4\text{HPO}_4)_{0.35}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.68}(\text{PO}_4)_{0.45} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ce}(\text{OH})_{0.7}$

$(\text{PO}_4)_{1.1} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ce}(\text{OH})_{0.27}(\text{PO}_4)_{0.27}(\text{HPO}_4)_{1.46} \cdot 0.55\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Ce}(\text{OH})_{0.45}(\text{PO}_4)_{0.45}(\text{HPO}_4)_{1.1} \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Ce}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_{0.44}(\text{HPO}_4)_{1.56}$ (5), $\text{Ce}(\text{OH})_{0.375}(\text{PO}_4)_{0.375} \cdot (\text{NH}_4)_{0.09}\text{H}_{1.16}(\text{PO}_4)_{1.25} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (6), $\text{CeO}_{0.21}(\text{PO}_4) \cdot (\text{NH}_4\text{HPO}_4)_{0.45}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.13}$ (7). Было обнаружено, что только соединения 1 и 3 проявляют ионообменные свойства в кислой среде, соединение 7 не способно к ионному обмену, в то время как другие изученные соединения проявили ионообменные свойства в щелочной среде.

В качестве материалов для сорбции катионов металлов из водных растворов наиболее перспективны соединения, имеющие туннельную или слоистую структуру. В работе [13] был синтезирован гидроортфосфат состава $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с туннельной структурой, проявивший высокую сорбционную емкость по отношению к ионам щелочных металлов. Авторами была отмечена селективность ионного обмена [14] (предпочтение катионам с малым ионным радиусом, $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ = \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$). В работе [15] синтезировали кристаллический смешанный фосфат церия $\text{K}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ со структурой, включающей в себя одномерные каналы. Было показано, что катионы калия способны обмениваться на другие катионы (например, Sr^{2+} , имеющего близкий ионный радиус) [16]. Отмечено, что катионы калия способны также обмениваться на ионы гидроксония и другие однозарядные катионы.

Ранее нами была разработана методика синтеза церийсодержащего фосфорнокислого геля [17] и предложен эффективный способ иммобилизации Th(IV) из жидких РАО с использованием подобных

материалов [18]. Было показано, что при гидротермальной обработке церийсодержащего фосфорнокислого геля формируется соединение состава $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$, на котором сорбция радионуклидов до сих пор не была изучена [17]. В то же время этот гидроортфосфат $Ce(IV)$ является перспективным материалом для иммобилизации РАО, поскольку при термической обработке он трансформируется в $CePO_4$ с структурой монацита [19].

В настоящей работе нами была изучена сорбция различных радионуклидов на кристаллическом гидроортфосфате церия(IV) состава $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ (далее ГОФ-Се).

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие реагенты: $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, Ланхит), ортофосфорную кислоту (85%, ч.д.а., Лабтех), водный раствор NH_4OH (25%, ос.ч., ХИММЕД), изопропанол (ос.ч., ХИММЕД), деионизованную воду (18 М Ω). Синтез ГОФ-Се проводили по методике, аналогичной описанной нами ранее [17]. Навеску 0.7 г нанокристаллического CeO_2 , полученного по способу, изложенному в работах [20–22], растворяли в 5 мл концентрированной H_3PO_4 (85 мас%, $\rho = 1.689 \text{ г/см}^3$) при 80°C в течение 4 ч. Мольное соотношение Ce : P составляло 1 : 18. После остывания раствора к нему при интенсивном перемешивании добавляли 35 мл деионизированной воды. При этом в течение первых минут взаимодействия формировался гель, который вместе с маточным раствором помещали в тefлоновый автоклав (степень заполнения ~40%) и подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение суток. В результате получали кристаллический порошок светло-желтого цвета, который очищали от избытка ортофосфорной кислоты многократной декантацией относительно деионизированной воды, после чего высушивали при 60°C на воздухе.

Фазовый состав синтезированных геля и порошка ГОФ-Се анализировали на дифрактометре Bruker D8 Advance ($CuK\alpha$ -излучение, 0–20-геометрия) в диапазоне углов 2θ 5–60° с шагом 0.01–0.02° и временем накопления сигнала не менее 0.3 с на точку. Микроструктуру анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX, при ускоряющем напряжении 1 кВ. Удельную площадь поверхности ГОФ-Се определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе АТХ-06 (Катакон, Россия) в интервале относительных давлений азота 0.05–0.25 с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера по 5 точкам.

Сорбционные эксперименты проводили при комнатной температуре. В качестве фонового электролита использовали 0.1 или 0.01 моль/л $NaClO_4$ (х.ч.). Сорбцию проводили в пластиковых флаконах. При этом параллельно проводили эксперимент в отсутствие твердой фазы для определения сорбции радионуклидов на стеклах флаконов. При проведении экспериментов во флакон с суспензией $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ с концентрацией 0.27 г/л добавляли аликовоту растворов радионуклидов (^{239}Np , ^{241}Am , $^{233,232}U$, ^{234}Th , ^{90}Sr , ^{137}Cs). ^{234}Th предварительно выделяли из раствора ^{238}U методом ионного обмена на хроматографической колонке, заполненной Dowex 1×8 (Serpa), а ^{239}Np – путем экстракции триоктиламином в толуоле из солянокислого раствора ^{243}Am .

Необходимое значение pH в диапазоне от 1 до 11 устанавливали с помощью разбавленных растворов $NaOH$ и $HClO_4$. Разделение фаз проводили центрифугированием при 40000 g в течение 15 мин (Beckman Allegra, США). Активность растворов измеряли методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (Perkin Elmer Quantulus 1220, США).

Для исследования кинетики выщелачивания радионуклида с поверхности $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ в образцах с сорбцией более 90% раствор подкисляли до pH 1.3 путем добавления разбавленной $HClO_4$. Через определенные промежутки времени отбирали аликовоты раствора, в которых после центрифугирования определяли содержание радионуклидов. Степень растворения $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ в условиях эксперимента по выщелачиванию определяли путем масс-спектрометрического измерения содержания церия в растворах (Agilent 7500C, Agilent Technologies, Япония).

Результаты и обсуждение

Дифрактограмма синтезированного исходного церийсодержащего фосфорнокислого геля представлена на рис. 1. Из рис. 1 видно, что гель является преимущественно рентгеноаморфным, однако при

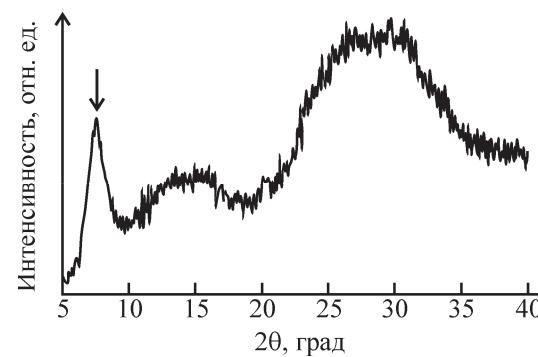


Рис. 1. Дифрактограмма исходного церийсодержащего фосфорнокислого геля, полученного при смешивании раствора CeO_2 в концентрированной H_3PO_4 с деионизированной водой.

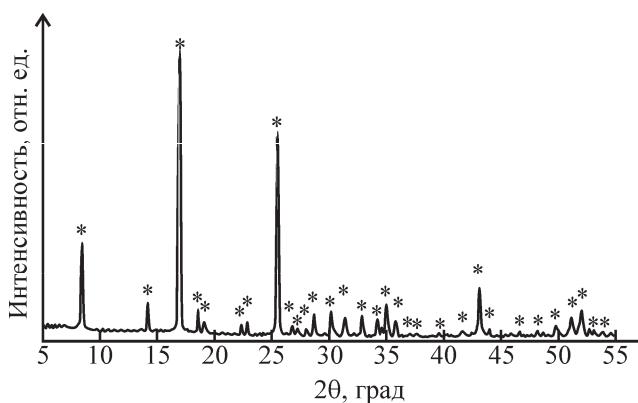


Рис. 2. Дифрактограмма Ce(PO₄)(HPO₄)_{0.5}(H₂O)_{0.5} (его пики отмечены звездочкой (*)), полученного из геля при гидротермальной обработке.

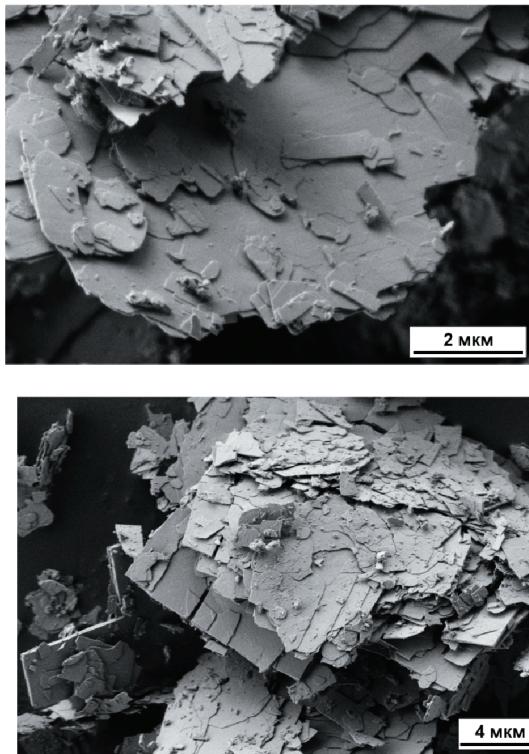


Рис. 3. Микрофотографии частиц синтезированного порошка Ce(PO₄)(HPO₄)_{0.5}(H₂O)_{0.5}.

$2\theta = 7.5^\circ$ находится ярко выраженный уширенный максимум, который может свидетельствовать о существовании в церийсодержащем фосфорнокислом геле ближнего порядка с характеристическим расстоянием ~ 1.2 нм. Ранее было показано, что схожие по составу соединения имеют слоистую структуру с межслоевым расстоянием 1.45–1.80 нм [23].

В результате гидротермальной обработки геля формируется кристаллическое соединение Ce(PO₄)(HPO₄)_{0.5}(H₂O)_{0.5}, что подтверждают данные дифрактограммы на рис. 2. Согласно данным работ [24, 25], это соединение обладает слоистой структурой. По данным растровой электронной микроскопии (рис. 3), полученный ГОФ-Се состоит из частиц с

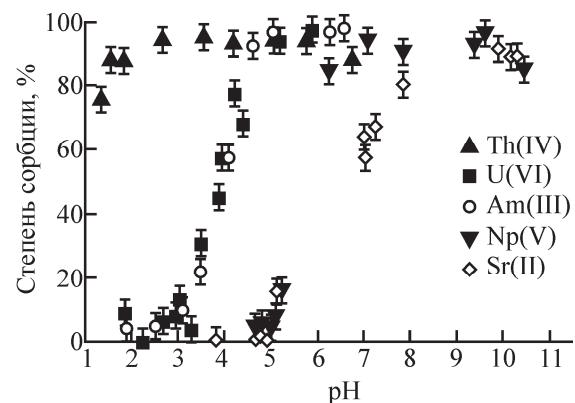


Рис. 4. Зависимость сорбции ²³⁹Np, ²⁴¹Am, ^{233,232}U, ²³⁴Th, ⁹⁰Sr от pH супензии Ce(PO₄)(HPO₄)_{0.5}(H₂O)_{0.5} (концентрация твердой фазы 0.27 г/л, электролит 0.1 моль/л NaClO₄).

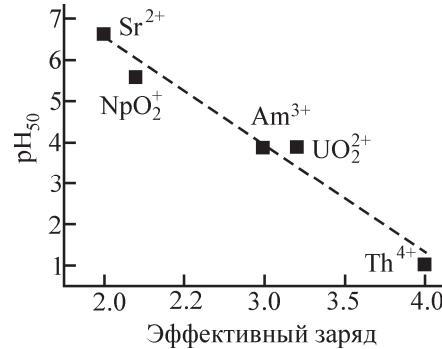


Рис. 5. Зависимость pH₅₀ от эффективного заряда катиона при сорбции различных радионуклидов на Ce(PO₄)(HPO₄)_{0.5}(H₂O)_{0.5}.

пластинчатой морфологией. При этом ГОФ-Се характеризуется относительно низкой удельной площадью поверхности, составляющей 6 м²/г.

При изучении сорбционных свойств полученного порошка ГОФ-Се на первоначальном этапе были получены зависимости сорбции радионуклидов ²³⁹Np, ²⁴¹Am, ^{233,232}U, ²³⁴Th, ⁹⁰Sr от pH супензии (рис. 4). Из рис. 4 видно, что ГОФ-Се обладает высокой сорбционной способностью по отношению к исследуемым радионуклидам. Так, несмотря на относительно низкое содержание твердой фазы (0.27 г/л) с низкой удельной площадью поверхности, сорбция выше 95% наблюдается для Th(IV) при pH > 2, для Am(III) и U(VI) при pH > 5, для Np(V) при pH > 7 и для Sr(II) при pH > 9. Из рис. 4 следует, что значения pH, соответствующие сорбции 50% радионуклида (pH₅₀), существенно различаются. Сорбционная активность катионов зависит от их заряда, а эффективный заряд актинидов, согласно Чоппину [26], возрастает в зависимости от степени окисления в ряду An(V) < An(III) ~ An(VI) < An(IV) и составляет +2.2, +3, +3.3 и +4 соответственно. Важно отметить, что свойства катионов уранила и нептуноида определяются именно эффективным зарядом катиона, а не его формальным зарядом. На рис. 5 приведена зависимость pH₅₀ от эффективного



Рис. 6. Кинетика выщелачивания радионуклидов с поверхности $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ при $pH = 1.3$.

заряда катиона актинида, которая удовлетворительно объясняет экспериментальные результаты по сорбции: наблюдается линейная корреляция между эффективным зарядом и значением pH_{50} .

Были также проведены эксперименты по сорбции ^{137}Cs в широком диапазоне pH при ионной силе раствора 0.01 и 0.1 моль/л, однако величина сорбции во всех случаях не превысила 5%. Варьирование ионной силы также не привело к увеличению сорбции Sr(II) на ГОФ-Се.

Для уточнения механизмов сорбции радионуклидов поверхностью ГОФ-Се были проведены эксперименты по их выщелачиванию при $pH = 1.3$. Растворимость сорбента при этом оказалась крайне низкой и не превышала 1 мг/л. Кинетические зависимости выщелачивания приведены на рис. 6. Видно, что в течение нескольких часов наблюдается количественное выщелачивание всех исследуемых радионуклидов [Sr(II), Am(III), Np(V), U(VI)] с поверхности ГОФ-Се, что свидетельствует об обратимости сорбции, и это необходимо учитывать при его применении в качестве сорбента радионуклидов. Иная картина наблюдалась нами ранее при анализе кинетики выщелачивания Am(III) с поверхности ортофосфатов РЗЭ со структурой монацита [27]: данный процесс протекал крайне медленно, что свидетельствовало в пользу частичного встраивания радионуклида в кристаллическую структуру сорбента. В то же время полученные нами данные указывают на то, что при использовании в качестве сорбента ГОФ-Се реализуется лишь сорбция радионуклидов на его поверхности, и их встраивания в кристаллическую структуру данного соединения не происходит. Можно ожидать, что при дальнейшей высокотемпературной обработке ГОФ-Се будет происходить встраивание радионуклидов в структуру образующегося при этом монацита.

Таким образом, нами была подтверждена эффективная сорбция Sr(II), Am(III), Th(IV), Np(V), U(VI) на поверхности ГОФ-Се. Оценка эффективности применения данного материала при долговремен-

ном хранении РАО требует дальнейших исследований.

Эксперименты по сорбции радионуклидов выполнены за счет средств РНФ (проект N 14-13-01279). Эксперименты по синтезу, анализу церийсодержащего фосфорнокислого геля и порошка выполнены при поддержке РФФИ (проект N 18-33-00275).

Список литературы

- [1] Логинова Е. Е., Орлова А. И., Михайлов Д. А. и др. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 6. С. 500–508.
- [2] Neumeier S., Arinicheva Y., Ji Y. et al. // Radiochim. Acta. 2017. Vol. 115. P. 961–984.
- [3] Clavier N., Podor R., Dacheux N. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 941–976.
- [4] Dacheux N., Clavier N., Wallez G., et al. // Mater. Res. Bull. 2005. Vol. 40. P. 2225–2242.
- [5] Iglesias I., Alfonso B. F., Amghouz Z. et al. // Ceram. Int. 2017. Vol. 43. P. 10776–10783.
- [6] Qin D., Gausse C., Szenknect S. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2017. Vol. 114. P. 151–164.
- [7] Orlova M. P., Kitaev D. B., Spiridonova M. L. et al. // Crystallogr. Rep. 2005. Vol. 50. P. 918–922.
- [8] Dacheux N., Clavier N., Wallez G. et al. // Solid State Sci. 2007. Vol. 9. P. 619–627.
- [9] Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. Vol. 25. P. 925–946.
- [10] Schlenz H., Neumeier S., Hirsch A. et al. // Highlights in Applied Mineralogy / Eds S. Heuss-Abbichler, G. Amthauer, M. John. De Gruyter, 2018. P. 171–196.
- [11] Achary S. N., Bevara S., Tyagi A. K. // Coord. Chem. Rev. 2017. Vol. 340. P. 266–297.
- [12] Herman R. G., Clearfield A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 853–858.
- [13] Nazaraly M., Chaneac C., Ribot F. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. Vol. 68. P. 795–798.
- [14] Nazaraly M., Quarton M., Wallez G. et al. // Solid State Sci. 2007. Vol. 9. P. 672–677.
- [15] Bevara S., Achary S. N., Patwe S. J. et al. // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. P. 980–991.
- [16] Bevara S., Achary S. N., Patwe S. J. et al. // AIP Conf. Proc. 2016. Vol. 1731. Paper 140040.
- [17] Shekunova T. O., Baranchikov A. E., Ivanova O. S. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. Vol. 447. P. 183–189.
- [18] Романчук А. Ю., Шекунова Т. О., Петров В. Г. и др. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 525–529.
- [19] Brandel V., Clavier N., Dacheux N. // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 1054–1063.
- [20] Ivanov V. K., Baranchikov A. E., Polezhaeva O. S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. P. 325–327.
- [21] Polezhaeva O. S., Yaroshinskaya N. V., Ivanov V. K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 52. P. 1184–1188.
- [22] Ivanov V. K., Polezhaeva O. S., Tret'yakov Y. D. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. P. 604–617.
- [23] Tsuhako M., Danjo M., Baba Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. Vol. 70. P. 143–148.
- [24] Nazaraly M., Wallez G., Chaneac C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44. P. 5691–5694.
- [25] Nazaraly M., Wallez G., Chaneac C. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. Vol. 67. P. 1075–1078.
- [26] Choppin G. R. // Marine Chem. 2006. Vol. 99. P. 83–92.
- [27] Romanchuk A. Y., Gracheva N. N., Bryukhanova K. I. et al. // Mendeleev Commun. 2018. Vol. 28. P. 303–305.