

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК – ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи



Кутихина Екатерина Анатольевна

**КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕНОСФЕР
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА В ОТНОШЕНИИ Cs⁺, Sr²⁺ и Nd³⁺**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Верещагина Татьяна Александровна

Красноярск–2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| Глава 1 Литературный обзор | 10 |
| 1.1 Неорганические сорбенты для иммобилизации радиоактивных компонентов жидких отходов в минералоподобной форме..... | 10 |
| 1.1.1 Сорбционные технологии в процессах переработки жидких РАО: типы сорбентов и их сорбционные свойства в отношении радиоактивных компонентов жидких отходов..... | 10 |
| 1.1.2 Неорганические ионообменные материалы в качестве прекурсоров минералоподобных форм иммобилизации Cs ⁺ , Sr ²⁺ и актиноидов | 17 |
| 1.2 Алюмосиликатные микросферы летучих зол от сжигания угля и их использование в сорбционной схеме иммобилизации радиоактивных компонентов жидких РАО | 29 |
| Выводы к литературному обзору | 42 |
| Глава 2 Экспериментальная часть..... | 44 |
| 2.1 Исходные материалы и реактивы..... | 44 |
| 2.2 Получение микросферических носителей на основе ценосфер..... | 47 |
| 2.3 Гидротермальный синтез | 48 |
| 2.4 Сорбционные измерения..... | 49 |
| 2.5 Физико-химические методы исследования..... | 51 |
| Глава 3 Результаты и обсуждение..... | 56 |
| 3.1 Zr-содержащие композитные сорбенты: синтез, строение и сорбционные свойства | 56 |
| 3.1.1 Циркономолибдатные сорбенты на основе композиций слоистых циркомолибдатов со связующим SiO ₂ | 56 |
| 3.1.2 Микросферические циркономолибдатные сорбенты типа «ядро/оболочка» на основе композиций циркономолибдатов и ценосфер | 69 |

| | |
|---|-----|
| 3.1.3 Микросферические цирконосиликатные сорбенты с активным компонентом на основе микропористых цирконосиликатов | 82 |
| 3.2 Синтез каркасных алюмосиликатов с топологией каркаса типа анальцима для сорбционного извлечения катионов f-металлов | 87 |
| 3.2.1 Синтез анальцима и композиции ZrO_2 -анальцима и изучение их сорбционных свойств в отношении Nd^{3+} | 88 |
| ВЫВОДЫ | 102 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 104 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Разработка эффективных сорбционных материалов для извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов (РАО) актуальна в связи с важностью решения радиоэкологических проблем, вызванных накоплением и распространением радиоактивных загрязнений в окружающей среде в результате деятельности радиохимических и атомных предприятий. Для извлечения радионуклидов из водных сред широко применяются различные сорбенты, включая синтетические органические ионообменники, композитные гибридные и неорганические ионообменные материалы. Неорганические сорбенты выгодно отличаются от органических большей селективностью, лучшими физико-химическими характеристиками, а также термической и радиационной устойчивостью, что делает их более пригодными для применения в сфере обращения с жидкими РАО. К тому же они обладают дополнительным преимуществом по сравнению с органическими смолами, таким как способность фиксировать радионуклиды в стабильной твердой матрице (кристаллическая или минералоподобная керамика, стеклокерамические композиты) на основе процессов «сорбция/кристаллизация».

Среди радиоактивных компонентов РАО особую озабоченность вызывают тепловыделяющие продукты деления ^{137}Cs и ^{90}Sr ($T_{1/2} \sim 30$ лет) и долгоживущие изотопы актиноидов, например, америций (^{241}Am , ^{243}Am) и кюрий (^{245}Cm) ($T_{1/2} \sim 10^2 - 10^4$ лет). В качестве химически, термически и радиационно устойчивых матриц изоляции ^{137}Cs и ^{90}Sr рассматриваются каркасные алюмосиликаты, подобные по составу и структуре полевым шпатам и фельдшпатоидам. В перечень устойчивых минералоподобных фаз для иммобилизации актиноидов входят Zr-содержащие фазы, включая цирконолит ZrTi_2O_7 , $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), циркон и др. В качестве сорбционно-активных прекурсоров алюмосиликатных фаз исследуются алюмосиликатные соединения (цеолиты, глины и др.), а Zr-содержащих фаз – мезопористые цирконотитанаты и цирконосиликаты, циркономолибдаты, гибридные цирконофосфаты.

Для фиксации радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в структуре кристаллических алюмосиликатов перспективным представляется применение алюмосиликатных микросфер летучих энергетических зол (ценосфер). За счет сферического строения и близкого к природным алюмосиликатам состава ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ценосферы могут выступать в качестве прекурсоров микросферических сорбентов, цеолитов и алюмосиликатных фаз – концентраторов катионов щелочных (Na^+ , $^{137}\text{Cs}^+$) и щелочноземельных ($^{90}\text{Sr}^{2+}$) металлов. Для фиксации РАО, включающих также актиноиды, состав сорбента-прекурсора на основе ценосфер может быть модифицирован введением сорбционно-активных добавок, ориентированных на формирование соответствующих кристаллических фаз, где ценосферы могут выступать в качестве носителей в системе «ядро-оболочка».

Таким образом, разработка сорбционных способов включения радионуклидов жидких отходов в матричные материалы с минералоподобной структурой с использованием микросферических компонентов летучих зол тепловой энергетики является весьма актуальной, поскольку направлена на ресурсосбережение и решение экологических проблем как угольной, так и ядерной энергетик.

Степень разработанности темы. Сорбционные процессы широко используются для очистки растворов от радионуклидов. Однако, композитные Zr-содержащие сорбенты, полученные на основе полых стеклокристаллических алюмосиликатных микросфер (ценосфер) из летучих зол угольных электростанций, позволяющие реализовать процесс перевода водорастворимых катионов радиоактивных металлов в нерастворимые минералоподобные формы путём высокотемпературной твердофазной кристаллизации сорбента, не изучены. При этом, в мире известны единичные работы по созданию сорбентов на основе ценосфер, в которых ценосферы используются лишь в качестве носителей активных компонентов.

Цель работы – получение сорбционно-активных композиций заданного состава и строения на основе Zr-содержащих соединений (циркономолибдаты,

цирконосиликаты, диоксид циркония) и узких фракций ценосфер летучих энергетических зол для эффективного извлечения из водных сред и иммобилизации в минералоподобной форме катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} как имитаторов ^{137}Cs , ^{90}Sr и An (III).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка методов синтеза сорбционно-активных композиций разного состава и строения на основе Zr-содержащих соединений (циркономолибдаты, цирконосиликаты, диоксид циркония) и узких фракций ценосфер.

2. Изучение состава и строения композиций методами РФА, РСА, РЭМ-ЭДС, СТА.

3. Изучение сорбционных свойств композиций в отношении катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} .

4. Изучение возможности включения сорбированных катионов Cs^+ , Sr^{2+} и/или Nd^{3+} в структуру прогнозируемых фаз путём фазового превращения композитного сорбента.

Научная новизна. Впервые исследовано влияние состава реакционных сред и условий синтеза на получение композиций различного дизайна на основе узких фракций ценосфер и Zr-содержащих соединений, включая циркономолибдаты разного состава, микропористые цирконосиликаты и диоксид циркония, обладающих сорбционными свойствами в отношении катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} . Впервые получены микросферические композиции со структурой «ядро/оболочка», содержащие в качестве сорбционно-активных компонентов циркономолибдаты и микропористые цирконосиликаты различного состава, а также композитные цеолиты с топологией каркаса типа анальцим, содержащие включения аморфного ZrO_2 , для которых изучены сорбционные свойства в отношении катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} и определены такие параметры сорбции, как коэффициент распределения ($K_D \sim 10^4\text{--}10^5$ мл/г) и предельная сорбционная ёмкость. Определены условия фазового превращения Nd^{3+} -формы циркономолибдатного сорбента в полифазную систему с включением катиона

Nd^{3+} в структуру каркасного циркономолибдата $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{Nd}^{3+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+$ -обменных форм композитного анальцима в цирконоалюмосиликатную керамику на основе нефелина и тетрагонального диоксида циркония.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы в качестве исходных данных для разработки высокоэффективных ($K_D \sim 10^4 - 10^5$ мл/г) композитных сорбентов на основе узких фракций ценосфер летучих энергетических зол для извлечения ^{137}Cs , ^{90}Sr и актиноидов из жидких РАО и их иммобилизации в минералоподобной форме.

Методология и методы исследования. Методология включала в себя получение композитных сорбентов методом гидротермального синтеза и исследование их сорбционных свойств в статических условиях методом переменных концентраций. Результаты сорбции были аппроксимированы моделью Ленгмюра. Все полученные образцы были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов на современном оборудовании.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние состава реакционных сред и условий синтеза на получение сорбционно-активных композиций заданного состава и строения на основе Zr-содержащих соединений (циркомолибдаты, цирконосиликаты, диоксид циркония) и узких фракций ценосфер.
2. Влияние состава, структуры и содержания Zr-содержащих компонентов композитных сорбентов на их сорбционные свойства в отношении Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} .
3. Фазовое превращение Nd^{3+} -обменной формы композитного циркономолибдатного сорбента при умеренных температурах с включением Nd^{3+} в структуру каркасного циркономолибдата $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$.
4. Фазовое превращение $\text{Nd}^{3+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+$ -обменных форм композиции ZrO_2 -анальцим с образованием цирконоалюмосиликатной керамики.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и использованием в работе современных физико-химических методов анализа. Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными.

Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных, всероссийских и региональных конференциях: Конференция молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия» (г. Красноярск, 2016 г.), XIX Конференция молодых ученых КНЦ СО РАН (г. Красноярск, 2016 г.), VII Молодежная школа-конференция ФИЦ КНЦ СО РАН «Наука, промышленность, экология» (2017 г.), XIX Международная практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2018 г.), 8-ая Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Уфа, 2018 г.), Конференция молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия» (г. Красноярск, 2019 г.), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (г. Санкт-Петербург, 2019 г.), Энергетика XXI века: Устойчивое развитие и интеллектуальное управление (г. Иркутск, 2020 г.), V Всероссийская молодежная конференция (г. Уфа, 2020 г.).

Работа выполнялась в соответствии с планами НИР Института химии и химической технологии СО РАН по проектам № V.45.3.1 «Физико-химические основы получения функциональных материалов, включая микросферические, композитные, нано-структурированные системы, с прогнозируемыми свойствами» (2013–2016 г.г.), № V.45.3.3 «Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами» (2017–2020 г.г.) и проекту РФФИ №19-03-00448 «Гидротермальный синтез каркасных алюмосиликатов на основе ценосфер как способ иммобилизации радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в минералоподобной форме» (2019–2021 г.г.).

Личный вклад автора состоит в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и

интерпретации полученных данных, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определения способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 7 статей, индексируемые в системе цитирования Web of Science и рекомендованные ВАК, и 10 тезисов докладов.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 125 страницах машинописного текста и состоит из введения, 3-х глав, выводов, списка цитируемой литературы. Работа содержит 7 таблиц и 47 рисунков. Список литературы включает 182 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Тема диссертации соответствует заявленной специальности 02.00.04 – физическая химия, а изложенный материал и полученные результаты соответствуют п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» и п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Неорганические сорбенты для иммобилизации радиоактивных компонентов жидких отходов в минералоподобной форме

1.1.1 Сорбционные технологии в процессах переработки жидких РАО: типы сорбентов и их сорбционные свойства в отношении радиоактивных компонентов жидких отходов

Радиоактивные отходы образуются в результате переработки отработанного ядерного топлива и производства плутония для применения в оружейных целях, добычи и переработки урановой руды, коммерческой исследовательской деятельности и использования изотопов, а также медицинской и научной деятельности. Практика обращения с радиоактивными отходами отличается в разных странах, но все страны разделяет общую заинтересованность в обращении с этими отходами как с очень опасными материалами, от которых необходимо защищать окружающую среду. При решении проблемы накопленных объёмов жидких РАО от переработки ОЯТ первоочередное внимание должно уделяться обращению с ВАО, в которых сосредоточены долгоживущие радионуклиды – трансураниевые элементы (Pu, Np, Am, Cm) и продукты деления (^{99}Tc , ^{107}Pd , ^{135}Cs), причем нередко на фоне высокой кислотности или щелочности, повышенного содержания солей, присутствия продуктов деления с высоким тепловыделением (^{137}Cs , ^{90}Sr) и широкого спектра стабильных элементов. Совместное присутствие этих компонентов усложняет их дальнейшую переработку, поэтому актуальным является дальнейшее фракционирование ВАО с выделением разных групп радионуклидов в соответствии с их химическими свойствами и периодом полураспада [1].

С точки зрения обеспечения экологической безопасности долговременного захоронения в геологических средах оптимальна следующая последовательность переработки жидких ВАО: хранение в жидкой форме для снижения остаточного

тепловыделения до приемлемого уровня; переработка, включающая фракционирование жидких ВАО на отдельные фракции, близкие по своим геохимическим характеристикам (щелочные и щелочноземельные элементы, ^{137}Cs – ^{90}Sr ; редкоземельные элементы (РЗЭ) и актиноиды); отверждение в оптимальных для отдельных фракций минералоподобных матрицах со структурами минералов, которые характерны для данной геологической среды захоронения и способны включать радионуклиды в свою кристаллическую решетку; окончательное захоронение в стабильных геологических формациях, причем матрица и вмещающие породы должны находиться в геохимическом равновесии [2].

Кондиционирование ЖРО подразумевает перевод их в стабильную физико-химическую форму, пригодную для транспортирования, хранения и захоронения, максимально ограничивающую выход радионуклидов за пределы матрицы.

В качестве матриц высокорadioактивных отходов рассматриваются несколько типов материалов – стеклоподобные, минералоподобные, керамические матрицы и ряд других [3].

Стекло представляет собой твердый, аморфный (некристаллический) материал с относительно низкой пористостью. Оно образуется такими компонентами, как оксиды кремния, бора, алюминия, щелочных и щелочноземельных металлов.

Однако, стекла нельзя признать оптимальной матрицей для иммобилизации РАО в течение долгого времени, так как в процессе радиоактивного распада выделяется тепло, водяной пар и α -излучение, возникающее в результате присутствие в отходах трансурановых элементов, из-за которых стекло может подвергаться неконтролируемой витрификации. Вместе с тем, технология остекловывания предполагает значительные энергозатраты на проведение работ, а также летучесть отдельных компонентов отходов, которые могут мигрировать в грунт, окружающий расплав и воздух.

Альтернативной технологией кондиционирования жидких ВАО является иммобилизация в кристаллическую керамику, которая превосходит стекла по термодинамической стабильности, более высокой химической и радиационной стойкости, особенно в отношении актиноидов; механической стабильности и высокой степени включения отходов в керамику, превышающей таковую для стекла в 3 раза. В качестве недостатков данной технологии можно отметить ограничение по исходным составам отходов и числом кристаллических структур, способных адаптироваться к композиционным изменениям; высокую стоимость исходного сырья; сложность, энергоёмкость и трудоёмкость технологических операций; применение высокого давления.

Более приемлемой технологией отверждения является включение ВАО в минералоподобную керамику, которая имеет следующие достоинства: высокая ёмкость загрузки отходами; прочное вхождение радионуклидов в матрицу; низкая выщелачиваемость; радиационная и химическая стойкость; подобие составов и структур существующим в природе минералам; соответствие принципу фазово-химического состава матрицы РАО и вмещающей геологической формации. Основным недостатком данной технологии отверждения является её низкая разработанность.

Наиболее изученными минералоподобными матрицами являются фазы флюорита, пирохлора, муратаита, цирконолита, перовскита, голландита, граната, монацита и др. [4].

На рисунке 1.1 представлены перспективные минералоподобные керамические матрицы для иммобилизации актинидсодержащей фракции, радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr как наиболее проблемных компонентов ВАО, а именно:

- а) Поллуцит $(\text{Na}_n\text{Cs}_{1-n})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для иммобилизации ^{137}Cs . Структура: кубическая сингония, пр. гр. $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, $z = 16$; может также включать: Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Be, Mg, Sr, Ba, Cd, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Fe, Si, Ti, P, V и Nb.

Керамика была получена методом спекания в плазме искрового разряда (SPS-метод) с высокой плотностью до 96%. [5].

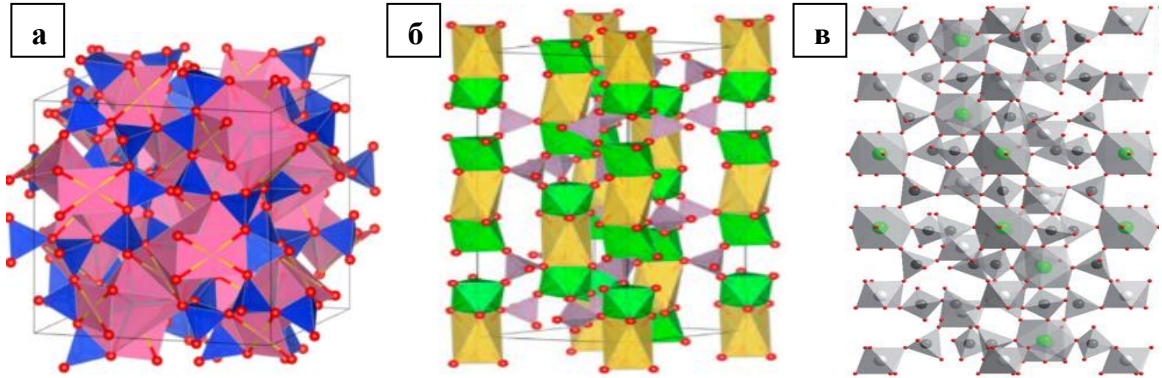


Рисунок 1.1 – Минералоподобные керамические матрицы для иммобилизации актинидсодержащей фракции, радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr

а – поллуцит $(\text{Na}_n\text{Cs}_{1-n})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, б – цирконофосфат (NZP) $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$,
в – циркономолибдат $(\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9)$

б) Цирконофосфат $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP). Структура: ромбоэдрическая сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$, $R3c$, $R3$. Может включать Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Mg, Ca, Mn, Zn, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sc, Fe, Bi, Ce–Lu, Am, Cm, Zr, Hf, Th, U, Np, Pu, V, Nb, Sb, Ta, Ti, Ge, Zr, Hf, U, Np, Pu, Mo, Sn; Al, Sc, Cr, Fe, Ga, Y, In, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Mg, Na, K, Si, P, S, Mo, W. Первые исследования материалов со структурой NZP были выполнены авторами в 1976–1987 гг. [6]. Такие материалы имеют каркасную структуру. Структура NZP может включать сложные катионы, трехмерная сеть октаэдров ZrO_6 и тетраэдров PO_4 , в которой плутоний и продукты деления могут замещать Zr^{4+} в октаэдрических положениях, а Cs^+ и Sr^{2+} могут замещать Na^+ . Керамику готовят методом холодного прессования и спекания ($\rho = 80\text{--}98\%$), горячего прессования ($\rho = 96\%$) и методом спекания в плазме искрового разряда (SPS-метод) с высокой плотностью (до 98,0–99,9 %).

в) Циркономолибдат $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ для иммобилизации лантаноидно-актиноидной фракции ВАО [7]. Структура: тригональная сингония, пр. гр. $R\bar{3}c$.

Может включать La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Fe, Cr, Ni, Al, Mn. Возможность фиксации актиноидов (III) и лантаноидно-актиноидной фракции в фазу каркасного строения $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ была осуществлена путем фазового превращения циркономолибдатного сорбента, насыщенного компонентами имитатора методом пропитки/сорбции при температуре 650 °С [7].

Для производства отвержденных форм ВАО применяются термические или термобарические методы, недостатками которых являются: использование высокого давления (14–21 МПа) и температуры (1000–1300 °С), которая может увеличить улетучивание некоторых видов отходов, необходимость работы с мелкодисперсными ВАО, высокая агрессивность расплавов по отношению к множеству конструкционных материалов и пр. [8].

Таким образом, недостатки высокотемпературных методов получения матричных материалов делают актуальным разработку менее энергоёмких и экономически приемлемых технологий перевода жидких РАО в отвержденные минералоподобные формы. К таким технологиям можно отнести гидротермальные способы получения и сорбционные процессы, осуществляющиеся при низких температурах.

В настоящее время сорбционные процессы широко используются в прикладной радиохимии, в частности, при выделении радиоактивных элементов из растворов от переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), переработке жидких радиоактивных отходов и очистке радиоактивно загрязненных сточных вод [9].

Технологии, основанные на сорбции, доказали свою эффективность в снижении содержания радионуклидов в водных потоках до низкого уровня остаточной активности с сопутствующим уменьшением количества образующихся окончательных твердых отходов. Хотя сорбция цезия и стронция смолами, глинами и цеолитами интенсивно исследовалась и даже использовалась на реальных РАО, все еще существуют значительные возможности для улучшения удерживающей способности и селективности сорбентов. Последние

достижения в разработке и получении наноструктурированных неорганических сорбционных материалов привлекают все больший интерес в связи с потенциалом улучшения характеристик удерживания при соединении таких функциональных возможностей, как ионообменная ёмкость, структурная гибкость, которая может привести к стерическим эффектам удержания, а также склонности к специфическому взаимодействию с катионами целевого металла.

При выборе подходящих сорбентов для необратимого удержания цезия и стронция, большая часть была взята из сорбционных технологий, используемых для удаления тяжелых металлов [10].

Обработка радиоактивных стоков методами сорбции обладает другой специфичностью, которой не обладает удаление тяжелых металлов. Удерживающая способность и селективность сорбирующих материалов могут значительно изменяться при воздействии высоких доз облучения. В целом неорганические сорбенты считаются более устойчивыми к радиационной деградации по сравнению с органическими ионообменными материалами [11], а также превосходят органические иониты по химической и термической устойчивости при достаточно высокой обменной ёмкости, селективности и скорости обмена ионов [12, 13].

Общей чертой многих неорганических ионообменных материалов, проявляющих высокую селективность к тому или иному иону, является наличие в структуре соединения полостей или каналов определенного размера, соответствующего размеру сорбируемого иона. Связывание поливалентных катионов металлов сорбентами может осуществляться и по другим механизмам в зависимости от природы катиона, структуры сорбента и условий сорбции. Именно сорбенты такого типа интенсивно исследуются в последнее время с точки зрения возможности получения на их основе керамических форм РАО [14].

По мнению авторов [9], одним из наиболее эффективных способов извлечения Cs^+ из растворов является использование неорганических сорбентов на основе ферроцианидов переходных металлов, в частности, сорбента на основе

ферроцианида меди-калия марки ФС-10. Данный сорбент обладает высокой селективностью и ёмкостью по цезию, повышенной радиационной устойчивостью, а также способен к работе в режиме многократно повторяющихся циклов сорбция-десорбция-регенерация.

Российскими учеными [15, 16] получены поверхностно-модифицированные ферроцианидные сорбенты на основе природных алюмосиликатов глауконита и клиноптилолита – НКФ-Кл и НКФ-Гл с высокими значениями коэффициента распределения для цезия, и установлено, что модифицированные сорбенты могут быть использованы как матрицы для иммобилизации радионуклидов цезия с возможностью их длительного хранения. Проведена апробация сорбента для очистки от цезия почв, загрязненных в результате аварии на АЭС «Фукусима-1» в Японии.

Авторами [17] изучены ионообменные свойства гидратированных фосфатов титана (IV), модифицированных Fe(III), Zr(IV) и Nb(V). Показано, что разработанные сорбенты могут быть эффективно использованы для очистки от радионуклидов жидких радиоактивных отходов, а также показано, что термическая обработка отработанных сорбентов обеспечивает надежную иммобилизацию сорбированных катионов в виде нерастворимых в водной среде кристаллических соединений.

Авторами [18] изучена сорбция катионов цезия и стронция в статических условиях фосфатом титана, полученного из продукта переработки отходов апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения. Показано, что сорбент позволяет эффективно удалять катионы цезия и стронция из кислых растворов.

В работе [19] получен селективный органо-гибридный сорбент, в котором органический макроциклический лиганд был нанесен на мезопористый диоксид кремния, проявляющий повышенную селективность в отношении катионов Cs⁺, с возможностью повторного использования.

В связи с аварией на японской АЭС «Фукусима-1» актуальной стала проблема извлечения из морской воды ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs. Для решения данной задачи

были испытаны несколько типов неорганических сорбентов [9]. Такие как гибридный сорбционный материал на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и мезопористого углерода, обладающий высокой селективностью в отношении катионов Cs^+ и высокими эксплуатационными характеристиками [20]; макропористый цеолит LTA-монолит, проявляющий высокие сорбционные свойства в отношении катионов Sr^{2+} из морской воды [21]; микропористые титаносиликаты натрия с высокой катионообменной ёмкостью в отношении катионов Sr^{2+} и Ba^{2+} [22].

Российскими учеными был получен сорбционно-реагентный материал на основе силиката бария (СРМ-Sr), который приемлемо работает не только в морской воде, но и в воде с более высоким солевым фоном (до 60 г/л). Подтверждено экспериментально, что для этого материала характерен сорбционно-реагентный механизм извлечения стронция из растворов, содержащих сульфат-ионы. Преимуществом таких систем является высокая селективность по отношению к стронцию в растворах, содержащих кальций [23, 24].

1.1.2 Неорганические ионообменные материалы в качестве прекурсоров минералоподобных форм иммобилизации Cs^+ , Sr^{2+} и актиноидов

Существует несколько основных способов получения прекурсоров керамических материалов, в том числе минералоподобных: золь-гель метод и его комбинации, соосаждение, физическое смешивание порошков оксидов [25, 26]. Оптимальной является схема, в рамках которой неорганический сорбент, насыщенный радионуклидами, является прекурсором конечной керамической формы РАО. Преимуществом данного способа получения керамик является возможность совмещения процессов извлечения радионуклидов из РАО и их локализации в объёме сорбента, что существенно упрощает технологию переработки больших объёмов РАО и позволяет перевести очищенный раствор в менее опасную категорию жидких отходов, а радионуклиды захоронить в

устойчивой керамической форме путём дальнейшего фазового превращения сорбента-прекурсора [27].

Для эффективной реализации сорбционной схемы стабилизации радионуклидов с целенаправленным получением фаз ожидаемого структурного типа сорбент должен быть термодинамически метастабильными в отношении превращения в конечные минеральные формы и претерпевать фазовый переход в относительно мягких условиях ($T \leq 1000$ °С); иметь заданный химический состав, ориентированный на формирование фаз определенного структурного типа; обладать развитой пористой структурой для обеспечения равномерности распределения целевых компонентов ВАО в структуре сорбента; обладать высокими сорбционными параметрами (избирательность сорбции, ёмкость, коэффициент распределения) в отношении извлечения и иммобилизации радионуклидов.

Неорганические сорбенты по составу можно разделить на несколько основных групп:

- цеолиты;
- титаносиликаты и титанаты;
- цирконосиликаты;
- гексацианоферраты (ферроцианиды) переходных металлов;
- кислые соли многовалентных металлов (молибдаты, вольфраматы, фосфаты);

Ниже приведены характеристики основных групп неорганических ионообменных материалов, применяемых в процессах извлечения и иммобилизации наиболее проблемных радионуклидов из жидких РАО.

Цеолиты

Цеолиты – это микропористые гидратированные алюмосиликаты каркасной структуры с общей формулой $Me_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где Me – катион

щелочного или щелочноземельного металла с валентностью n [28, 29]. В настоящее время известно 48 типов природных цеолитов и около 150 цеолитных структур, полученных синтетическим путем [30]. Структурные свойства природных и синтетических цеолитов делают их особенно подходящими для широкого спектра промышленных процессов. Природные цеолиты (клиноптилолит, шабазит, морденит) уже более 20 лет используются в мире для очистки водных радиоактивных отходов от ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Co , тория, урана и других радиоизотопов [31, 32].

Синтетические цеолиты и цеолитные туфы применялись для дезактивации аварийных радиоактивно загрязнённых вод на АЭС Three Mile Island (1979, США) [33, 34], Fukushima Daiichi (2011, Япония) [35] и других атомных предприятиях [36]. Среди синтетических цеолитов предпочтение отдаётся цеолитам NaX (FAU) и NaA (LTA) [13, 37, 38], проявляющих повышенное сродство к катионам цезия и стронция, соответственно (рисунок 1.2 а). Цеолит NaP(P1) с топологией каркаса типа жисмондина (GIS) считается одним из наиболее подходящих сорбентов для одновременного удаления катионов Cs^+ и Sr^{2+} [39] (рисунок 1.2 б). При температуре 1000–1200 °С указанные цеолиты трансформируются в кристаллическую алюмосиликатную керамику нефелинового или поллуцитового состава.

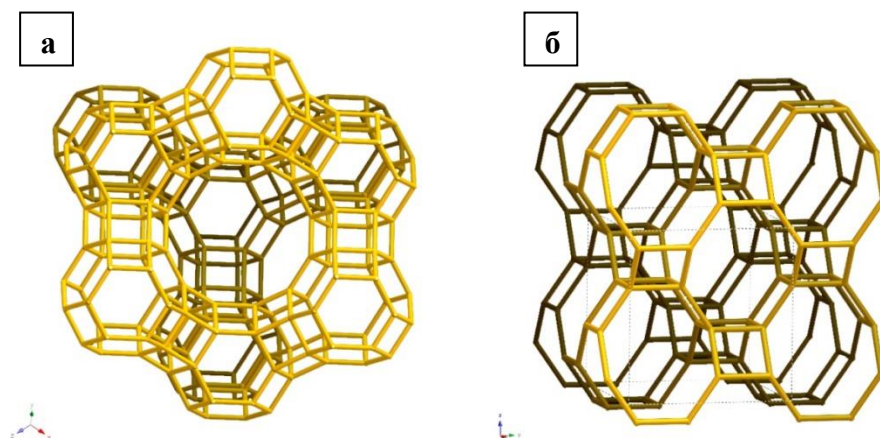


Рисунок 1.2 – Структура цеолита типа NaX (FAU) (а) и NaP (P1) жисмондин (GIS) (б) [40]

Querol и соавторы [41] опубликовали обзор потенциальных применений цеолитов, синтезированных из угольной летучей золы. Ионообменные свойства цеолитов широко применяется при очистке сточных вод, при поглощении и иммобилизации тяжелых металлов в загрязненных почвах.

Ma и соавторы [42] сообщили, что цеолит NaP ($\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) проявляет высокую селективность в отношении катионов Cs^+ и Sr^{2+} . Эти авторы синтезировали цеолит NaP гидротермальной обработкой угольной летучей золы в 2,8 или 5 М растворе NaOH при 100 °С.

В работе [43] сообщается о прокаливании насыщенного Cs-морденита и Sr-цеолита А при 1200 °С в течение 1 часа. Цезий и стронций фиксировались в минеральных фазах поллуцита ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) и Sr-полевого шпата ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и были равномерно распределены в твердых формах.

Материалы на основе титанатов

Титанат натрия $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является регенерируемым сорбентом, высокоселективным в отношении катионов Sr^{2+} в присутствии высоких концентраций натрия и органических комплексообразователей [44]. Известно, что титанаты стабильны в отношении радиации, а также химических, термических и механических изменений [45, 46]. Кроме того, эти соединения характеризуются хорошей ионообменной способностью и быстрой кинетикой сорбции по сравнению с глинами [47, 48].

Кристаллические силикотитанаты (КСТ), представляют собой структуру ситинакита, и в основном используются для удаления цезия [46, 49]. Структура ситинакита представляет собой взаимосвязанные октаэдры TiO_6 , которые составляют основные элементы зигзагообразной тонкой слоистой структуры в титанатных материалах. Одномерные структуры состоят из отрицательных слоев, скомпенсированных заменяемыми ионами натрия, расположенными в межслоевом пространстве (рисунок 1.3). В очень кислых средах титанатные

структуры могут быть преобразованы в оксиды титана типа анатаза, характеризующиеся более низкой сорбционной ёмкостью [50, 51].

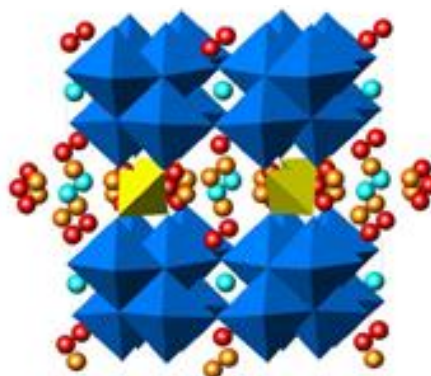


Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура ситинакита [27]

Синтез силикотитанатов осуществляется в мягких гидротермальных условиях в щелочной среде [52, 53].

В работе [27] установлено, что при прокаливании иванюкита, насыщенного катионами Cs^+ , при температурах порядка $1000\text{ }^\circ\text{C}$ образуется устойчивая титанатная керамика, представленная рутилом, таусонитом и титанатами со структурой пирохлора, голландита и лейцита, с сокращением объёма радиоактивного осадка на 2-3 порядка в зависимости от активности ЖРО. В настоящее время доступна его инженерная форма IONSIV IE-911 (Union Oil Products, США), которая прошла испытания в лаборатории Idaho и других ядерных центрах США [54, 55].

Цирконосиликаты

Начиная с 1990-х гг. растет интерес к синтезу цеолитоподобных соединений с гетерополиэдрическим каркасом [56]. К перспективным представителям этой группы относится илерит. В основе его кристаллической структуры лежит смешанный каркас, состоящий из Zr-октаэдров и винтовых цепочек $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$. В пустотах гетерополиэдрического каркаса расположены катионы натрия и молекулы воды, которые легко могут быть замещены на катионы Cs^+ . Как и

некоторые другие микропористые цирконосиликаты, илерит проявляет сильные катионообменные свойства [57]. В настоящее время детально изучены структура и сорбционные свойства большинства природных цирконосиликатов (рисунок 1.4 а), разрабатываются методы синтеза их синтетических аналогов, которые получают преимущественно в порошковом виде [58].

Сорбционно-активные материалы на основе мезопористых силикатов циркония (рисунок 1.4 б) также обладают ярко выраженными ионообменными свойствами, в связи с чем представляют большой интерес с точки зрения возможности фиксации радионуклидов в минералоподобной фазе циркона $ZrSiO_4$ [59].

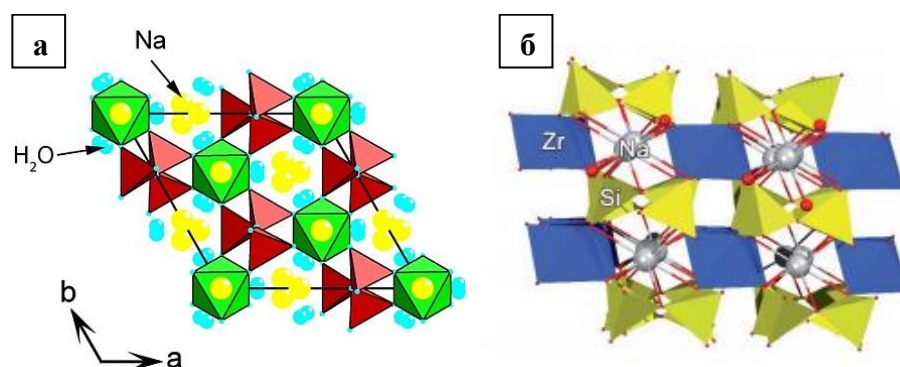


Рисунок 1.4 – Структура илерита $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 3H_2O$ (а) и структура мезопористого цирконосиликата [60] (б)

Композитные цирконосиликатные сорбенты на основе мезопористых цирконосиликатов, полученные в работе [61], демонстрируют высокие значения коэффициента распределения в отношении катионов Ce^{3+} до 10^4 – 10^6 мл/г. Показано, что при температуре 1060 и 1200 °С такие сорбенты претерпевают твердофазную кристаллизацию с формированием полифазной керамики с преобладанием фазы циркона.

Гексацианоферраты (ферроцианиды) переходных металлов

Структура гексацианоферрата (ГЦФ) представляет собой гранецентрированную кубическую решетку (рисунок 1.5) [62].

Гексацианоферраты представляют собой неорганические материалы, используемые для удаления цезия из высокощелочных растворов. ГЦФ можно синтезировать либо в форме Fe (II), либо в форме Fe (III) [63]. Производные гексацианоферрата (II) были исследованы на предмет включения цезия в кристаллическую решетку. Преимуществом гексацианоферратов является относительно низкая стоимость, высокая термостабильность и радиационная стойкость, а также высокая селективность по отношению к цезию [62, 64].

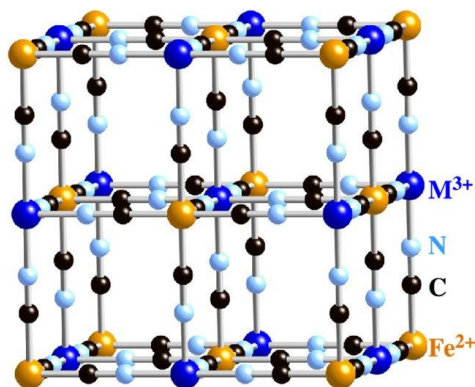


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение кристаллической структуры ферроцианидов переходных металлов ($M^{3+} = Fe, Co, Ni$) [65]

В ЗАО НПФ «Термоксид» (Россия) производится гранулированный ферроцианид никеля $K_2NiFe(CN)_6$ (связующее – ZrO_2+TiO_2) под маркой Термоксид-35™. В Финляндии выпускается сорбент на основе гексацианоферрата K-Co, $K_2CoFe(CN)_6$ под торговой маркой CsTreat (Fortum Ltd.). На ПО «Маяк» и Калининской АЭС проводились испытания композитных сорбентов на основе ферроцианидов никеля, нанесенных на силикагель (марки НЖС и Селекс) и пористый алюмосиликат (марка НЖА) [25, 66].

Катионы цезия в структуру гексацианоферратов могут включаться путем соосаждения и ионного обмена. Соосаждение обладает рядом недостатков,

связанных с трудностью отделения соосадителя, когда используются большие объёмы стоков. Ионный обмен более эффективен, но он проходит через сложную последовательность многочисленных операций.

Перевод насыщенных цезием ферроцианидных материалов в устойчивую керамическую форму малоперспективен, поскольку их нагревание до 575°C приводит к переходу цезия в газовую фазу, полностью завершающегося при 900 °C [25].

Вольфраматы

Материалы на основе вольфраматов включают большой класс каркасных структур, в которых вольфрам связан с другими элементами, в частности, материалы на основе вольфраматов переходных металлов [67, 68], мембраны из вольфрамата циркония [69], стекло на основе вольфрамата [70], вольфрамфосфат тория [71]. Эти структуры обладают высокой устойчивостью к радиации, а также хорошей химической стабильностью. Кроме того, они могут быть использованы в кислых средах [68, 72]. Материалы на основе вольфраматов представляют собой гексагональные вольфрамовые бронзы (ГВБ) и пирохлоры, содержащие оксиды переходных металлов из V и VI групп, которые проявляют селективность в отношении как катионов Cs^+ , так и Sr^{2+} в кислых растворах (рисунок 1.6).

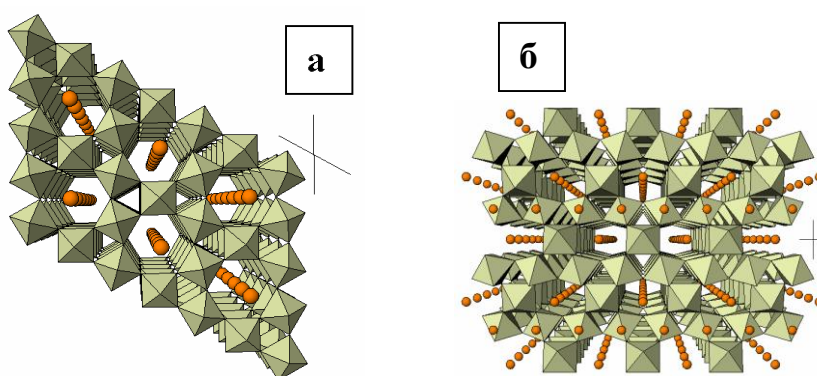


Рисунок 1.6 – Гексагональные структуры вольфрамовой бронзы (а) и пирохлора (б) [67]

Их каркасы построены из октаэдров с общим углом, содержащих вольфрам, ниобий и молибден. В образованных ими гексагональных туннелях располагаются молекулы воды, гидроксильные группы и обменные катионы [72].

Согласно данным [72], образцы пирохлора обладают селективностью в отношении фиксации цезия, которая несколько ниже, чем у ГВБ. Кроме того, использование вольфрамата, легированного молибденом, приводит к увеличению сорбционной способности по отношению к цезию. Присутствие Na^+ в растворе не влияет на сорбцию цезия, что может представлять интерес для промышленного применения. Аналогичные выводы были получены для растворов, содержащих K^+ или Ca^{2+} . Гексагональные вольфрамовые бронзы получают мягкой гидротермальной обработкой при температуре $155\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30–48 часов [72].

В работе [73] продемонстрирована возможность иммобилизации Cs^+ и Sr^{2+} , сорбированных на гексагональной вольфрамовой бронзе при температурах до $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Расплавленный бронзоидный продукт представляет собой многофазную керамику, в которой Cs^+ , по-видимому, стабилизирует гексагональную бронзовую фазу даже после полного плавления, в то время как Sr^{2+} кристаллизуется в других вольфраматных фазах.

Молибдофосфат аммония

Молибдофосфат аммония (АМФ), $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, представляет собой соединение, хорошо известное своей высокой селективностью и сорбционной способностью по отношению к цезию. Эта соль принадлежит к кристаллической группе, называемой структурами Кеггина [74]. Фрагмент $\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ представляет собой полую сферу, образованную 12 октаэдрами MoO_6 с PO_4 в центре кристалла (рисунок 1.7) [75, 76].

Молибдофосфат аммония обычно используется для сорбции цезия в кислых средах, что делает его привлекательным для дезактивации. Следует отметить, что АМФ растворяется в щелочных растворах [77, 78]. АМФ был синтезирован при

комнатной температуре путём добавления фосфорной кислоты к раствору молибдата аммония [76].

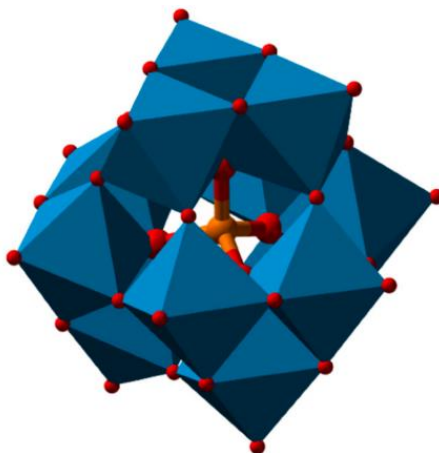


Рисунок 1.7 – Структура молибдофосфата аммония (АМФ) [79]

В целом АМФ обладает довольно низкой сорбционной способностью, но характеризуется высокой селективностью по отношению к цезию. Присутствие высокого солевого фона в водном растворе цезия снижает коэффициент активности последнего [80].

Авторами [81] был синтезирован микросферический композитный сорбент, в котором молибдофосфат аммония нанесен на внутреннюю поверхность ценосфер летучих зол. Данный композитный материал сорбирует катионы ^{137}Cs из кислых ВАО с высокой селективностью с $K_D > 10^3$ мл/г и позволяет включать их в минералоподобные алюмосиликаты [82].

В работе [83] насыщенный цезием АМФ-сорбент/ SiO_2 был прокален при температуре 1200°C . При температуре выше 400°C , степень отверждения Cs (%) снизилась со 100% до 40%. Доказано, что Cs-АМФ/ SiO_2 обладает низкой способностью включения Cs^+ в минералоподобную матрицу. При добавлении к полученной композиции природного алюмосиликата, степень включения Cs^+ в минералоподобную керамику увеличивается до 100 % с образованием фазы $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}$.

Фосфат циркония

Фосфат циркония (ZrP) обладает высокой ионообменной способностью и термостабильностью, что, наряду с простым синтезом и легко контролируемой морфологией, делает материалы на основе ZrP кандидатами для применения в области переработки жидких радиоактивных отходов.

По данным авторов [33] существует два типа кислых фосфатов циркония со слоистой структурой в зависимости от количества структурно связанной воды – $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α -ZrP) и $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (γ -ZrP).

Соединения с α -слоистой структурой получают путём кипячения соответствующих гелей в концентрированной фосфорной кислоте. Степень кристалличности продукта и, соответственно, ионообменные свойства зависят от концентрации кислоты и времени кипячения. Впервые это соединение получил А. Clearfield с соавторами [84].

Кристаллическая структура α -ZrP является многослойной, и каждый слой состоит из атомов циркония, лежащих в плоскости и сшитых фосфатными группами, расположенными выше и ниже плоскости (рисунок 1.8) [84]. Структуры α - и γ -ZrP в настоящее время хорошо известны и описаны [85, 86]. Они используются для разделения ионов металлов, особенно для удаления радионуклидов [87, 88].

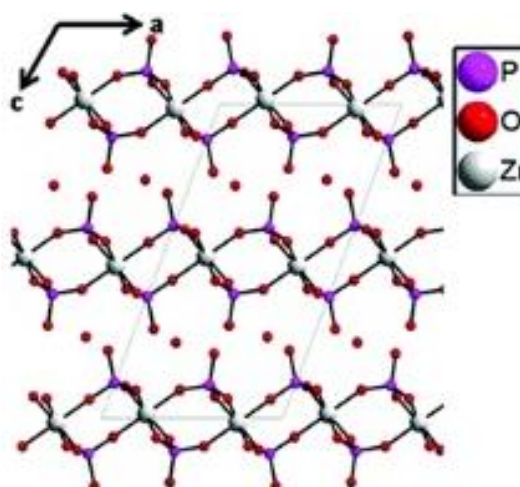


Рисунок 1.8 – Кристаллическая структура α -ZrP [89]

В ЗАО НПФ «Термоксид» (Россия) выпускается гранулированная форма кислого фосфата циркония марки Термоксид-3А™ (0,4–1,6 мм), состав которого отражается формулой $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ [90]. Сорбент Термоксид-3А™ проявляет повышенную селективность к Cs, Pb, Be, Ga, Tl, Th, U и лантаноидам. На величину ёмкости и селективность существенное влияние оказывают рН среды и природа поглощаемого катиона. По кинетическим характеристикам сорбент не уступает органическим сульфокатионообменникам, он нерастворим в воде и растворах соляной и азотной кислот, его можно использовать в водно-органических средах, включая спирты и эфиры, а также в присутствии сильных окислителей и восстановителей [25].

По результатам экспериментов, рассмотренных в работе [91] сделан вывод, что аморфный ZrP может избирательно сорбировать катионы Cs^+ или Sr^{2+} в присутствии конкурирующих ионов. Аморфный ZrP является перспективным материалом для селективного удаления Cs^+ или Sr^{2+} из расплавленного солевого раствора и может быть превращен в минералоподобную форму со структурой NZP при температуре 900 °С.

Таким образом, анализ существующих неорганических ионообменных материалов показал, что использование неорганических сорбентов различных типов, позволяет извлекать катионы цезия, стронция и актиноидов, с последующим переводом их в устойчивую керамическую форму путём твердофазной кристаллизации сорбента-прекурсора. Изученные неорганические сорбенты обладают высокой химической и термической стойкостью, а также повышенной селективностью в отношении катионов Cs^+ и Sr^{2+} .

Однако, создание высокоэффективного сорбента, способного претерпевать фазовый переход в мягких условиях (до 1000 °С), является весьма актуальной задачей.

1.2 Аллюмосиликатные микросферы летучих зол от сжигания угля и их использование в сорбционной схеме иммобилизации радиоактивных компонентов жидких РАО

Утилизация золошлаковых отходов теплоэлектростанций актуальна и занимает одно из первых мест среди экологических проблем во многих странах мира. Многокомпонентность состава золошлаковых отходов является серьёзным ограничением на пути их углубленной переработки. В данное время отходы теплоэлектростанций лишь на 10–15 % используются в разных отраслях производства, но потенциал их использования намного шире [92]. При этом в составе зольных уносов содержатся ценные микросферические компоненты – ценосферы, которые благодаря своим уникальным свойствам потенциально пригодны для создания материалов различного назначения [93, 94].

Ценосферы характеризуются низкой насыпной плотностью (0,2–0,8 г/см³) и могут быть легко отделены гравитационными методами в виде концентрата в водных средах или собраны с поверхности лагун, предназначенных для хранения золы и шлаковых отходов. Содержание ценосфер в летучей золе невелико и, по данным [95], изменяется в интервале 0,03–1,2 % (по массе). Наиболее высокий выход ценосфер (массовая доля 1,2 %) наблюдается при сжигании каменных углей Кузнецкого бассейна (Беловская ТЭЦ, Московская ТЭЦ-22, Владимирская ТЭЦ-1), что определяет целесообразность их выделения именно из зол кузнецких углей.

Ценосферы образуются при пылеугольном сжигании твердого топлива в результате специфической грануляции расплава минеральной части углей путём ее дробления на отдельные мелкие капли и раздува последних из-за увеличения объёма газовых включений [96]. Обязательным условием образования ценосфер является равенство сил поверхностного натяжения и давления газа внутри них. Из капель расплавов высокой вязкости (обогащенных SiO₂, Al₂O₃ и обедненных FeO, CaO, Na₂O по сравнению с валовым составом золы уноса), способных выдержать

давление газового пузырька, формируются полые микросферы с тонкими непористыми и слабопористыми стенками.

Их гранулометрический, химический и фазовый составы, а также размер кристаллитов образующихся минеральных фаз, морфология глобул зависят от большого числа параметров, в том числе от состава исходного угля, типа используемых топок, режима охлаждения капель расплава и др. [95, 97].

подавляющее большинство исследований, выполненных до сих пор в этой области, было посвящено определению гранулометрического, фазового и компонентного составов концентратов ценосфер летучей золы от сжигания различных углей. В частности, было показано, что содержание основных компонентов в составе концентратов ценосфер варьируется в пределах 50–65 мас. % SiO_2 , 20–36 мас. % Al_2O_3 и 2–10 мас. % Fe_2O_3 , а размер глобул – в диапазоне от 5 до 500 мкм с максимумом распределения частиц по размерам в интервале 50–250 мкм (для разных источников) [95, 97, 98].

Толщина оболочки ценосфер варьируется от 2 до 30 мкм и достигает 5–10% диаметра глобул [99]. Установлено [95], что основным компонентом фазово-минерального состава ценосфер является стеклофаза, ее содержание варьируется от 70 до 95 мас. %. Кристаллические фазы присутствуют в незначительном количестве и состоят из кварца, муллита и ферритовой шпинели. Тончайшие иглы муллита играют роль своеобразной «арматуры», повышающей прочностные характеристики ценосфер [100]. В виде примеси присутствуют гематит, полевой шпат, магнетит, гидрослюда и оксид кальция.

Высокая текучесть, прочность сферических частиц, низкая плотность и нетоксичность, характеризующие концентраты ценосфер, определили их применение в качестве наполнителей облегченных композитных материалов: бетонов [101, 102], полимеров и резин [103-105], металлических сплавов [106, 107]. Также предлагается использовать концентраты ценосфер для получения керамических композитов с различными свойствами [108, 109].

Поскольку концентраты ценосфер имеют переменный состав и, как следствие, проявляют непредсказуемые свойства, их нельзя использовать в качестве современных функциональных материалов. Стабильность эксплуатационных свойств современных функциональных микросферических материалов (катализаторов, сорбентов, взрывчатых сенсibilизаторов и т. д.) определяется постоянством их химического, фазового и гранулометрического составов, а также структурой отдельных глобул. В последние годы появился ряд публикаций, в которых узкие фракции ценосфер летучих зол с определённым химическим составом и предсказуемыми свойствами рассматриваются как эффективные функциональные материалы или микросферические носители, которые могут заменить дорогие синтетические аналоги. В частности, на основе узких фракций ценосфер получены катализаторы глубокого окисления метана [110], сенсibilизаторы промышленных эмульсионных взрывчатых веществ на основе аммиачной селитры, не уступающие синтетическим фирмы 3М [111], микросферические мембраны для диффузионного выделения гелия и водорода из газовых смесей [112, 113], носители рН-чувствительных спиновых зондов [114].

С использованием ценосфер как инертных микросферических носителей разрабатываются также композитные материалы со структурой «ядро/оболочка», в которых оболочка представляет собой функционализированный поверхностный слой, созданный методами нанесения различных добавок и определяющий магнитные, сорбционные и каталитические свойства материалов. Так, нанесением на ценосферы металлических покрытий (Ni, Fe, Cu, Ag) получают магнитные материалы, экранирующие от электромагнитного излучения [115-117]. В работе [118] сообщается о магнитных композитных сорбентах на основе ценосфер, проявляющих высокое сродство к бисфенолу А, что позволяет селективно извлекать это соединение из водных сред. Получение на ценосферах покрытий из TiO_2 приводит к появлению фотокаталитических свойств, за счёт которых такие материалы могут быть использованы в качестве катализаторов разложения

органических соединений (красители, углеводороды) под действием солнечного излучения [119, 120].

Также было установлено, что для узких фракций ценосфер с содержанием железа менее 3,0 мас.% кристаллизация высоковязких расплавов приводит к образованию наноразмерной феррошпинелевой фазы, которая проявляет суперпарамагнитные свойства [121]. Эти материалы, наряду с синтетическими аналогами, могут также использоваться в системах медицинской диагностики и для разделения биохимических препаратов [122].

Приведенные выше примеры продемонстрировали, что узкие фракции микросферических стеклокристаллических компонентов летучей золы с постоянным составом могут заменять обширные синтетические аналоги в качестве функциональных материалов в широком диапазоне изменений их состава. Стоит отметить, что в каждом конкретном случае строгие требования предъявляются не только к постоянству состава глобул, но и к их структурным характеристикам (толщина и пористость оболочки, наличие сквозных пор с заданными размерами, состояние наружных и/или внутренних поверхностей глобул, степень кристалличности оболочки, размер кристаллитов и их пространственная ориентация). Поэтому, чтобы создать научную основу для широкого использования ценосфер в качестве функциональных материалов и композитов, необходимо разработать методы стабилизации состава узких фракций ценосфер из различных источников и исследовать взаимосвязь «состав – морфология – структура кристаллических фаз – свойства» в широком диапазоне вариаций их состава.

Методология, разработанная для производства продуктов с постоянным составом из концентратов с переменным составом, основана на трех основных принципах [123].

Первый принцип соответствует одному из фундаментальных принципов, лежащих в основе физико-химического анализа функциональных материалов, который определяет соотношение «состав – морфология (структура) – свойство».

В соответствии с этим принципом были выбраны технологические этапы выделения узких фракций ценосфер постоянного состава из концентратов с переменным составом. В частности, связь морфология – плотность использовалась на первом этапе разделения ценосфер низкой насыпной плотности.

Блок-схема, иллюстрирующая разделение концентратов ценосфер с получением продуктов низкой насыпной плотности, показана на рисунке 1.9.

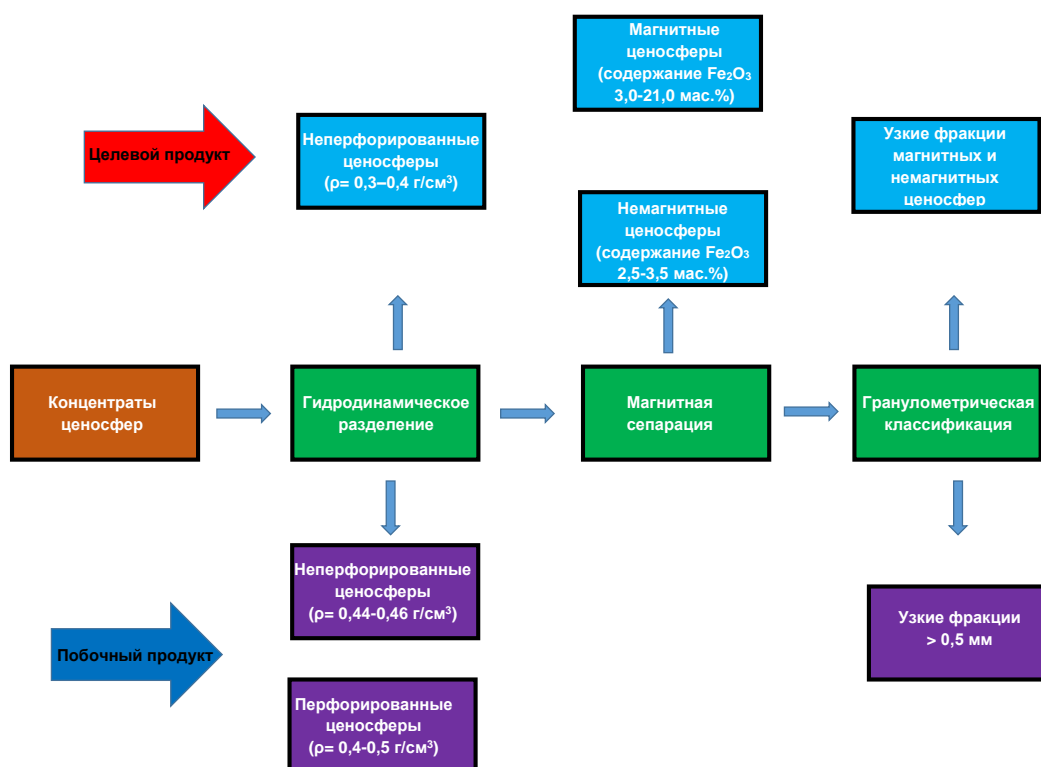


Рисунок 1.9 – Блок-схема выделения узких фракций ценосфер из концентрата

Использование процесса гидродинамического разделения ценосфер в нисходящем потоке воды [124] в качестве первой стадии дает возможность выделить неперфорированные ценосферы с объемной плотностью $0,3–0,4 \text{ г/см}^3$ в качестве целевых продуктов и перфорированные и неперфорированные ценосферы с плотностью $0,4–0,5 \text{ г/см}^3$ в качестве побочных продуктов (рисунок 1.9). На стадии магнитной сепарации продукты низкой плотности с различным содержанием железа выделяют с использованием магнитного сепаратора. Последующая классификация по размеру глобул позволяет получить узкие

фракции магнитных и немагнитных неперфорированных ценосфер низкой насыпной плотности в качестве целевых продуктов.

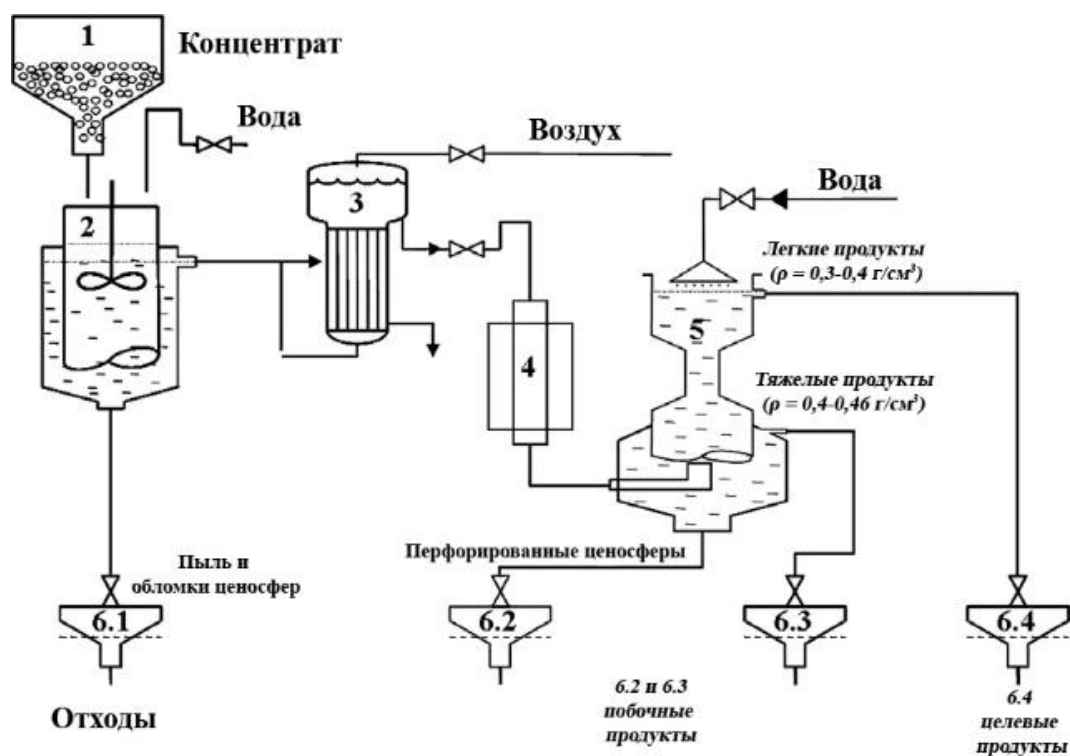


Рисунок 1.10 – Схема установки гидродинамического разделения концентрата ценосфер

Узкие фракции немагнитных ценосфер выделяют с использованием гранулометрической классификации из немагнитной составляющей продуктов низкой насыпной плотности.

Чтобы отделить перфорированные глобулы и фрагменты, образовавшиеся на этапах магнитного и гранулометрического разделения, водную суспензию ценосфер подвергают дополнительному вакуумированию (в/в вак). С целью уменьшения плотности некоторых продуктов их подвергают дополнительной стадии разделения в гексане.

Большая часть современных исследований посвящена определению фазового, гранулометрического, макро- и микрокомпонентного составов концентратов ценосфер от сжигания разных углей [95, 98, 125-127], а также

исследованию состава и морфологии отдельных глобул, выделенных из концентратов [128-130].

Исследование отдельных глобул различных размеров в составе узких фракций методами электронной микроскопии и электронного микронзондового анализа позволяет выявить морфологические особенности ценосфер с различным химическим составом [99, 126, 131].

Среди ценосфер с высокой плотностью присутствуют плеросферы [130], в которых внутренний объём заполнен глобулами и кристаллитами с меньшими размерами; ценосферы с толстой оболочкой, рельефной внешней поверхностью и открытой пористостью, частицы с сетчатой структурой [126] и частицы с многослойной оболочкой.

Отдельный тип ценосфер включает в себя перфорированные ценосферы, которые покрыты оболочкой, содержащей сквозные поры с различными структурами, сформированными в результате неконтролируемых процессов. Ценосферы такого типа являются наиболее неоднородными по химическому составу, так как они имеют разную морфологию.

К ценосферам низкой плотности относятся глобулы с гладкой внешней поверхностью (рисунок 1.11 а) и тонкой твердой оболочкой или оболочкой с низкой пористостью [95, 126], а также глобулы с рельефной поверхностью и толстой оболочкой с высокой пористостью (рисунок 1.11 б, в). Ценосферы этого типа являются целевыми продуктами.

Исследования различных фракций ценосфер, выделенных из летучих зол от сжигания угля, проведенные авторами [99], позволяют установить взаимосвязь размера и морфологии глобул. Так, с увеличением размера глобул морфология изменяется в ряду: ценосферы со сплошной оболочкой – ценосферы с низкопористой оболочкой – ценосферы с высокопористой оболочкой – ценосферы с перфорированной оболочкой.

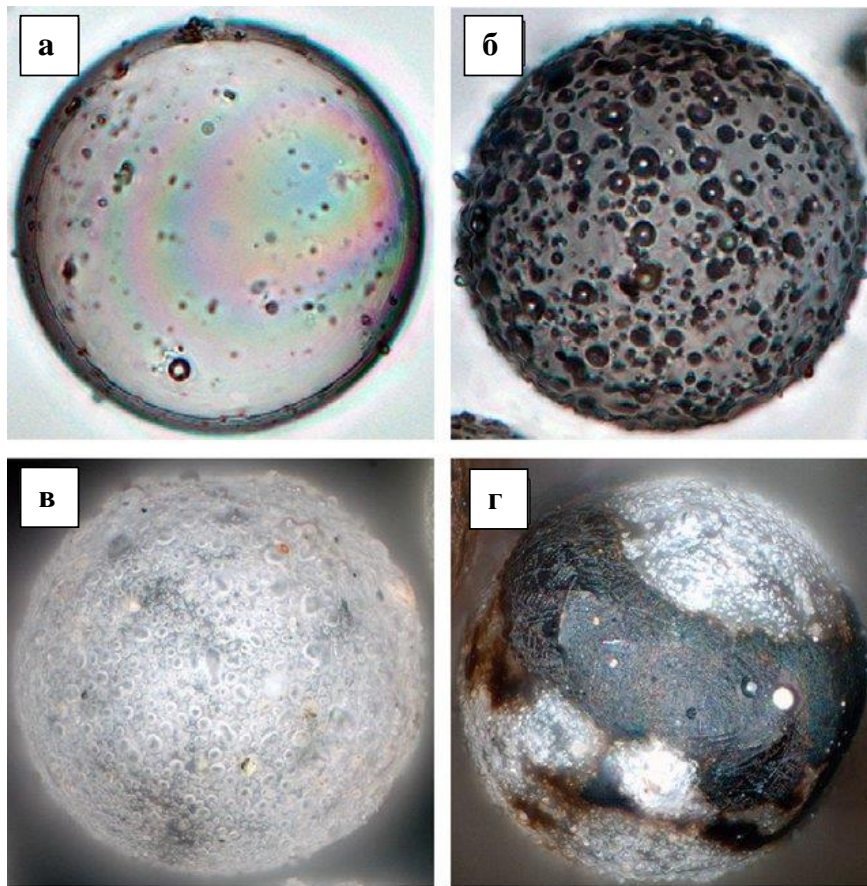


Рисунок 1.11 – Морфологические типы (а-в) немагнитных и (г) магнитных ценосфер согласно данным оптической микроскопии
 а – сфера со сплошной оболочкой; б – сфера с пористой оболочкой; в – сфера с пористой оболочкой и рельефной поверхностью; г – сфера с пористой оболочкой и пятнистой неоднородной поверхностью [132]

Согласно взаимосвязи химического состава и размера глобул [95] для глобул со сплошными оболочками отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ниже, чем для глобул с пористыми оболочками, что является доказательством образования ценосфер со сплошными оболочками из более вязких расплавов.

Взаимосвязь «морфология – магнитные свойства» использовалось на этапе магнитного разделения. К магнитным ценосферам относятся глобулы с ярко выраженными и слабо выраженными неоднородными поверхностными областями с высоким содержанием железа и довольно толстыми пористыми стенками

(рисунок 1.11 г). Магнитные ценосферы низкой плотности также являются целевыми продуктами.

Все вышеупомянутые типы ценосфер в той или иной степени характерны для глобул с определенным размером и в различной степени определяют различный характер как химического состава концентратов ценосфер, так и свойств их узких фракций.

Второй принцип, лежащий в основе разработанной методологии, определяет выбор системы отбора проб и контроля качества продукции на всех этапах технологического процесса. В частности, при разработке новых многокомпонентных функциональных материалов качество сырья, целевых продуктов и побочных продуктов контролируется методами анализа с минимальной стандартной погрешностью с воспроизводимостью результатов для каждого компонента.

Третий принцип включает в себя требования к источнику сырья. При подготовке функциональных материалов особое значение имеют пригодность сырья, соответствие его количества потенциальным потребностям и текущее состояние знаний об этих материалах, помимо факторов, упомянутых выше.

Важной характеристикой состава ценосфер служит отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, являющееся геохимическим индикатором минеральных форм угля, отвечающих за образование ценосфер. Этот параметр варьируется от 1,4 до 3,2 [131]. Кроме того, это критерий применимости ценосфер в качестве функциональных материалов в определенных областях, например, в качестве матриц для долговременного захоронения радионуклидов в виде минералоподобных керамик [133].

Авторами [132, 134, 135] были детально охарактеризованы узкие фракции немагнитных неперфорированных ценосфер, выделенные из концентратов ценосфер летучих зол, полученных от промышленного пылевидного сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна на Новосибирской ТЭЦ-5 (серия Н), Московской ТЭЦ-22 (серия М), на Томь-Усинской ГРЭС (серия Т) и каменного

угля Экибастузского бассейна на Рефтинской ГРЭС (серия R). Для каждой узкой фракции были определены химический и фазовый составы, насыпная плотность, распределение частиц по размерам, средний диаметр глобул и толщина их оболочки, а также содержание глобул определённого морфологического типа. Эти параметры представляют собой определённые критерии применимости узких фракций ценосфер для конкретных приложений. Подробные методики определения этих параметров, включая контроль чистоты выделенных фракций, приведены в [123, 132].

Проведенные авторами [132, 134, 135] исследования показали, что геохимический индикатор $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для узких фракций ценосфер, выделенных из экибастузских углей (см. таблицу 2.1, образец № 4) составил 1,72, для кузнецких углей – 2,5–3,2 (см. таблицу 2.1, образцы № 1–3). Это может быть связано с изменением вязкости и поверхностного натяжения алюмосиликатного расплава за счет увеличения монтмориллонита в составе глинистых минералов угля Кузнецкого бассейна и за счет увеличения глинистых минералов группы каолинита, преобладающие в углях Экибастузского бассейна [136].

Исследование химического состава выделенных узких фракций ценосфер из экибастузских углей показало, что для них характерно высокое содержанием Al_2O_3 на уровне 34,9 мас. %. Для сравнения, для кузнецких углей этот показатель составляет 21,0–26,5 мас. %. Высокое содержание Al_2O_3 свидетельствует о высоком содержании каолинита в минеральной части сжигаемого экибастузского угля, для которого насыщенность органической массы тонкодиспергированными минеральными примесями каолинита может составлять более 54 % [136].

По данным количественного рентгенофазового анализа (таблица 2.1) основной фазой является аморфная стеклофаза, доля которой в узких фракциях немагнитных ценосфер летучей золы от сжигания экибастузских углей составила 63,5 мас. %, тогда как этот параметр для кузнецких углей составил 91,3–95,4 мас. %. Также в качестве минорных фаз во всех полученных образцах идентифицируется муллит, содержание которого для экибастузских углей

достаточно велико и достигает 34,7 мас. %. Для сравнения, содержание фазы муллита в ценосферах кузнецкого угля с низким содержанием Al_2O_3 21,0–26,5 мас. % достигает 0,8–5,3 мас. % [123, 132]. Доля фазы кварца в полученных узких фракциях ценосфер невелика – 1,5 мас. %. Этот показатель для кузнецких углей составляет 3,1–6,7 мас. %. Содержание кальцита для все представленных углей невелико, и составляет 0,3–0,5 мас. %. Содержание Fe_2O_3 составляет до 3,5 мас. %. С увеличением концентрации Al_2O_3 количество кварца и стеклофазы снижается, количество муллита увеличивается (таблица 2.1).

Исследование морфологии глобул методом РЭМ показало, что в узких фракциях немагнитных ценосфер от сжигания экибастузских и кузнецких углей преобладают глобулы идеальной сферической формы с разной степенью пористости оболочки. В узких фракциях немагнитных ценосфер от сжигания кузнецких углей преобладают глобулы кольцевой структуры с пористой оболочкой (88–95 %), также имеются глобулы кольцевой структуры со сплошной оболочкой (5–12 %) и глобулы с сетчатой структурой (2 %). В узких фракциях немагнитных ценосфер от сжигания экибастузских углей преобладают глобулы кольцевой структуры с пористой оболочкой (84 %), также имеются глобулы кольцевой структуры со сплошной оболочкой (14 %), глобул с сетчатой структурой не обнаружено.

Оболочки ценосфер имеют сложное строение, включающее стеклокристаллическую матрицу и поверхностную наноразмерную плёнку толщиной 30–50 нм, которая локализована на внешней и внутренней поверхности глобул [123, 134]. Кажущаяся толщина оболочки варьируется от 4,1 до 7,8 мкм.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что выделенные и хорошо охарактеризованные узкие фракции ценосфер определённого состава, плотности и размера могут быть использованы при разработке и синтезе новых функциональных материалов с контролируемыми свойствами, таких как эффективные сорбенты со структурой «ядро/оболочка», цеолиты, катализаторы,

микросферические мембраны, магнитные композиты, материалы покрытий и др. [61, 114, 137].

В последнее время в мире, преимущественно в России и Китае, появилось заметное число работ по получению на основе узких фракций ценосфер энергетических зол определенного химического состава с прогнозируемыми свойствами эффективных функциональных материалов, способных заменить дорогостоящие синтетические.

Создание сорбционно-активных покрытий на ценосферах реализовано путём нанесения на поверхность ферроцианидов переходных металлов [138] и цеолитизации поверхности ценосфер с получением микросферических материалов с композитной цеолит/муллитной оболочкой, содержащей фазы цеолита NaA (LTA) или NaX (FAU) [139], а также стекло/цеолитной оболочкой с локализованными на поверхности цеолитами канкринит (CAN) [140], силикалит-1 [141] и ZSM-5 [142]. Очевидно, что спектр применения таких композитных сорбентов достаточно широк, включая ионообменную очистку жидких токсичных отходов от ионов радиоактивных и тяжелых металлов.

Известны разработки [143-146], в которых на основе узких фракций ценосфер получены материалы, применяемые в процессах отверждения жидких радиоактивных отходов (РАО). Так, путем спекания ценосфер с силикатным связующим или без него авторами [143-145] получены пористые стеклокристаллические матрицы блочного типа для иммобилизации кислых жидких РАО со степенью минерализации 20–100 г/л. Применение пористых матриц позволяет сократить объём жидких РАО в зависимости от содержания в 5–20 раз. Показано, что полученные на основе узких фракций ценосфер пористые матрицы можно использовать для отверждения методом твердофазной кристаллизации жидких РАО разного состава с фиксацией ^{137}Cs и ^{90}Sr в кристаллической решетке порообразующих каркасных алюмосиликатов типа полевых шпатов и фельдшпатоидов, геохимически совместимых с гранитоидами при долговременном захоронении.

Авторами [147] с использованием узких фракций алюмосиликатных микросфер летучих зол, способных выполнять функцию источника Si и Al в синтезе микропористых алюмосиликатов, получены микросферические цеолитные сорбенты, используемые для сорбционного извлечения ^{137}Cs и ^{90}Sr из жидких РАО и фиксации указанных радионуклидов в матрице устойчивых алюмосиликатных соединений. Активными компонентами сорбентов являются цеолиты NaP, NaX и/или NaA, которые локализованы на поверхности ценосфер в виде кристаллов размером 0,1–10 мкм.

Авторами [81, 146, 148] на основе узких фракций ценосфер и молибдофосфата аммония (АМФ) получен микросферический композитный сорбент АМФ/ценосферы для кондиционирования и долговременного захоронения радионуклида ^{137}Cs . Активный компонент АМФ локализован во внутреннем объеме перфорированных ценосфер. Испытания показали, что сорбент позволяет эффективно выделять цезий из кислых растворов в присутствии солей натрия (HNO_3 до 5 моль/л; NaNO_3 – до 400 г/л) как в статических, так и в динамических условиях. Твердофазная кристаллизация при термообработке насыщенного цезием АМФ сорбента ($750\text{ }^\circ\text{C}$, 5 ч) приводит к образованию Cs-содержащих минералоподобных фаз, таких как нефелин NaAlSiO_4 , Cs-кальсилит CsAlSiO_4 , $\text{CaAlSi}_5\text{O}_{12}$, а также $\text{Cs}_2\text{MoP}_2\text{O}_9$ и позволяет получить на его основе конечную отвержденную форму [82].

Таким образом, результаты изучения состава и морфологии узких фракций ценосфер позволяют рассмотреть возможность создания на их основе сорбентов различных модификаций для иммобилизации в минералоподобной форме жидких РАО разных типов путем использования в качестве носителя для получения композитных Zr-содержащих сорбентов типа «ядро/оболочка» для иммобилизации актиноидов и в качестве источника Si и Al для иммобилизации радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в минералоподобных каркасных алюмосиликатах.

Выводы к литературному обзору

Обзор литературы позволяет сделать ряд выводов и сформулировать основные задачи исследования:

Для экологически безопасного захоронения РАО радионуклиды группы редкоземельных элементов и актиноидов целесообразно включать в фазы-аналоги акцессорных минералов, среди которых наиболее устойчивыми являются Zr-содержащие фазы (структурные аналоги коснарита – цирконофосфаты NZP типа и твердые растворы на основе различных модификаций диоксида циркония и др.). Фазы NZP-подобного строения на основе двойных молибдатов циркония и РЗЭ могут рассматриваться как потенциальные матрицы для иммобилизации жидких РАО сложного состава. Для фиксации наиболее проблемных радионуклидов $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ целесообразно использовать матрицы на основе алюмосиликатных фаз (поллуцит и полевые шпаты).

К перспективным способам иммобилизации жидких РАО относят сорбционные процессы с использованием неорганических сорбентов, которые позволяют реализовать процесс перевода водорастворимых катионов радиоактивных металлов в нерастворимые минералоподобные формы в относительно мягких условиях (до 1000 °С) путем высокотемпературной твердофазной кристаллизации сорбента.

В качестве сорбционно-активных прекурсоров минералоподобных Zr-содержащих фаз каркасного строения, способных включать радионуклиды, в частности, фазы $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, близкой по структуре к NZP фазе (триг. синг., пр. гр. $R\bar{3}c$), перспективно использование циркономолибдатов, получаемых в мягких гидротермальных условиях.

Несмотря на высокую специфичность ряда сорбентов, основной проблемой их применения в рамках сорбционно-минералогического подхода является отсутствие их приемлемой инженерной формы. Применение

стеклокристаллических алюмосиликатных микросфер летучих энергетических зол (ценосфер) – отходов тепловой энергетики, позволяет решить эту проблему.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что выделенные и хорошо охарактеризованные узкие фракции ценосфер определённого состава, плотности и размера могут быть использованы при разработке и синтезе новых функциональных материалов с контролируемыми свойствами, таких как эффективные сорбенты для иммобилизации в минералоподобной форме жидких РАО разных типов путем использования в качестве носителя для получения инженерной формы композитных Zr-содержащих сорбентов типа «ядро/оболочка» для иммобилизации f-металлов, в том числе актиноидов, и в качестве источника Si и Al для синтеза цеолитных материалов в гидротермальных условиях.

Основные задачи настоящей работы:

1. Разработка методов синтеза сорбционно-активных композиций разного состава и строения на основе Zr-содержащих соединений (циркономолибдаты, цирконосиликаты, диоксид циркония) и узких фракций ценосфер.
2. Изучение состава и строения композиций методами РФА, РСА, РЭМ-ЭДС, СТА.
3. Изучение сорбционных свойств композиций в отношении катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} .
4. Изучение возможности включения сорбированных катионов Cs^+ , Sr^{2+} и/или Nd^{3+} в структуру прогнозируемых фаз путем фазового превращения композитного сорбента.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные материалы и реактивы

В работе использовали узкие фракции ценосфер, выделенные из концентрата ценосфер летучих зол, полученных от промышленного пылевидного сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна на Новосибирской ТЭЦ-5, на Московской ТЭЦ-22, на Томь-Усинской ГРЭС и каменного угля Экибастузского бассейна на Рефтинской ГРЭС, с помощью гидродинамического разделения, гранулометрической классификации и магнитной сепарации. Эти фракции были выделены и детально охарактеризованы авторами [132, 134]. Для каждой фракции ценосфер были определены насыпная плотность, распределение частиц по размерам, средний диаметр глобул, толщина и плотность стеклокристаллической оболочки, химический и фазовый состав, а также содержание глобул определенного морфологического типа [135]. Подробные методики определения этих параметров, включая контроль чистоты выделенных фракций, приведены в работе [123].

Физические характеристики, макрокомпонентный и фазовый состав узких фракций ценосфер (далее – $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Макрокомпонентный, фазовый состав (мас. %) и физические характеристики узких фракций ценосфер

| Параметры | Характеристики узких фракций | | | |
|---------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|
| | № 1 | № 2 | № 3 | № 4 |
| Химический состав, мас. % | | | | |
| П.П.П. | – | 0,20 | 0,66 | 0,5 |
| SiO_2 | 67,60 | 67,52 | 65,90 | 59,90 |
| Al_2O_3 | 21,0 | 21,27 | 26,51 | 34,90 |
| Fe_2O_3 | 3,0 | 3,46 | 2,71 | 1,10 |

| | | | | | |
|---|-----------------------------|------|------|------|------|
| CaO | | 2,20 | 1,21 | 1,58 | 1,03 |
| MgO | | 1,80 | 1,71 | 1,60 | 1,41 |
| SO ₃ | | – | 0,17 | 0,20 | 0,06 |
| Na ₂ O | | 0,90 | 0,97 | 0,40 | 0,45 |
| K ₂ O | | 2,80 | 3,37 | 0,60 | 0,55 |
| P ₂ O ₅ | | – | 0,10 | – | 0,09 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (мас.%) | | 3,2 | 3,2 | 2,5 | 1,7 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (мас.%) в стекле | | 3,1 | 3,0 | 2,7 | 5,4 |
| Фазовый состав, мас.% | | | | | |
| Стеклофаза | | 95,4 | 91,5 | 91,3 | 63,5 |
| Муллит | | 0,8 | 1,5 | 5,3 | 34,7 |
| Кварц | | 3,4 | 6,7 | 3,1 | 1,5 |
| Кальцит | | 0,5 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Физические характеристики | | | | | |
| Насыпная плотность, г/см ³ | | 0,38 | 0,38 | 0,35 | 0,42 |
| Средний диаметр, мкм | | 146 | 144 | 178 | 76 |
| Кажущаяся толщина оболочки, мкм | | н.о. | 6,80 | 7,80 | 4,10 |
| Морфологический тип (количество частиц, %) | | | | | |
| Ценосферы структуры оболочкой | со кольцевой сплошной | н.о. | 5 | 12 | 14 |
| Ценосферы структуры оболочкой | с кольцевой пористой | н.о. | 95 | 88 | 84 |
| Ценосферы структуры оболочкой | с сетчатой пенистой | н.о. | 0 | 0 | 2 |

*н.о. – не определяли

На рисунке 2.1 представлены микрофотографии узких фракций ценосфер.

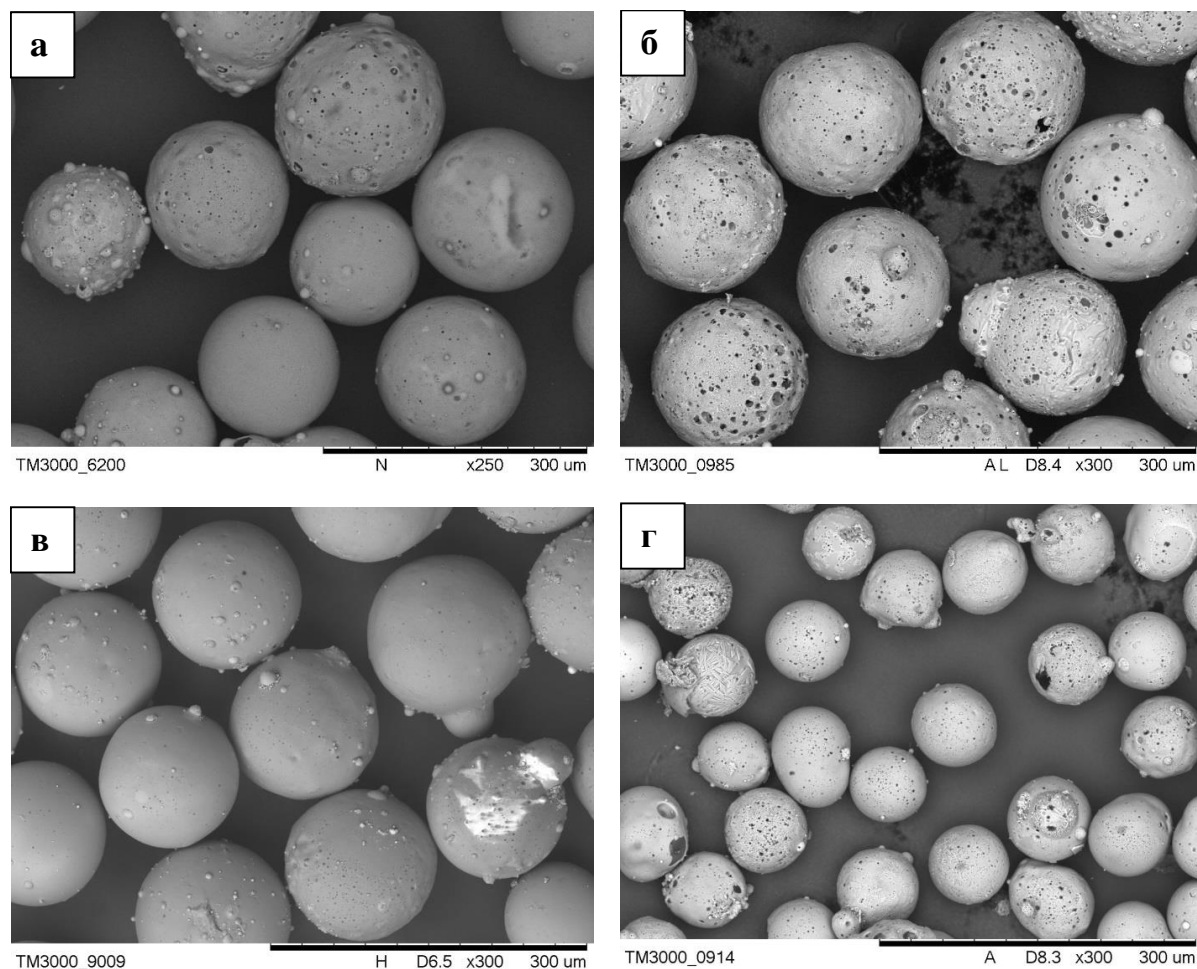


Рисунок 2.1 – РЭМ снимки узких фракций ценосфер
 а – образец № 1; б – образец № 2; в – образец № 3; г – образец № 4

Для травления ценосфер использовались следующие реактивы:

- кислота соляная HCl , х.ч., ГОСТ 3118-77;
- аммоний фтористый NH_4F , ч.д.а., ГОСТ 4518-75.

Для синтеза сорбционно-активных компонентов использовались следующие реактивы:

- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ цирконий (IV) хлорокись 8-водный, ч., ТУ 6-09-3677-74;
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ аммоний молибденовокислый 4-х водный, ч., ГОСТ 3765-78;

- $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ натрий молибденовокислый 2-х водный, ч.д.а., ГОСТ 10931-74;
- NH_4HCO_3 аммоний углекислый кислый, ч., ГОСТ 3662-78;
- $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ тетраэтоксисилан (ТЭОС), о.с.ч., ТУ 2637-059-44493179-04;
- Na^+ -форма бис-(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновой кислоты (Cyanex 272), Cytec;
- NaOH натрий гидроокись, ч.д.а., ГОСТ 4328-77;
- $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ гексадецилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), $\geq 97\%$, Merck;
- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_7\text{Zr}$ цитрат циркония (IV), аммонийный комплекс, 99,98%, Sigma Aldrich.

Для экспериментов по сорбции использовались следующие реактивы:

- $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ неодим (III) нитрат 6-водный, х.ч., ТУ 6-09-4676-83;
- CsNO_3 цезий нитрат, о.с.ч, ТУ 6-09-4188-84;
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ стронций азотнокислый, ч.д.а., ГОСТ 5429-74.

2.2 Получение микросферических носителей на основе ценосфер

Пористую структуру алюмосиликатной оболочки ценосфер можно варьировать травлением плавиковой и соляной кислотами. В результате травления реагентом на основе плавиковой кислоты с поверхности ценосфер удаляется стеклокристаллическая наноразмерная плёнка, в результате чего становится доступной открытая пористая структура (размер пор от 1 до 10 мкм), сформированная газовыми включениями. При этом продукты травления имеют низкую удельную поверхность (до $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$). Травление ценосфер соляной кислотой приводит к растворению кальцита и, частично, феррошпинелей, локализованных в поверхностной плёнке, и формированию мезопористой структуры с максимумом распределения пор по размерам в области 3,5 нм,

обеспечивающей относительно высокие значения удельной поверхности (до 50 м²/г).

Для получения макропористого микросферического носителя со сквозными порами было проведено кислотное травление узких фракций ценосфер реагентом на основе плавиковой кислоты согласно методике [137].

Навеску ценосфер помещали в полипропиленовый стакан и обрабатывали травильным раствором NH₄F-HCl. Время обработки – 15 мин, объёмное соотношение твёрдая фаза : жидкость (т/ж) 1 : 10. По окончании обработки ценосферы разделяли на плавающий (неперфорированные ценосферы) и утонувший (перфорированный ценосферы) слой, которые выделяли методом декантации. Далее ценосферы промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы Cl⁻ с использованием реагента AgNO₃. Оба слоя сушили отдельно при 110 °С.

Для удаления катионов с поверхности микросфер, была проведена обработка микросфер в кипящей 1 М HCl в течение 1 часа, объёмное соотношение твёрдая фаза : жидкость (т/ж) 1 : 10, с последующей отмывкой дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы Cl⁻ и сушкой при 110 °С.

Для удаления избыточного межсферного углерода ценосферы (образец № 4) прокаливали в муфельной печи при температуре 815 °С согласно методике [149].

2.3 Гидротермальный синтез

Для получения композитных сорбентов и цеолитов использовались два типа автоклава:

Автоклав «BELUGA» (Premex AG, Швейцария), обеспечивающий возможность осуществления гидротермальных реакций при температуре 100–200 °С и соответствующем аутогенном давлении (1–15 атм) в тefлоновом вкладыше, помещенным в стальной автоклав (рисунок 2.2 а). Реакторная система оснащена перемешивающим устройством с магнитной муфтой и приводом мешалки ИКА с

механическим регулятором оборотов, для перемешивания реакционной смеси в горизонтальной плоскости с различной скоростью в течение 12–96 ч. Контроль температуры осуществлялся непосредственно в реакционной среде при помощи платиновой термопары. Температура реакционной среды поддерживалась при помощи циркуляционного масляного термостата Huber CC-308B. Объем автоклава составлял 300 мл.

Стальной автоклав с тефлоновым вкладышем объемом 100 мл. Данная установка, включающая автоклав и электропечь SNOL 67/350 (рисунок 2.2 б), которая поддерживает требуемую температуру синтеза в диапазоне 100–250 °С на протяжении 12–72 часов, может работать в статических условиях или при перемешивании реакционной смеси, при котором автоклав вращается вокруг продольной оси со скоростью 30 об/мин.

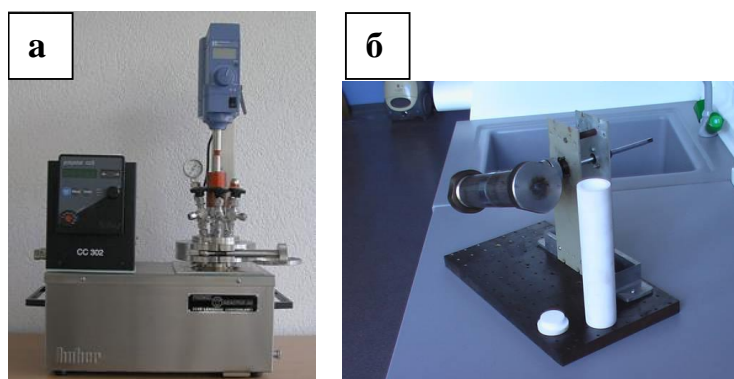


Рисунок 2.2 – Автоклавы для гидротермального синтеза

а – автоклав «BELUGA» (Premex AG, Швейцария);

б – тефлоновый стакан и стальной автоклав

2.4 Сорбционные измерения

Изучение сорбционных свойств полученных композитных сорбентов в отношении катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} проводили в статических условиях методом переменных концентраций. Навески образцов сорбентов ($0,05 \pm 0,0005$ г) помещали в пластиковые контейнеры и заливали 40 мл водного раствора, содержащего заданные концентрации катионов неодима, стронция или цезия (от

0,5 до 50 мг/л). Растворы периодически взмучивали и выдерживали при комнатной температуре 24 часа.

Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат анализировали на содержание катионов металлов.

Равновесную сорбционную ёмкость (A_p , мг/г) рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах (1):

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/л; C_p – равновесная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/л; V – объём исходного раствора, л; m – масса навески сорбента, г.

По экспериментальным данным были построены изотермы сорбции, которые аппроксимировали уравнением Ленгмюра (2) [150]:

$$A_p = a_m \frac{b \cdot C_p}{1 + b \cdot C_p}, \quad (2)$$

где a_m – ёмкость сорбента при насыщении, мг/г; b – константа уравнения Ленгмюра, л/мг; C_p – равновесная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/л.

На основании полученных данных рассчитывали такие параметры сорбции, как коэффициент распределения (K_D , мл/г) для линейной части изотермы при $C_p < 1$ мг/л и эффективность сорбции (E , %) с использованием уравнений (3) и (4), соответственно:

$$K_D = \frac{C_0 - C_p}{C_p} \cdot \frac{V}{m}, \quad (3)$$

$$E = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\% . \quad (4)$$

2.5 Физико-химические методы исследования

В настоящей работе для характеристики веществ и исследования их свойств использовали следующие методы:

- Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ);
- Рентгенофазовый анализ (РФА) и полнопрофильный анализ по методу Ритвельда;
- Характеристика удельной поверхности и пористости;
- Синхронный термический анализ;
- Атомно-абсорбционный анализ и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
- Фотоколориметрический анализ;
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Электронно-микроскопические исследования¹ образцов и определение элементного состава их поверхностей осуществляли с помощью настольного растрового электронного микроскопа (РЭМ) TM-3000 и S-5500 (Hitachi, Япония), оборудованного системой микроанализа Bruker, включающей энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС) с детектором XFlash 430H и программным обеспечением QUANTAX 70.

Полированные срезы² частиц готовили путем закрепления на эпоксидной смоле с последующим шлифованием и полировкой с использованием материалов и оборудования STRUERS с последующим осаждением платинового слоя толщиной ~ 20 нм. Анализ проводился при ускоренном напряжении 15 кВ в режиме картирования. Время накопления данных составило 10 мин.

¹ Автор благодарна сотруднику ИХХТ СО РАН к.х.н. Мазуровой Е.В. за помощь в проведении этого исследования.

² Автор благодарна сотруднику ИХХТ СО РАН к.х.н. Жижяеву А.М. за помощь в проведении этого исследования.

Метод РФА³ использовали для установления фазового состава образцов, определения кристаллографических характеристик. РФА поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре на порошковых рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 (Россия) и PANalytical X'Pert PRO MPD (Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel и вторичным графитовым монохроматором для CuK α излучения, в интервале углов 2θ от 12° до 120° . Регистрацию порошковых образцов вели со скоростью $1^\circ/\text{мин}$.

При обработке рентгенограмм использовали кристаллографическую базу данных JCPDS-ICDD PDF-2 Release 2004 [151], программное обеспечение Phasax 2.0.

Рентгенограммы образцов для полнопрофильного анализа были записаны с помощью дифрактометра PANalytical X'Pert PRO с фокусировкой по Брэгг-Брентано и рентгеновской трубкой с медным анодом (0,4 мм x 12 мм, линейный фокус, 45 кВ, 40 мА). Образцы готовили путём измельчения в агатовой ступке, смешивали с октаном и упаковывали в плоский держатель образцов для измерений рентгенограмм в геометрии Брэгг-Брентано.

Обработку дифрактограммы и уточнение структур проводили методом Ритвельда [152], с уточнением по методу минимизации производной разности (МПР) [153]. В ходе уточнения структуры была установлена пространственная группа, рассчитаны параметры элементарных ячеек, координаты атомов, заселенности некоторых позиций, а также тепловые параметры атомов. Структурные модели-аналоги выбирали, исходя из известных литературных данных. Уточнение кристаллической структуры проводили путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений R-факторов.

³ Автор благодарна сотрудникам ИХХТ СО РАН Соловьеву Л.А. и Бондаренко Г.Н. за помощь в проведении этого исследования.

Текстурные характеристики⁴ полученных образцов определяли на сорбционных анализаторах пористости и удельной поверхности NOVA 3200e (Quantachrome Instruments, США), ASAP 2420 («Micromeritics», USA) методом низкотемпературной адсорбции азота (чистота 99,999 %; марка 5.0) при 77 К в интервале $P/P_0 = 0,01 \div 0,99$. Расчет площади удельной поверхности осуществляли по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) [150] с корректировкой интервала P/P_0 в соответствии с методом, учитывающим наличие микропор, регламентированным международным стандартом [154]. Анализ микропористости, а именно, определение объёма и удельной поверхности микропор, выполняли с помощью сравнительного t-метода с использованием уравнения Harkins-Jura [155, 156] для расчета толщины статического слоя адсорбата. Распределение мезопор и частично макропор по размеру (Pore Size Distribution – PSD) рассчитывали методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH) в интервале 15–3000 Å с использованием уравнений Harkins-Jura (адсорбционная ветвь) и Halsey (десорбционная ветвь) для расчета толщины статического слоя адсорбата [156]. Предварительно все образцы дегазировали при температуре 150 °С в течение 5–12 ч. Относительная ошибка определения удельной поверхности составила 5%.

Распределение частиц по размеру определяли путём измерения среднего диаметра частицы на цифровых снимках с использованием программы «Msphere». Цифровые снимки в отраженном и проходящем свете получали на оптическом микроскопе Axioskop 40 (Carl Zeiss, Германия), оснащённым окуляром Zeiss W-PI 10x/23 и цифровой камерой Canon Power Shot A640. Данные по размеру частиц получены на основании анализа 5364 снимка.

Метод синхронного термического анализа (ТГ-ДСК)⁵ использовали для получения информации о температурах и теплотах фазовых переходов, химическом составе, чистоте, термической и окислительной стабильности материалов [157]. Исследования синтезируемых образцов проводили на приборе

⁴ Автор благодарна сотрудникам ИХХТ СО РАН Юмашеву В.В. и к.х.н. Парфенову В.А. за помощь в проведении этого исследования.

⁵ Автор благодарна сотруднику ИХХТ СО РАН к.х.н. Верещагину С.Н. за помощь в проведении этого исследования.

STA 449C Jupiter с блоком QMS PulseTA (NETZSCH-GERATEBAU GMBH, Германия). Эксперименты проводили в потоке смеси 20 % O₂-Ar в платиновых тиглях с перфорированными крышками при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹. Качественный состав отходящих газов оценивали по изменению интенсивности ионов с m/z 18 (H₂O) и 44 (CO₂). Данные регистрировали при помощи программного обеспечения данного прибора. Расшифровку термоэффектов проводили с помощью справочной литературы [158].

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)⁶ использовали для определения концентрации цезия и стронция в фильтратах до и после сорбции. Анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Carl Zeiss AAS-30 (Германия) с использованием пламенного способа атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени. В качестве источников излучения использовали лампы с полым катодом (Hamamatsu photonics КК). Погрешность определения содержания металлов составила 1–2 %.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)⁷ использовали для определения следовых количеств цезия и стронция в фильтратах после сорбции. Анализ проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent Technologies (Agilent Technologies, США, 2018). Погрешность определения содержания металлов составила 1–5 %.

Концентрацию катионов неодима в фильтратах до и после сорбции определяли методом фотоколориметрии (КФК-3, Россия) с применением органического реагента Арсеназо I, который образует с ионом неодима интенсивно окрашенные комплексы [159]. рН растворов контролировали стеклянным электродом ЭСК-10601/7 на универсальном иономере Анион-4100 (ООО НПП «Инфраспак-Аналит», Россия). Погрешность определения содержания металлов составила 1–2 %.

⁶ Автор благодарна сотрудникам ИХХТ СО РАН Левицкой О.А. и Кузик В.Р. за помощь в проведении этого исследования.

⁷ Автор благодарна сотрудникам ИХХТ СО РАН Левицкой О.А. и Кузик В.Р. за помощь в проведении этого исследования

Химический состав и состояние элементов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)⁸ на спектрометре SPECS (Германия), оборудованном анализатором энергии электронов PHIIBOS 150 MCD9, при Mg K α излучении. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ для суммирования спектров и 8 эВ для отдельных сканов. Порошкообразные образцы были закреплены на двухсторонней липкой углеродной ленте. Вакуум в аналитической камере был не ниже $1 \cdot 10^{-9}$ мбар. Поправка на электростатическую перезарядку образцов была введена с учётом положения линии C1s (энергия связи 285,0 эВ), возникающей из-за слоя углеводородных загрязнений. Чтобы устранить неоднородность перезарядки, была применена обработка низкими электронами. Спектры обрабатывались программами SpecsLab и CasaXPS. Контрольным материалом был ZrO₂, полученный по методике Trens и др. [160].

⁸ Автор благодарна сотруднику ИХХТ СО РАН д.х.н. Михлину Ю.Л. за помощь в проведении этого исследования.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Zr-содержащие композитные сорбенты: синтез, строение и сорбционные свойства

3.1.1 Циркономолибдатные сорбенты на основе композиций слоистых циркономолибдатов со связующим SiO₂

3.1.1.1 Синтез и характеристика слоистых циркономолибдатов

В последние десятилетия для синтеза сорбционно-активных соединений широкое развитие получил гидротермальный метод, который позволяет управлять морфологией дисперсного продукта за счет варьирования параметров проведения процесса (температуры, концентрации раствора, продолжительности процесса и т.д.) и обеспечивает формирование слоистых и каркасных структур с

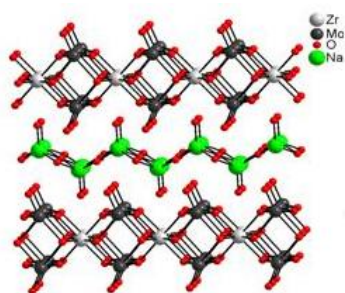
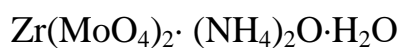


Рисунок 3.1 – Кристаллическая структура циркономолибдата



ионообменными свойствами, при этом он сравнительно прост и позволяет получать практически монодисперсные порошки с малым размером частиц [161].

Метод мягкого гидротермального синтеза был использован для получения слоистых циркономолибдатов в аммонийной форме состава $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{NH}_4\text{-ZM}$) с повышенным объёмом пор по сравнению с известным аналогом в Na^+ -форме состава $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.1) [7].

Для этого была проведена гидротермальная обработка суспензии, образовавшейся при взаимодействии в слабокислой среде ($\text{pH} = 4\text{--}4,6$) $0,1 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с 1 M $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении $\text{Mo/Zr} = 3, 2$ и 1 , при температуре $100, 150$ и $180 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 72 часов. Маркировка полученных

циркономолибдатов и условия синтеза приведены в таблице 3.1. На рисунке 3.2 приведены РЭМ снимки поверхности частиц продуктов синтеза, полученных при различных температурах.

Таблица 3.1 – Условия синтеза и основные текстурные характеристики слоистых циркономолибдатов

| Образец | $(\text{Mo/Zr})_{\text{мол}}$ | T, °C | $S^{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | Вклад микропор | | Общий объём пор, см ³ /г |
|---------------------------|-------------------------------|-------|---|-------------------------|--|--|
| | | | | S, м ² /г | Объём, ×10 ⁻³ , см ³ /г | |
| NH ₄ -ZM-100-3 | 3 | 100 | 77 | 22 | 11,0 | 0,16 |
| NH ₄ -ZM-150-3 | 3 | 150 | 89 | 8 | 3,6 | 0,30 |
| Na-ZM-150-3 [7] | 3 | 150 | 56 | 7 | 3,6 | 0,23 |
| NH ₄ -ZM-180-3 | 3 | 180 | 69 | 8 | 4,4 | 0,41 |
| NH ₄ -ZM-180-2 | 2 | 180 | 92 | 29 | 14,9 | 0,38 |
| NH ₄ -ZM-180-1 | 1 | 180 | 56 | 13 | 6,1 | 0,21 |

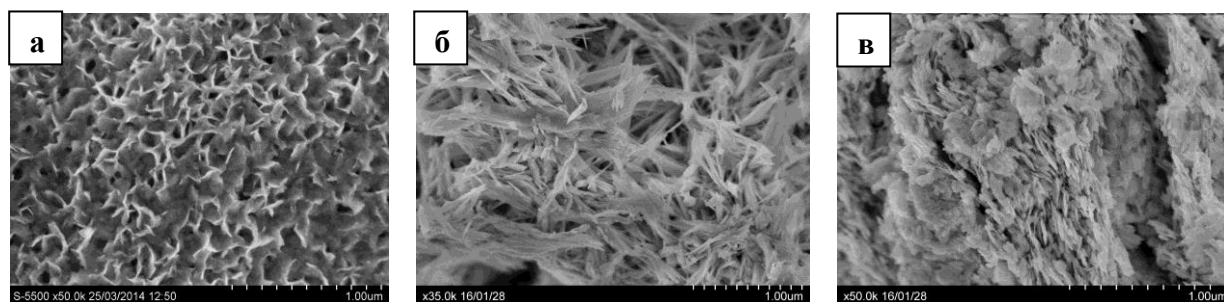


Рисунок 3.2 – РЭМ снимки поверхности циркономолибдатов NH₄-ZM, полученных при различных температурах

а – 100 °C; б – 150 °C; в – 180 °C

Как следует из представленных снимков, все полученные материалы являются пористыми, отличающиеся по морфологии с увеличением температуры синтеза за счет различной степени кристалличности материала. Так, для частиц циркономолибдата, полученного при температуре 100 °C, характерна губчатая

структура с порами округлой формы размером около 0,1 мкм вследствие неполной кристаллизации твердой фазы (рисунок 3.2 а). При повышении температуры синтеза до 150 °С и 180 °С наблюдается образование отдельных кристаллитов вытянутой и пластинчатой формы (рисунок 3.2 б, в), формирующих корпускулярный тип пористой структуры с порами различной геометрии, в том числе щелевидными (рисунок 3.2 в).

Данные РФА также свидетельствуют о повышении кристалличности продуктов синтеза при повышении температуры гидротермального синтеза. Следует также отметить, что, независимо от соотношения Mo/Zr в исходной реакционной смеси, продуктом реакции является соединение, соответствующее составу и структуре $Zr(MoO_4)_2 \cdot (NH_4)_2O \cdot H_2O$ [162].

Основные текстурные характеристики циркономолибдатов приведены в таблице 3.1, включая объём и удельную поверхность микропор. Проведенный анализ текстурных характеристик циркономолибдатов показал, что изотермы низкотемпературной адсорбции N_2 на всех образцах NH_4 -ZM относятся к IV типу в соответствии с классификацией ИЮПАК [150], для которого характерно наличие гистерезиса (H) в области капиллярной конденсации в мезопорах (при $P/P_0 > 0,35$). В качестве примера на рисунке 3.3 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцах NH_4 -ZM, синтезированных при различных температурах.

В зависимости от температуры синтеза и природы замещающего катиона (Na^+ или NH_4^+) изменяется тип петли гистерезиса, и соответственно, геометрия пор, в том числе их распределение по размерам. Так, петли гистерезисов для изотерм сорбции образцов, полученных при 100 и 150 °С, относятся к смешанному типу H2+H3, что характерно для одновременного присутствия колбообразных и щелевидных пор [163]. Для образцов, полученных при 180 °С, форма петли гистерезиса (H3) свидетельствует о преобладании щелевидных пор, которые, скорее всего, образованы за счет пространства между пластинчатыми кристаллитами. Полученные результаты согласуются с данными РЭМ,

указывающими на наличие щелевидных пор в продукте синтеза при 180 °С и пор другой геометрии в продуктах синтеза при более низкой температуре (рисунок 3.2).

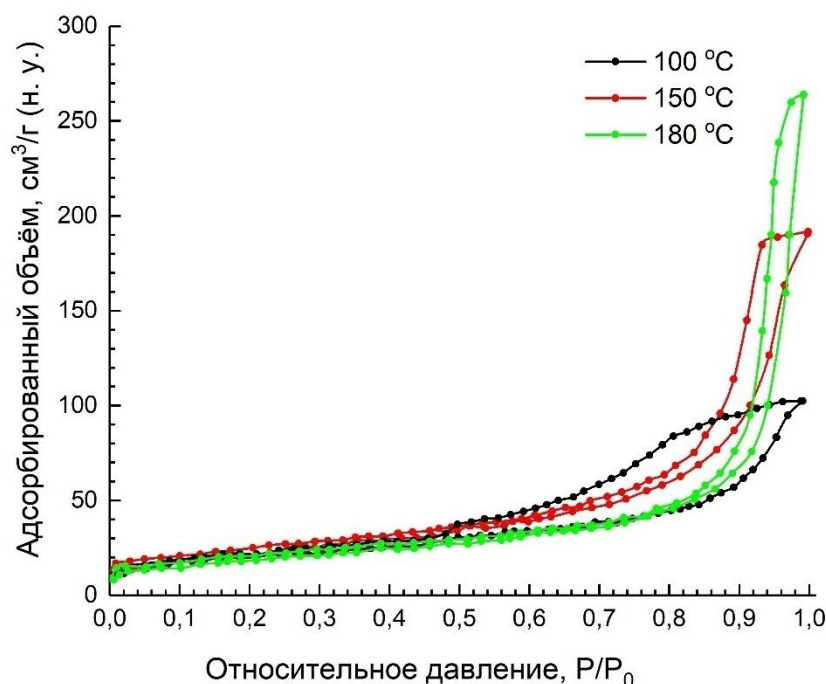


Рисунок 3.3 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для образцов $\text{NH}_4\text{-ZM}$, полученных при различных температурах: 100 °С ($\text{NH}_4\text{-ZM-100-3}$, H_2+H_3); 150 °С ($\text{NH}_4\text{-ZM-150-3}$, H_2+H_3); 180 °С ($\text{NH}_4\text{-ZM-180-3}$, H_3)

Анализ распределения пор по размеру (w) показал наличие мезопор диаметром около 20 Å, что проявляется в виде максимума на кривых распределения (PSD), рассчитанных как на основе адсорбционной, так и десорбционной ветви изотермы (рисунок 3.4). Незаконченность распределения пор на основе адсорбционной ветви изотермы при $w < 20$ Å наряду с данными анализа микропористости (таблица 3.1) свидетельствует о наличии микропор. Узкий пик на PSD кривой на основе десорбционной ветви изотермы с максимумом в области 36–40 Å, наблюдаемый для низкотемпературного образца, является артефактным, соответствующим спонтанному испарению из пор метастабильного жидкого адсорбата [164]. Для этого же образца распределение характеризуется различным положением максимумов на адсорбционной ($w =$

360–440 Å) и десорбционной ($w = 88–99$ Å) кривых, соответствующих диаметрам полости и горла колбообразных пор, соответственно.

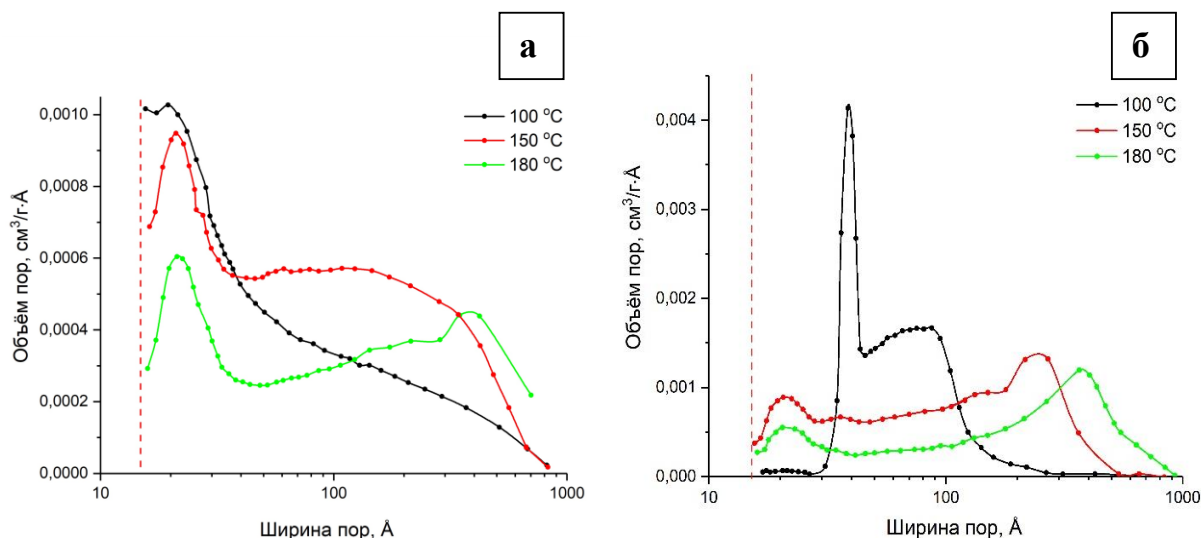


Рисунок 3.4 – Распределение пор по ширине, рассчитанное по ветвям адсорбции (а) и десорбции (б) азота, для образцов $\text{NH}_4\text{-ZM}$, полученных при различных температурах: 100 °C ($\text{NH}_4\text{-ZM-100-3}$); 150 °C ($\text{NH}_4\text{-ZM-150-3}$); 180 °C ($\text{NH}_4\text{-ZM-180-3}$) в координатах $dV/dw - \log(w)$

В ряду 100 °C – 150 °C – 180 °C увеличивается общий объём пор, а с уменьшением в реакционной смеси мольного отношения Mo/Zr общий объём пор снижается от 0,41 до 0,21 $\text{см}^3/\text{г}$ (таблица 3.1). При этом максимальное значение объёма микропор ($14,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$), удельной поверхности ($92 \text{ м}^2/\text{г}$) и поверхности микропор ($29 \text{ м}^2/\text{г}$) достигается при мольном отношении $\text{Mo/Zr} = 2$. Изменение мольного отношения Mo/Zr не влияет на тип пористой структуры материала. По данным, приведенным в таблице 3.1, вклад микропор в общий объём пор незначительный и не превышает 4% для образцов с максимальным общим объёмом пор, полученным при 180 °C ($\text{NH}_4\text{-ZM-180-2}$, $\text{NH}_4\text{-ZM-180-3}$).

Таким образом, среди изученных соединений максимальным объёмом пор $\sim 0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ и удельной поверхностью до $92 \text{ м}^2/\text{г}$ обладают слоистые циркономолибдаты, полученные при 180 °C и мольном отношении Mo/Zr равном

2 и 3. Поэтому для создания сорбционно-активных композиций в качестве прекурсора был выбран один из этих образцов.

3.1.1.2 Получение композиций слоистых циркономолибдатов со связующим SiO_2 и изучение их сорбционных свойств в отношении Nd^{3+}

Для получения гранулированной формы сорбента порошок высокодисперсного слоистого циркономолибдата был агломерирован с гелем SiO_2 в качестве связующего компонента [165] (образец 15 % SiO_2/NZM) (рисунок 3.5). Гибридная форма сорбента (образец 10 % $\text{Na}^+\text{-C-272}/\text{SiO}_2/\text{NZM}$) была получена путем нанесения на неорганическую композицию с SiO_2 фосфорорганического соединения – Na^+ -соли бис-(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновой кислоты, применяемой в жидкостной экстракции f-металлов в качестве одного из наиболее селективных реагентов для разделения смесей актиноиды/лантаноиды [166].

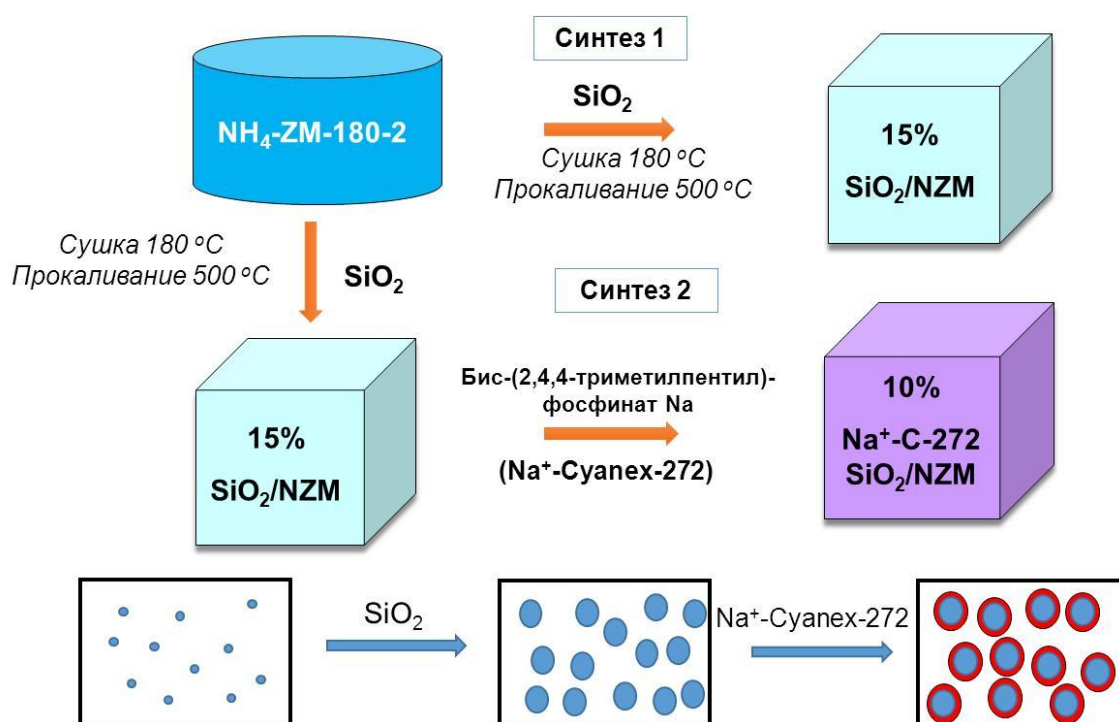


Рисунок 3.5 – Схема синтеза неорганического и гибридного сорбентов

Полученные образцы использовали в сорбционных экспериментах в отношении катионов Nd^{3+} . По экспериментальным данным построены изотермы сорбции, которые были аппроксимированы уравнением Ленгмюра (рисунок 3.6 а, б).

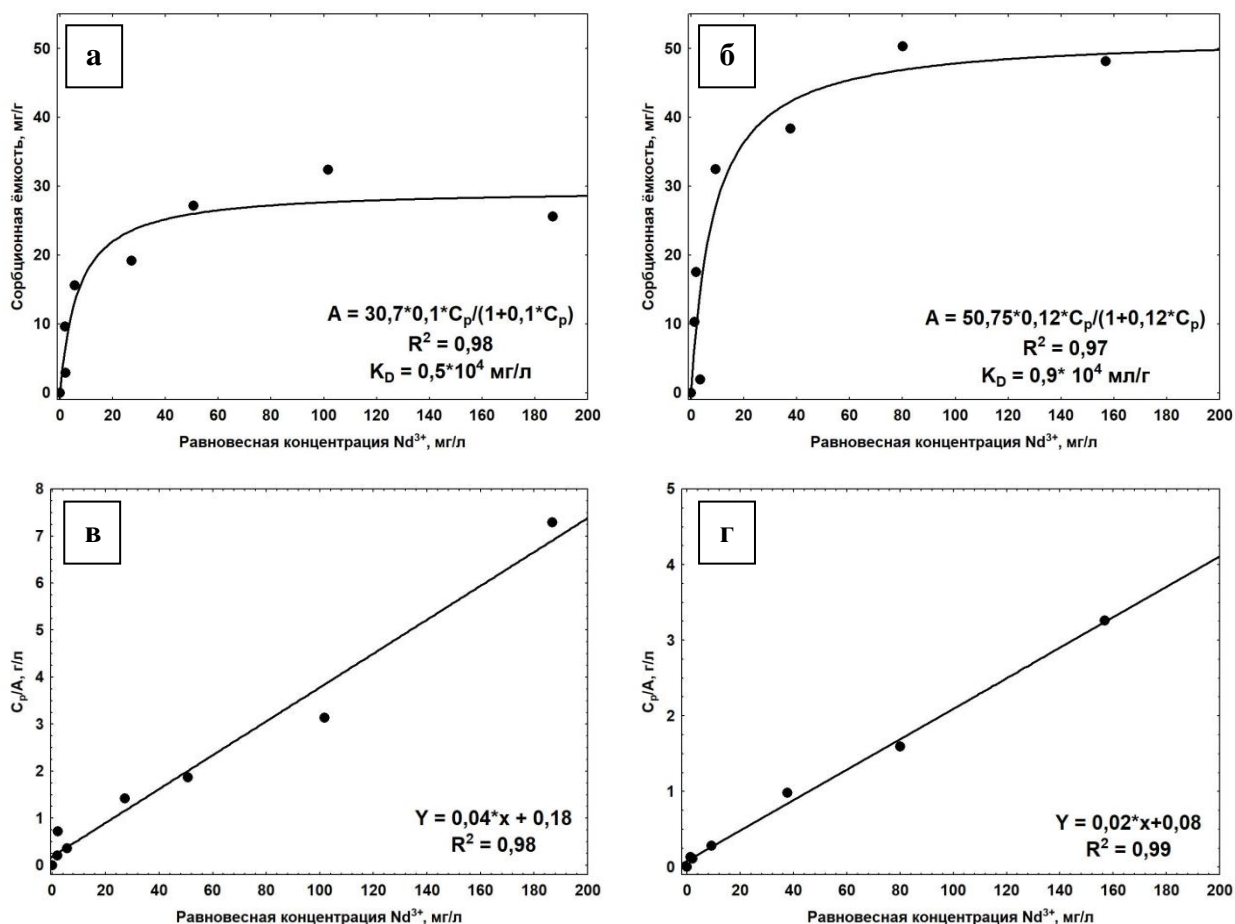


Рисунок 3.6 – Изотермы сорбции Nd^{3+} на композитных циркономолибдатных сорбентах в координатах уравнения Ленгмюра (а, б) и его линейризованной формы (в, г) (точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)

а, в – 15% SiO_2/NZM ($a_m = 30,7$ мг/г);

б, г – 10% $\text{Na}^+\text{-C-272}/\text{SiO}_2/\text{NZM}$ ($a_m = 50,7$ мг/г)

Из рисунка 3.6 (а, б) видно, что при малых концентрациях неодима (начальные участки изотерм) наблюдается резкий подъём кривых и величина адсорбции практически прямо пропорциональна концентрации неодима. С дальнейшим увеличением концентрации неодима в растворе кривые практически

выходят на насыщение, что характерно для монослойного закрепления катионов неодима на поверхности сорбента. Максимальное значение сорбционной ёмкости порядка 30 мг/г наблюдается для неорганической композиции 15% SiO₂/NZM и 50 мг/г – для гибридной композиции 10% Na⁺-C-272/SiO₂/NZM. Близкие значения сорбционной ёмкости гибридных сорбентов, содержащих Суанех-272, в отношении лантаноидов были получены в работе [167]. Функционализация поверхности приводит к замене первичных сорбционных центров исходного продукта на сорбционные центры другой природы, в частности – POONa [61].

Коэффициент распределения (K_D), наиболее часто употребляемая характеристика процесса сорбции, служит для количественной характеристики сорбционной способности сорбента, и устанавливает соотношение между равновесными концентрациями катиона в сорбенте и растворе [163]. Установлено, что обе композиции позволяют извлекать катионы Nd³⁺ из растворов азотнокислого неодима с коэффициентом распределения (K_D) порядка 10⁴ мл/г. Высокие значения коэффициентов корреляции (R^2) свидетельствуют о статистически значимом соответствии экспериментальных данных выбранной модели. Подтверждением этому является также положительная корреляция данных в координатах линеаризованной формы уравнения (рисунок 3.6 в, г).

3.1.1.3 Изучение возможности включения сорбированной формы Nd³⁺ в целевую фазу заданного структурного типа путем твердофазного превращения сорбента при нагревании

Как было показано ранее [7], Nd³⁺-форма слоистого циркономолибдата уже при 650 °C претерпевает превращение в минералоподобную фазу каркасного строения Nd₂Zr₃(MoO₄)₉ (триг. синг., пр. гр. R $\bar{3}$ c), способную включать широкий спектр элементов – РЗЭ (La, Nd, Sm, Pr, Gd, Eu, Y), переходные металлы (Fe, Cr, Ni, Mn) и Al (рисунок 3.7).

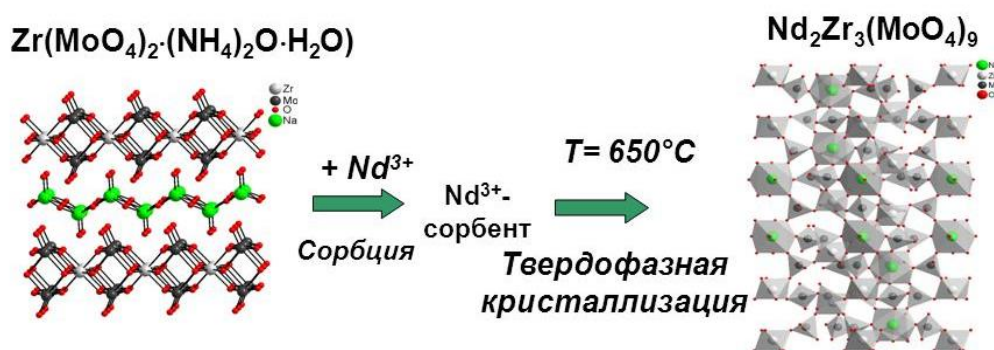


Рисунок 3.7 – Схема формирования фазы $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ путем фазового превращения Nd^{3+} -формы слоистого циркономолибдата

Выбор условий проведения твердофазной кристаллизации полученных композиций проводили на основании результатов синхронного термического анализа.

На рисунке 3.8 а приведены ТГ кривые для неорганической (1) и гибридной композиции (2). По данным термического анализа для неорганической композиции во всем изученном температурном интервале не наблюдалось значительного изменения массы. В интервале температур 80–500 °С наблюдается потеря массы ($\Delta m = -1,75\%$), связанная с увеличением интенсивности иона ($m/z = 18$), характерная для выделения структурной воды. Для гибридной композиции в температурном интервале 230–500 °С наблюдались несколько неразрешенных экзоэффектов ($T_{\text{макс}} = 290, 326$ и 405 °С), сопровождающихся снижением массы ($\Delta m = -9,52\%$). При этом в масс-спектре наблюдалось резкое увеличение интенсивности ионов $m/z = 18$ (H_2O) и 44 (CO_2), что указывает на протекание процесса окисления органической части – фосфорсодержащего компонента.

На рисунке 3.8 б приведены ДСК кривые для процесса термического превращения образцов 15% SiO_2 /NZM (1) и 10% Na^+ -C-272/ SiO_2 /NZM (2), полученные при скорости нагрева $\beta = 10$ °/мин.

Для неорганической композиции с сорбированными катионами неодима наблюдался ряд эффектов:

1. Экзоэффект ($T_{\text{макс}} = 595 \text{ }^{\circ}\text{C}$) без потери массы, который, скорее всего, соответствует твердофазному превращению полученной композиции.

2. Эндоэффект ($T_{\text{макс}} = 631 \text{ }^{\circ}\text{C}$), протекающий с потерей массы ($\Delta m = -0,36 \%$) и увеличением интенсивности иона $m/z = 28$ (N_2^+) в масс-спектре. Данный процесс можно отнести к разложению остаточных нитратов с образованием азота.

На ДСК кривой для гибридного образца с сорбированными катионами неодима можно выделить несколько областей, соответствующих окислительному превращению:

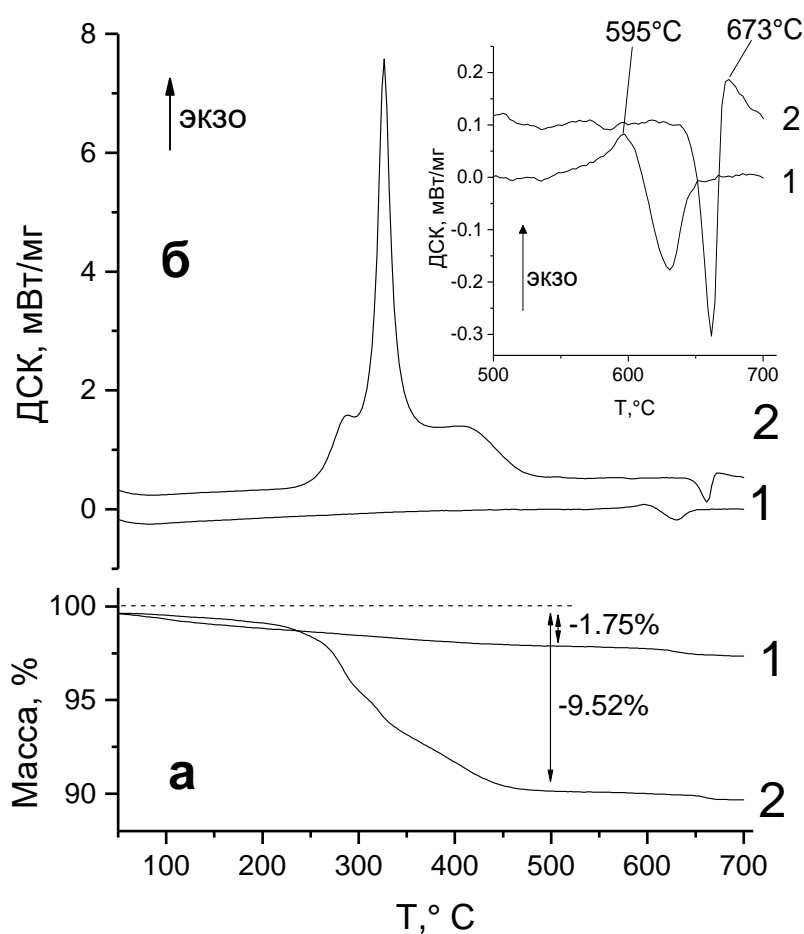


Рисунок 3.8 – ТГ (а) и ДСК (б) кривые для процесса термического превращения полученных образцов. На вставке увеличенный фрагмент ДСК кривых в области 500–700 °С. Скорость подъёма температуры $\beta = 10 \text{ }^{\circ}/\text{мин}$
 1 – $\text{Nd}/15\% \text{SiO}_2/\text{NZM}$, 2 – $\text{Nd}/10\% \text{Na}^+\text{-C-272}/\text{SiO}_2/\text{NZM}$

1. Эндоэффект ($T_{1, \text{макс}} = 662 \text{ }^\circ\text{C}$), протекающий с потерей массы ($\Delta m = -0,24 \%$) и увеличением интенсивности иона $m/z = 28$. Данный процесс можно отнести к разложению остаточных нитратов.

2. Неразрешенный с пиком разложения нитратов слабый экзоэффект ($T_{2, \text{макс}} = 673 \text{ }^\circ\text{C}$) протекающий без изменения массы. Можно отнести к твердофазному превращению.

Поскольку положение пика на кривых ДСК зависит от скорости нагрева, процесс разложения был проведен при скоростях нагревания 1, 3 и 10 $^\circ/\text{мин}$. Снижение β приводило к смещению максимума пика кристаллизации в сторону низких температур. Энергия активации процесса, рассчитанная из этих данных, составила $E_a = 690 \pm 32 \text{ кДж/моль}$ (рисунок 3.9).

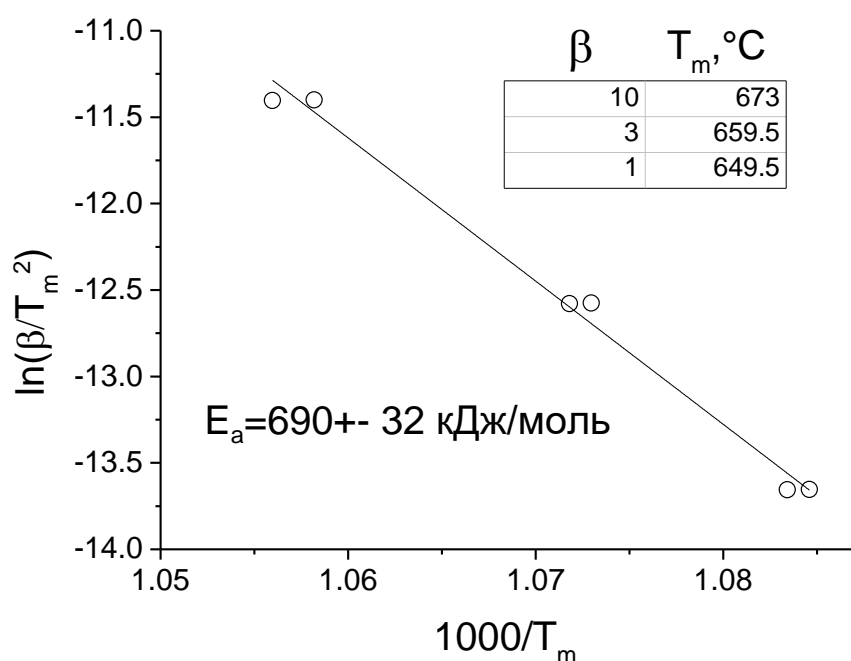


Рисунок 3.9 – Зависимость величины $\ln(\beta/T_m^2)$ от обратной температуры максимума пика кристаллизации T_m для образца 10 % $\text{Na}^+\text{-C-272/SiO}_2/\text{NZM}$.

Определение энергии активации процесса в соответствии с ASTM E698 при скоростях подъёма температуры $\beta = 1, 3$ и $10 \text{ }^\circ/\text{мин}$, T_m – температура максимума пика кристаллизации

На основе данных ДСК и данных более ранней работы [7] для проведения кристаллизации была выбрана температура 650 °С.

Для изучения возможности включения сорбированных форм Nd^{3+} в прогнозируемую целевую фазу, полученные неорганическая и гибридная композиции, насыщенные катионами Nd^{3+} , были исследованы методом РФА. Установлено, что продукты синтеза в качестве основной фазы, включающей неодим, содержат прогнозируемую фазу каркасного цикономолибдата неодима $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, идентичную по структурным параметрам фазе, описанной ранее [7]. В таблице 3.2. приведен фазовый состав продуктов твердофазной кристаллизации двух композиций с сорбированным Nd^{3+} в количестве, близком к ёмкости насыщения.

Таблица 3.2 – Фазовый состав (% мас.) продуктов твердофазной кристаллизации прекурсоров на основе неорганической и гибридной композиций

| Тип фазы | Nd/10% Na^+ -C-272/ SiO_2 /NZM* | Nd/15% SiO_2 /NZM |
|--|---|----------------------------|
| $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ | 35,4 | 40,2 |
| ZrO_2 | 24,3 | 24,5 |
| $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ | 28,3 | 35,3 |
| $\text{Nd}_{0,67}\text{MoO}_4$ | 4,0 | — |
| $\text{M}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ | 8,0 | — |

*без учёта стеклофазы, неидентифицированных примесей и возможных замещений Zr/Nd и Mo/P/Si

Наряду с целевой фазой ($\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$) в системе кристаллизуются другие цирконийсодержащие фазы: ZrO_2 и $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, которые тоже могут содержать неодим. В качестве минорных фаз в системах, содержащих фосфорорганический компонент, формируются фаза молибдата неодима $\text{Nd}_{0,67}\text{MoO}_4$ (структурный аналог минерала шеелит) и фаза структурного типа NASICON – $\text{M}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, способная включать кремний и фосфор.

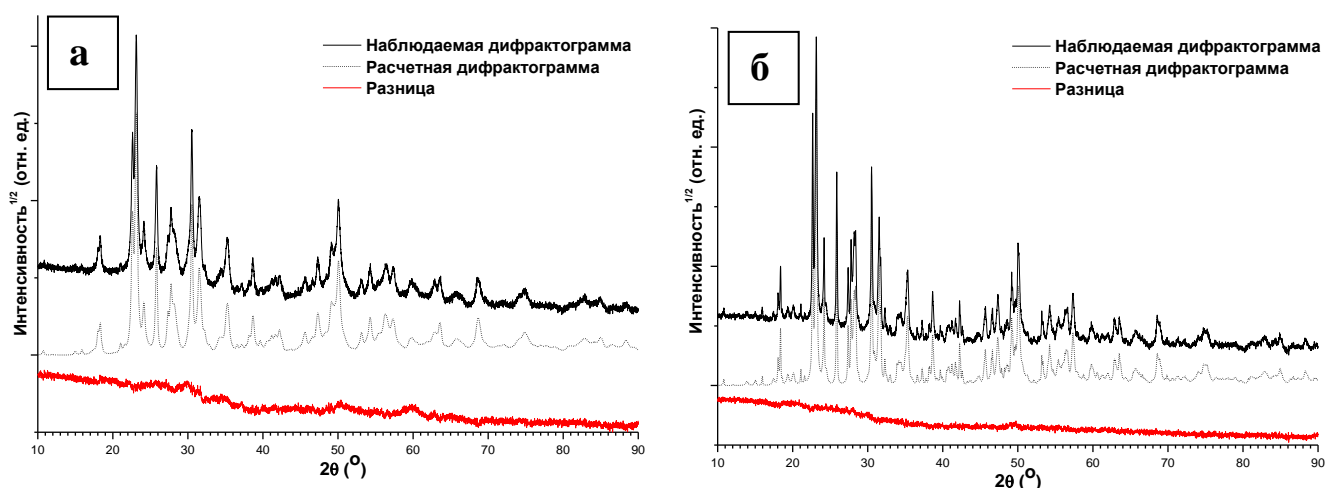


Рисунок 3.10 – Наблюдаемая дифрактограмма в сравнении с расчетной для циркономолибдатной керамики, полученной в результате фазового превращения композиции при 650 °С.

а – Nd/15%SiO₂/NZM; б – Nd/10% Na⁺-C-272/SiO₂/NZM

На рисунке 3.10 приведены наблюдаемые дифрактограммы в сравнении с расчетными для продукта фазового превращения при 650 °С неорганической композиции (а) и гибридной композиции (б), содержащих Nd³⁺. Можно видеть, что для обеих композиций содержание аморфной фазы незначительно.

Таким образом, для изучения влияния состава композиций на состав продуктов высокотемпературного фазового превращения Nd³⁺-форм получены неорганическая и гибридная композиции различного состава на основе слоистых циркономолибдатов с добавками SiO₂ и фосфорсодержащего компонента бис-(2,4,4-триметилпентил)-фосфината натрия, обладающие повышенной сорбционной способностью в отношении катионов Nd³⁺ до 10⁴ мл/г. Показано, что при 650 °С обе композиции с сорбированными катионами Nd³⁺ претерпевают твердофазную кристаллизацию с образованием полифазной системы, в которой содержание целевой фазы Nd₂Zr₃(MoO₄)₉ (структурный аналог минерала коснарит) составляет около 30%.

3.1.2 Микросферические циркономолибдатные сорбенты типа «ядро/оболочка» на основе композиций циркономолибдатов и ценосфер

3.1.2.1 Получение микросферического композитного сорбента с активным компонентом на основе мезопористых циркономолибдатов и изучение его сорбционных свойств в отношении Nd^{3+}

Для получения микросферического носителя использовали узкую фракцию ценосфер (образец 4, таблица 2.1), которую обработали травильным раствором согласно методике [137]. В результате были получены полые глобулы с пористой стенкой с размером пор 1–10 мкм. Дизайн микросферического полого носителя, получаемого в результате кислотного травления ценосфер, за счет наличия сквозных макропор в стенке позволяет проводить модификацию как его внешней, так и внутренней поверхности.

Создание сорбционно-активного покрытия может осуществляться в процессе синтеза циркономолибдата в присутствии микросферического носителя в реакционной среде. Составы реакционных сред и условия синтеза слоистых циркономолибдатов, предложенные выше, оказались неприемлемыми для активации поверхности носителя в виду быстрого осаждения осадка молибдата циркония в межсферном объеме. В дальнейшем были использованы условия синтеза и состав реакционной смеси (рисунок 3.11), направленные на формирование мезопористых циркономолибдатов $\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3$ [168].

Для замедления процесса осадкообразования в реакционную среду был добавлен гидрокарбонат аммония (NH_4HCO_3), образующий комплексное соединение с катионами циркония [168], что позволило провести осаждение целевого продукта во внутреннем объеме ценосфер.

Синтез мезопористого циркономолибдата осуществляли в процессе гидротермальной обработки суспензии мольного состава 1,0 ZrO_2 /1,5 MoO_3 /0,22 СТАВ/7,08 NH_4HCO_3 при отношении жидкое (ж) / твёрдое (т) = 6:1 (по объёму), полученной путём добавления микросфер к реакционной смеси (согласно схеме,

показанной на рисунке 3.11). Реакцию проводили в автоклаве «BELUGA» (Premex AG, Швейцария) (рисунок 2.2 а) в течение 72 ч при температуре 150 °С, аутогенном давлении и при постоянном перемешивании со скоростью 70 об/мин.

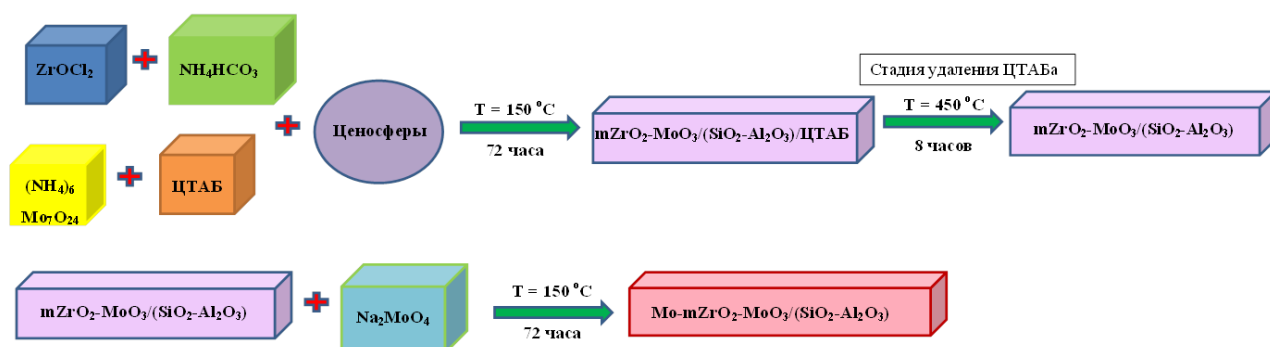


Рисунок 3.11 – Схема синтеза мезопористого сорбента на основе композиций мезопористого циркономолибдата и ценосфер

Был выделен целевой продукт – мезосферический продукт $mZrO_2-MoO_3/(SiO_2-Al_2O_3)$. В качестве побочного продукта так же был получен дисперсный продукт – $mZrO_2-MoO_3$.

Мезосферический продукт $mZrO_2-MoO_3/(SiO_2-Al_2O_3)$ был подвергнут дальнейшему взаимодействию в гидротермальных условиях с раствором Na_2MoO_4 , подкисленного 3 М HCl до pH 1,5, при температуре 150 °С в течение 72 ч (рисунок 3.11) (образец $Mo-mZrO_2-MoO_3/(SiO_2-Al_2O_3)$).

По данным РЭМ-ЭДС мезосферического продукта синтеза циркономолибдат присутствует на внутренней и внешней поверхности носителя в виде пленки и отдельных агломератов, локализованных в открытых порах (рисунок 3.12, 3.13).

Для состава циркономолибдатного компонента композиции характерным является низкое мольное отношение Mo/Zr , не превышающее значения 0,4, что почти на порядок ниже отношения Mo/Zr в исходной реакционной смеси ($Mo/Zr = 3$) (таблица 3.3). Низкое отношение Mo/Zr предположительно связано с возможным образованием в качестве дополнительной тонкодисперсной фазы ZrO_2 , наблюдаемой в работе [168].

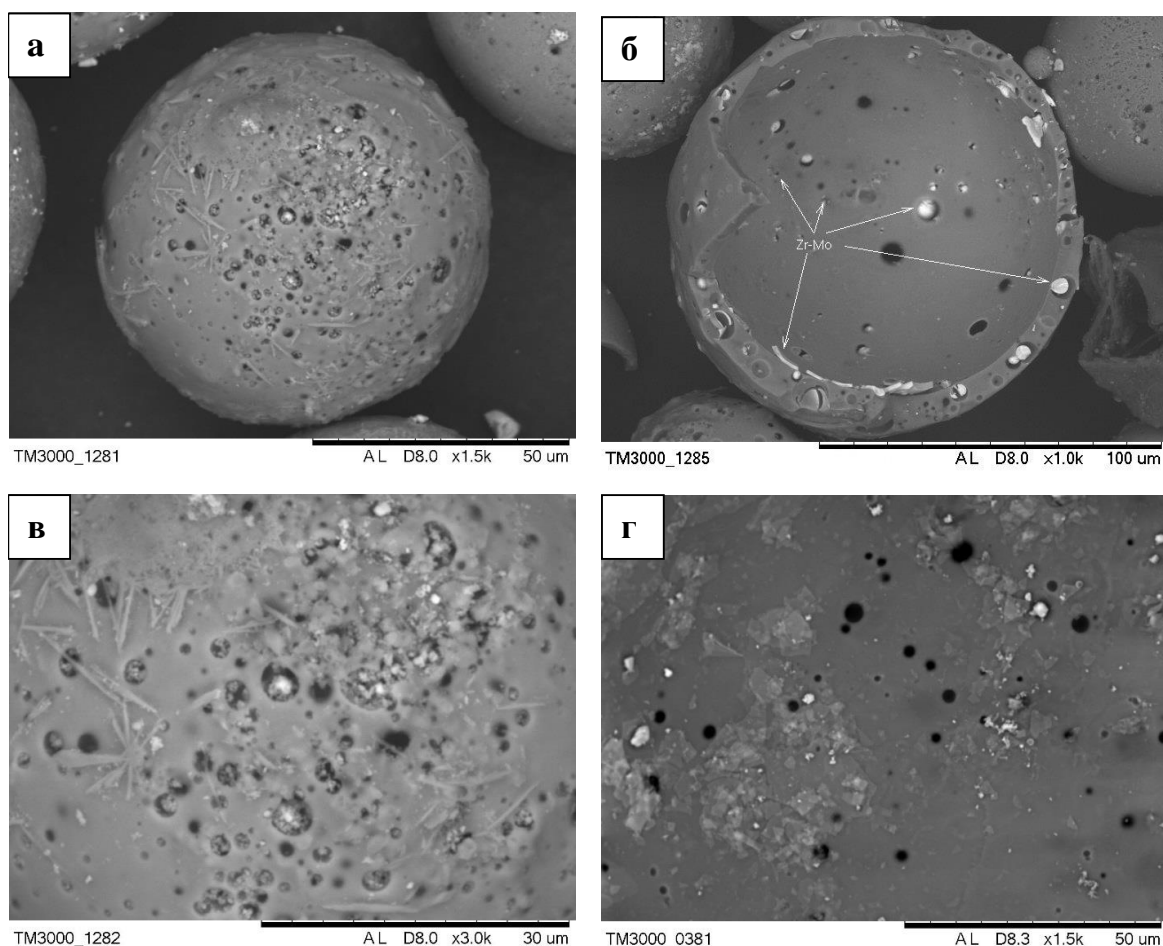


Рисунок 3.12 – РЭМ снимки микросферической композиции и отдельных её фрагментов: а – глобула композиции; б – вид внутри; в – заполнение открытых пор; г – пленка на внутренней поверхности

По данным метода низкотемпературной адсорбции азота нанесённый циркономолибдат представляет собой мезопористый материал с удельной поверхностью около $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером пор в интервале $10\text{--}40 \text{ \AA}$ с $D_{\text{max}} \sim 15 \text{ \AA}$ (рисунок 3.14, таблица 3.3). Величина удельной поверхности композиции $m\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ составила $15 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует степени нанесения циркономолибдата около 8 %.

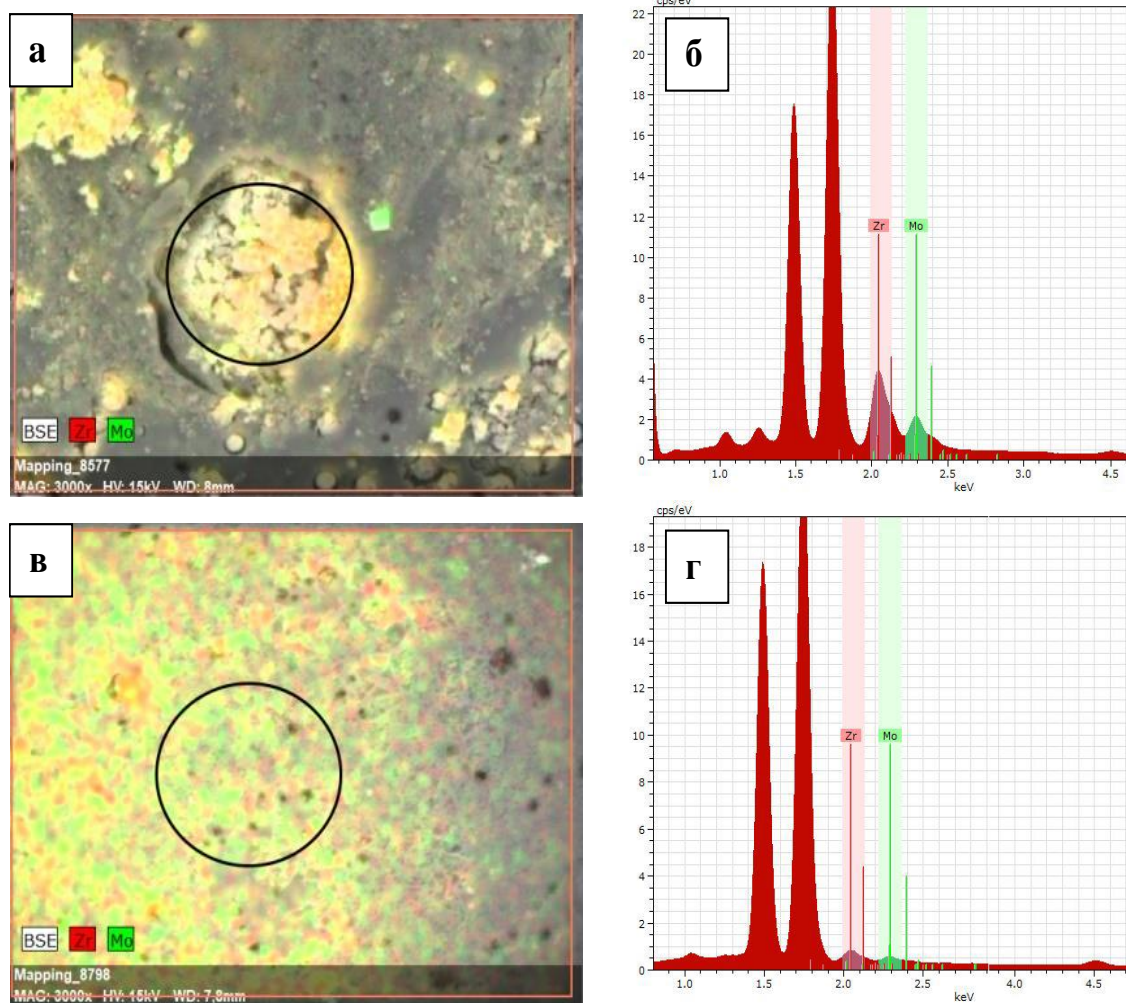


Рисунок 3.13 – Карты распределения (а, в) и профили концентраций (б, г) Zr и Mo по данным РЭМ-ЭДС для образца $m\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ а, б – внешняя поверхность; в, г – внутренняя поверхность

Таблица 3.3 – Текстурные и сорбционные характеристики в отношении катионов Nd^{3+} дисперсного циркономолибдата и микросферических композиций

| № | Образец | $(\text{Mo}/\text{Zr})_{\text{мол}}$ | $S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$ | $a_{\text{м}}, \text{мг}/\text{г}$ | $K_{\text{D}}, \text{мл}/\text{г}$ | Е, % |
|---|--|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------|
| 1 | $m\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3$ | 0,4 | 200 | 10 | $0,7 \cdot 10^4$ | 89 |
| 2 | 8% $m\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ | 0,4 | 15 | 6/75* | $0,2 \cdot 10^4$ | 67 |
| 3 | 10% $\text{Mo-mZrO}_2\text{-MoO}_3/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ | 4–30 | 13 | 12/120* | $0,3 \cdot 10^4$ | 85 |

* расчет на 1 г активного компонента

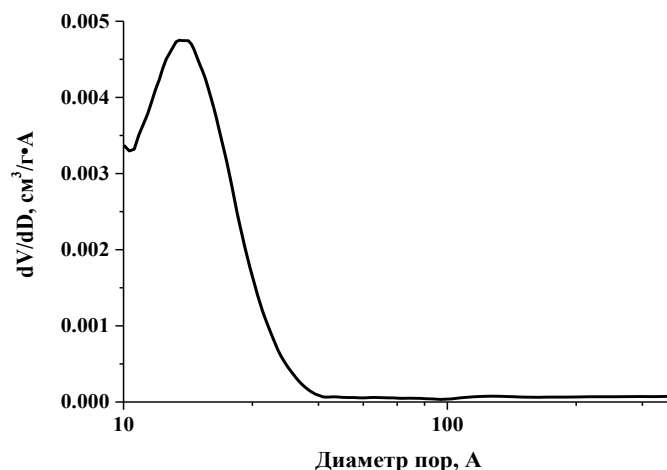


Рисунок 3.14 – Распределение пор по размерам для дисперсного циркономолибдата $m\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3$

Дополнительная гидротермальная обработка микросферической композиции $m\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ в растворе молибдата натрия позволила повысить отношение Mo/Zr в продукте на порядок и выше (таблица 3.3).

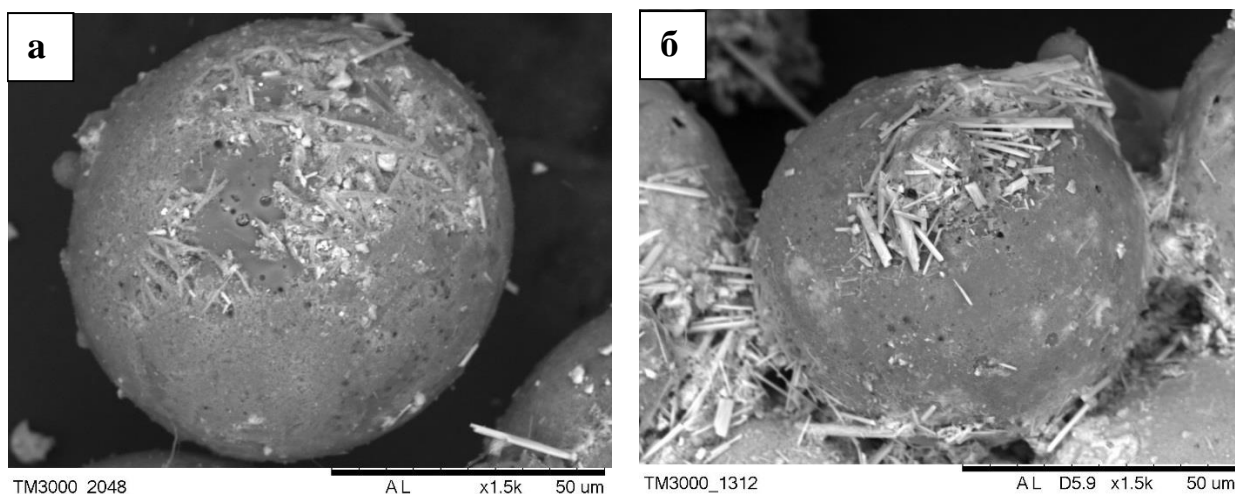


Рисунок 3.15 – РЭМ снимки композиции $\text{Mo-}m\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$

Как видно на РЭМ снимках, представленных на рисунках 3.15 и 3.16, на поверхности микросфер и в межсферном пространстве присутствуют палочковидные образования на основе кристаллической фазы, неидентифицируемой методом РФА, которая по данным РЭМ-ЭДС характеризуется повышенным содержанием молибдена ($\text{Mo/Zr} > 30$) (таблица 3.3,

рисунок 3.16 а, б) и, скорее всего, является разновидностью микропористого гексагонального молибдата, образующегося в кислой среде из молибдата натрия (фаза $h\text{-Mo}_x\text{O}_y$) [169]. Основная часть поверхности глобул покрыта плёнкой молибдата циркония с $\text{Mo}/\text{Zr} \sim 4\text{--}8$, в которой Zr и Mo распределены неравномерно (таблица 3.3, рисунок 3.16 в, г).

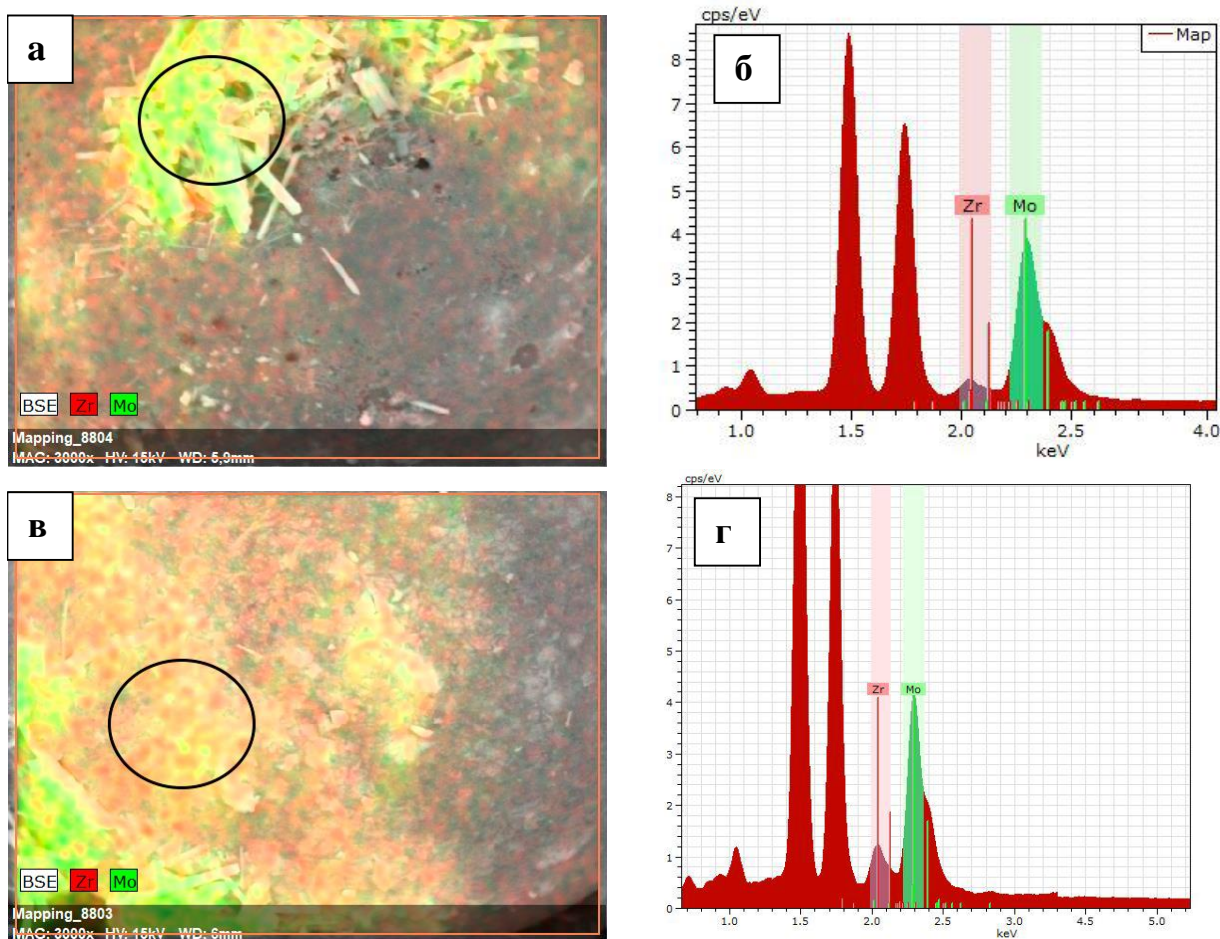


Рисунок 3.16 – Карты распределения (а, в) и профили концентраций (б, г) Zr и Mo по данным РЭМ-ЭДС для образца $\text{Mo-mZrO}_2\text{-MoO}_3/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$
а, б – палочковидная фаза; в, г – пленка на внешней поверхности

Параметры сорбции индивидуального мезопористого циркономолибдата ($\text{mZrO}_2\text{-MoO}_3$), его композиций с ценосферами ($\text{mZrO}_2\text{-MoO}_3/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$) и $\text{Mo-mZrO}_2\text{-MoO}_3/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$, определённые из изотерм сорбции катионов Nd^{3+} , приведены в таблице 3.3. На рисунке 3.17 представлены изотермы сорбции Nd^{3+} и их линеаризованные формы для микросферических композиций.

Из данных, приведенных в таблице 3.3, видно, что индивидуальный циркономолибдат характеризуется относительно невысокой сорбционной ёмкостью в отношении Nd^{3+} (около 10 мг/г Nd^{3+}), что может быть связано с низким вхождением в структуру $m\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3$ атомов молибдена, являющихся источником кислых сорбционно-активных $-\text{OH}$ групп, и/или низкой доступностью сорбционных центров в объёмном материале. Тонкослойное распределение активного компонента при степени нанесения около 8 % способствует повышению его удельной ёмкости в несколько раз (таблица 3.3).

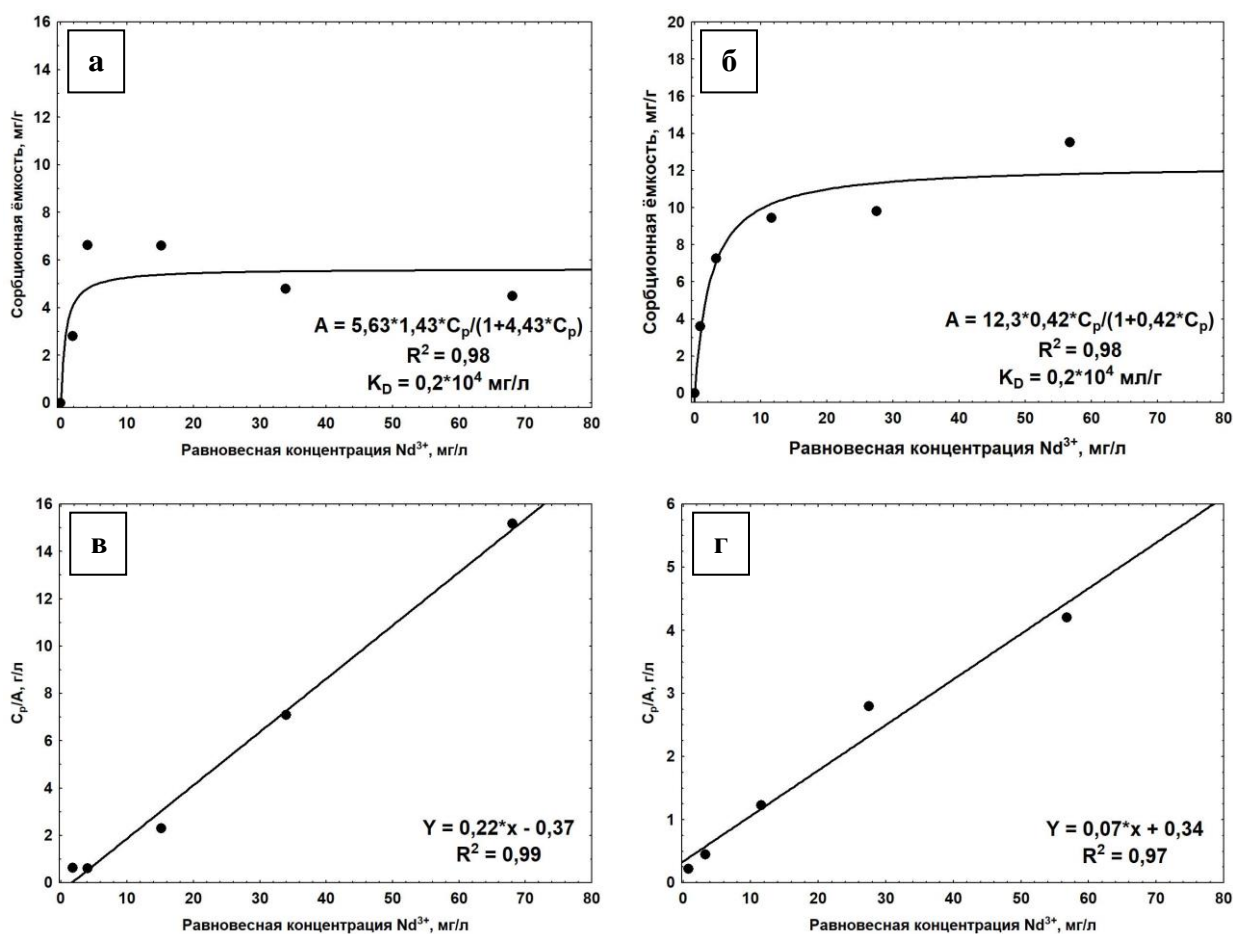


Рисунок 3.17 – Изотермы сорбции Nd^{3+} на композитных сорбентах в координатах уравнения Ленгмюра (а, б) и их линеаризованные формы (в, г)

(точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)

а, в – $m\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ ($a_m = 5,6$ мг/г);

б, г – $\text{Mo-}m\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ ($a_m = 12,3$ мг/г)

Увеличение соотношения Mo/Zr путём взаимодействия композиции с Na_2MoO_4 привело к ожидаемому повышению ёмкости композиции (таблица 3.3). Предположительно, увеличение числа сорбционных центров происходит как за счет дополнительного связывания молибдатных групп на поверхности мезопористого циркономолибдата, так и за счёт формирования фазы $h\text{-Mo}_x\text{O}_y$, способной к ионному обмену [169].

Таким образом, методом двухстадийного гидротермального синтеза был получен микросферический композитный сорбент с активным компонентом на основе мезопористого циркономолибдата, проявляющий повышенные сорбционные свойства в отношении катионов Nd^{3+} . Индивидуальный циркономолибдат и обе композиции характеризуются коэффициентами распределения до 10^4 мл/г, в то время как среди композиций эффективность сорбции выше в случае образца с повышенным содержанием молибдена.

3.1.2.2 Получение микросферического композитного сорбента с активным компонентом на основе кристаллического циркономолибдата $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ и изучение его сорбционных свойств в отношении Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+}

В качестве прекурсора микросферической подложки использовали узкую фракцию ценосфер (образец №2, таблица 2.1).

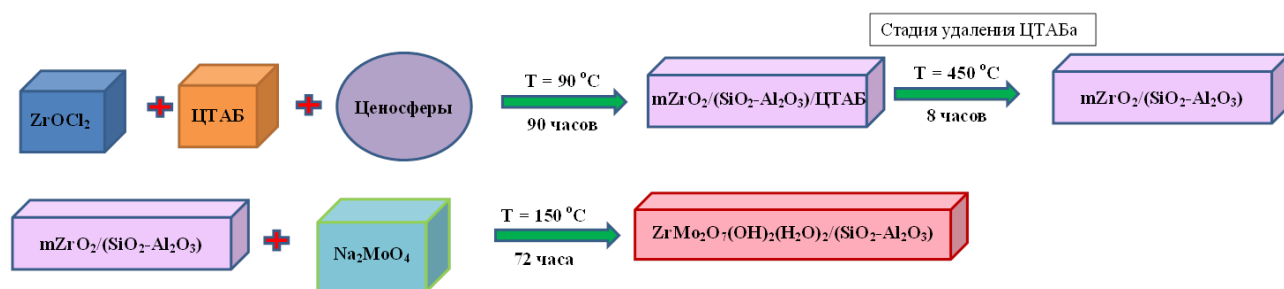


Рисунок 3.18 – Схема синтеза микросферического сорбента на основе композиции кристаллического циркономолибдата и ценосфер

Для получения макропористого носителя ценосферы были обработаны травильным раствором согласно методике [137]. В результате получены полые глобулы с пористой стенкой с размером пор 1–10 мкм.

Синтез кристаллического циркономолибдата проводили в две стадии в процессе гидротермальной обработки суспензии мольного состава $1,0\text{ZrO}_2/0,5\text{СТАВ} / 2,5\text{Na}_2\text{O}$ при отношении жидкое (ж) / твердое (т) = 31/1 (по объёму), полученной путём добавления ценосфер к реакционной смеси (согласно схеме, показанной на рисунке 3.18). Синтез проводили в автоклаве «BELUGA» (Premex AG, Швейцария) (рисунок 2.2 а) в течение 90 ч при температуре 90 °С и аутогенном давлении, при постоянном перемешивании со скоростью 100 об/мин. Затем полученную композицию $m\text{ZrO}_2/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ подвергли гидротермальной обработке в среде $1\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ (pH = 1,5) при 150 °С в течение 72 ч.

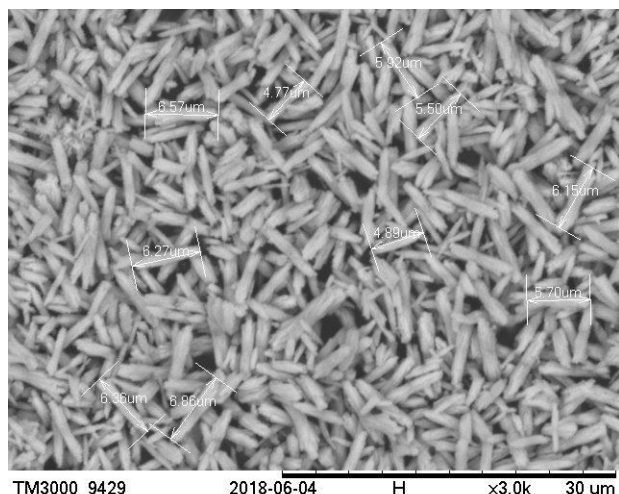


Рисунок 3.19 – РЭМ снимок кристаллического молибдата циркония $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

На рисунке 3.19 представлена микрофотография кристаллического молибдата циркония $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, полученного по методике [170]. На снимке приведены удлиненные кристаллиты размером 5–6 мкм.

На рисунке 3.20 а, б представлены РЭМ снимки микросферической композиции с кристаллическим циркономолибдатом и покрытие, сформированное на поверхности носителя – рисунок 3.20 б, в.

Представленные данные в совокупности с результатами РФА и РЭМ-ЭДС (рисунок 3.20 б, в, г) свидетельствуют о формировании на поверхности носителя наноструктурированной фазы тетрагонального молибдата циркония $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($a = 11,446$ (1) Å; $c = 12,490$ (2) Å) [170], состоящего из удлиненных кристаллитов толщиной 20–100 нм и длиной 100–800 нм.

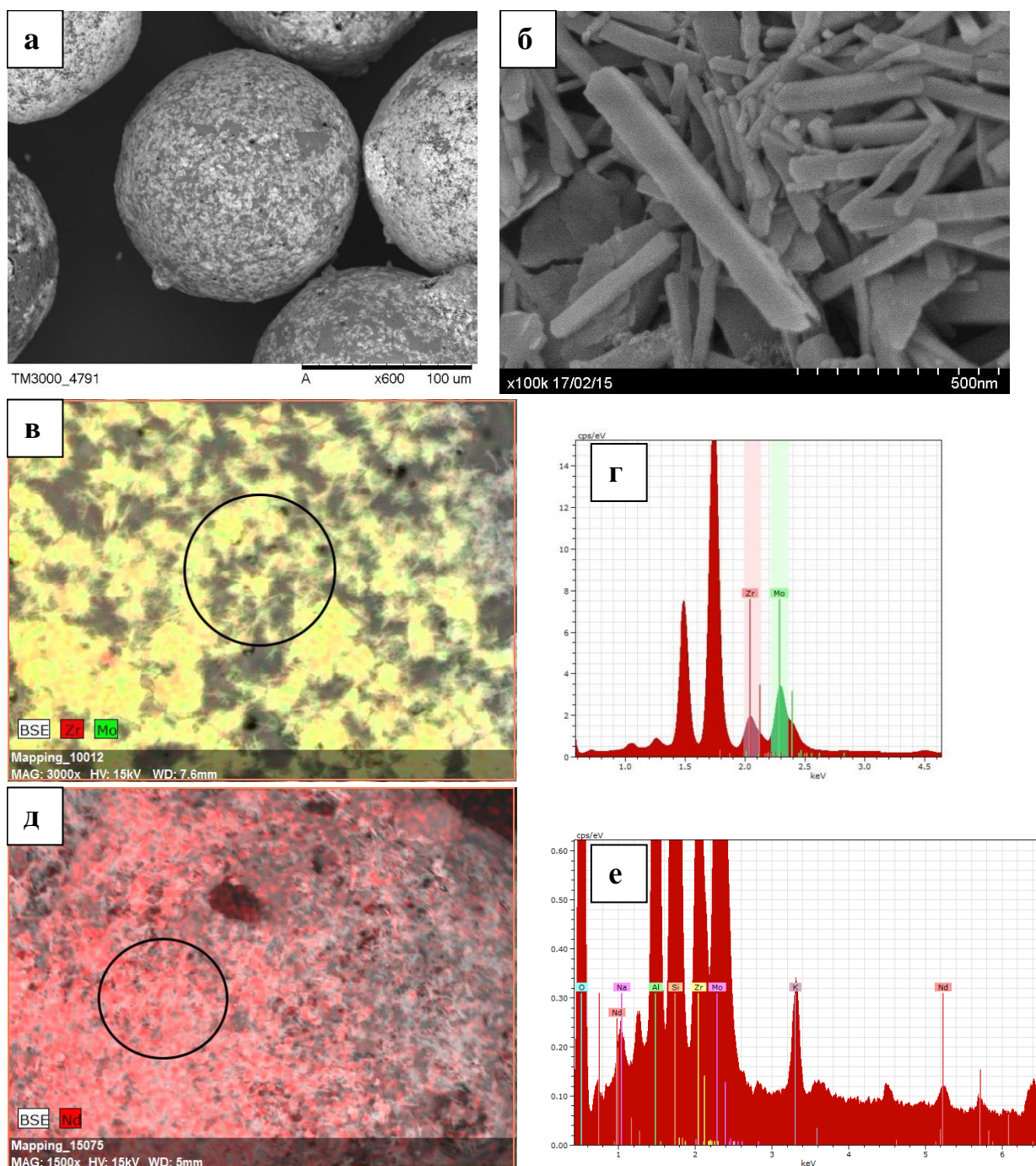
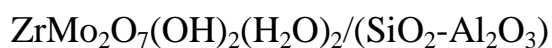


Рисунок 3.20 – РЭМ снимки микросферической композиции



а – РЭМ снимки микросферической композиции $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2/(SiO_2-Al_2O_3)$; б – фаза $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ на поверхности носителя; в – карта распределения; г – РЭМ-ЭДС участка поверхности композиции; д – карта распределения Nd^{3+} (красный цвет); е – РЭМ-ЭДС выбранной области поверхности $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2/(SiO_2-Al_2O_3)$

Удельная площадь поверхности микросферической композиции составила $15,3 \text{ м}^2/\text{г}$, что более чем на порядок выше аналогичной величины для микросферического носителя ($S^{\text{БЭГ}} = 0,7 \text{ м}^2/\text{г}$). Учитывая, что фаза $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ не обладает микропористой и/или канальной структурой [170], повышенная удельная площадь поверхности композиции, скорее всего, обусловлена наличием в поверхностном слое наноразмерных межкристаллитных пор.

Изучение сорбционных свойств чистого циркономолибдата $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ и микросферической композиции, содержащей данную фазу, в отношении катионов Nd^{3+} , Sr^{2+} и Cs^+ показало, что оба материала сорбируют эти катионы с повышенным сродством к Nd^{3+} и незначительной ёмкостью в отношении Cs^+ (рисунок 3.21).

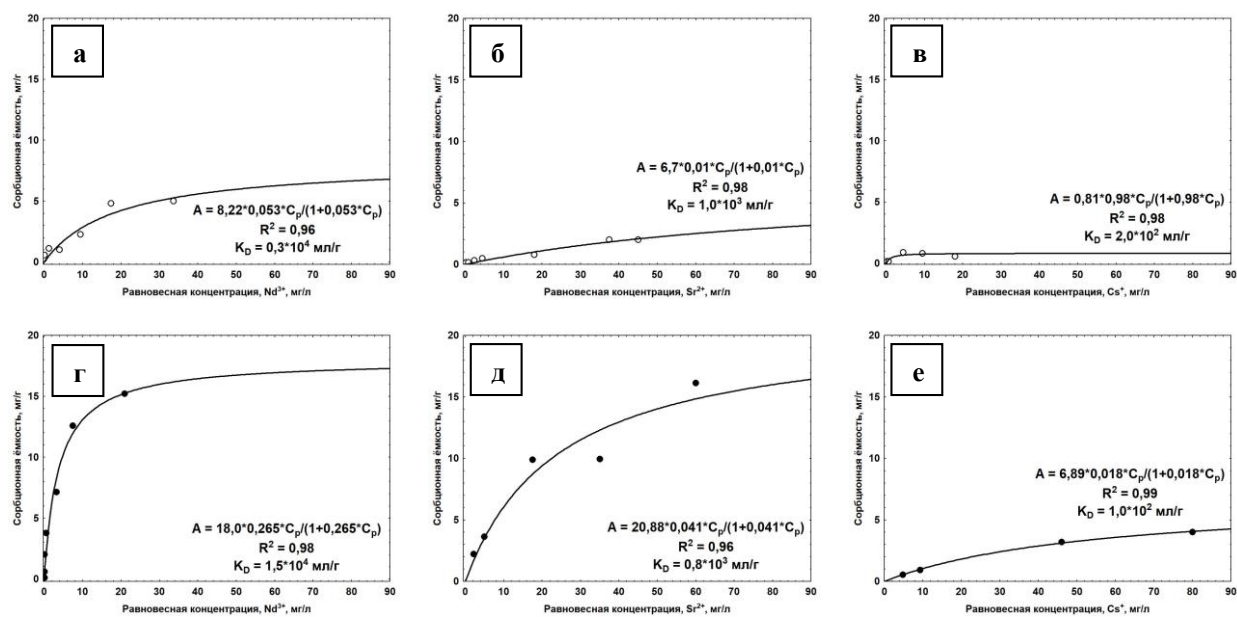
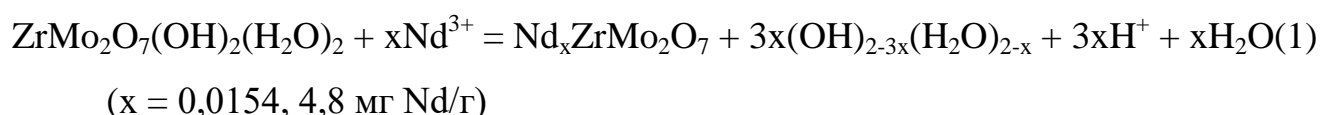


Рисунок 3.21 – Изотермы сорбции Nd^{3+} , Sr^{2+} и Cs^+ для чистой фазы $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (белые точки), композиции $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ (черные точки)
а, б, в – чистая фаза $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$;
г, д, е – композиция $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$

Экспериментально полученные значения величины сорбции удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра с K_D , снижающимся в ряду $Nd^{3+} > Sr^{2+} > Cs^+$ (рисунок 3.21).

Можно предположить, что сорбция катионов на $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ протекает за счет замещения атомов водорода в $-OH$ группах с одновременным вытеснением из структуры слабо связанных молекул воды согласно уравнению (1):



При этом возможность размещения катионов в позициях решетки, занятых молекулами воды, определяется размерными эффектами, в частности, межатомными расстояниями между молекулами воды и ближайшими атомами кислорода, равными 2,679–2,808 Å. Расчётные длины связей Nd-O, Sr-O, Cs-O составляют 2,2506, 2,5801, 2,8626 Å, соответственно. Следовательно, этому критерию удовлетворяют только катионы Nd^{3+} и Sr^{2+} , в то время как катион Cs^+ в виду большего размера не способен встраиваться в кристаллическую решетку.

На рисунке 3.20 д, е представлена карта распределения и РЭМ-ЭДС поверхности после сорбции неодима, из которой видно наличие неодима на поверхности образца после сорбции. Дополнительное свидетельство сорбции Nd^{3+} в соответствии с предполагаемым механизмом получено из данных термического анализа индивидуальной фазы $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ до и после сорбции Nd^{3+} .

На рисунке 3.22 а представлены ТГ кривые и масс-спектральная интенсивность иона H_2O^+ для композиции $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2/(SiO_2-Al_2O_3)$ до и после сорбции Nd^{3+} . Видно, что на ТГ-кривых наблюдается два пика выделения воды – пик 75–200 °С, соответствующий протеканию реакции разложения молибдата циркония (уравнение (2)), и пик при 200–400 °С, обусловленный дегидроксилированием стекла подложки.

Как и ожидалось, сорбция Nd^{3+} привела к снижению убыли количества воды при 75–200 °С (уравнение (2)) с $\Delta m = 0,66\%$ до $\Delta m = 0,49\%$, что указывает на различное содержание воды в композиции до и после сорбции Nd^{3+} .

Хотя убыль H_2O более заметна в случае $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$, количественный анализ сорбционных явлений затруднен из-за возможного влияния подложки.

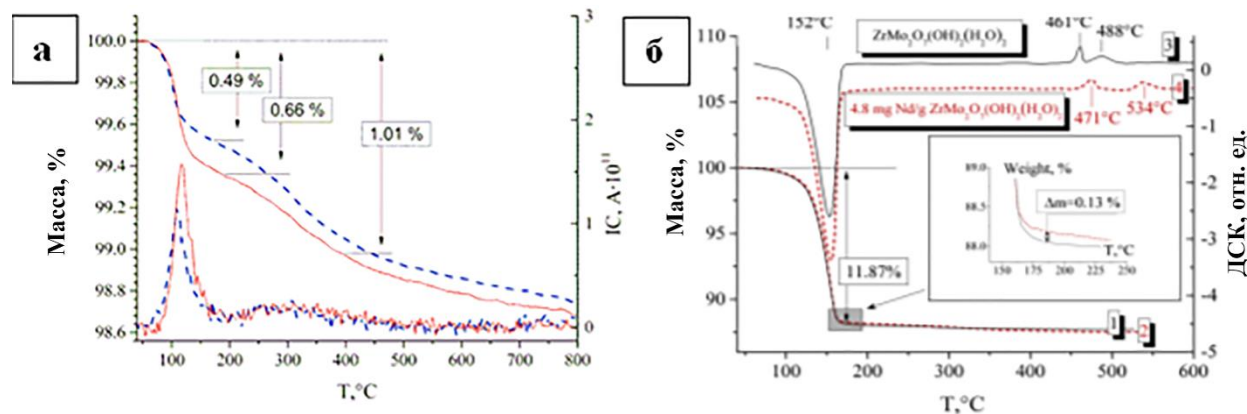


Рисунок 3.22 – ТГ кривые и масс-спектральная интенсивность иона H_2O^+ для исходной композиции $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ (сплошная линия) и композиции $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2/(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)$ после сорбции Nd^{3+} (пунктирная линия, 18 мг $\text{Nd}/\text{г}$) (а) ТГ (1, 2), ДСК (3, 4) кривые для $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (сплошная линия) и $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ после сорбции Nd^{3+} (пунктирная линия) (б)

На рисунке 3.22 б представлены ТГ и ДСК кривые для индивидуального кристаллического циркономолибдата до и после сорбции Nd^{3+} . Видно, что на кривых ДСК наблюдается один интенсивный эндоэффект при 152 °С, который соответствует совместному удалению координированных молекул воды и ОН-групп (уравнение (2), $\Delta m_{\text{экспер.}} = 11,87\%$, $\Delta m_{\text{теор.}} = 11,61\%$) и два экзо-эффекта фазового превращения.

Для образца с сорбированным Nd^{3+} наблюдается смещение температурных максимумов фазового превращения и незначительное уменьшение количества воды. Если сорбционная стехиометрия выражается уравнением (1), можно

оценить разницу содержания воды в чистой и сорбированной фазе $\Delta m = 11,61 - 11,43 = 0,19\%$, что близко к наблюдаемому значению $\Delta m = 0,13\%$ (рисунок 3.22 б, вставка).

Таким образом, методом двухстадийного гидротермального синтеза получено наноструктурированное циркономолибдатное покрытие состава $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ на поверхности микросферического носителя на основе узких фракций ценосфер (структура «ядро/оболочка»). Установлено, что микросферическая композиция проявляет повышенную сорбционную способность в отношении катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} по сравнению с индивидуальной микроразмерной фазой $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$, а также селективность в отношении Nd^{3+} или Sr^{2+} с K_D порядка 10^4 и 10^3 мл/г, соответственно.

3.1.3 Микросферические цирконосиликатные сорбенты с активным компонентом на основе микропористых цирконосиликатов

3.1.3.1 Синтез и характеристика микропористых Na-цирконосиликатов разного состава

Выбор микропористых цирконосиликатов в качестве сорбционно-активного компонента обусловлен высокой способностью их структур к ионному обмену [171, 172], в первую очередь, в отношении ионов щелочных, щелочно-земельных и тяжелых металлов ($K_D > 10^5$ для Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+}), в том числе в присутствии высокого солевого фона (1M $NaNO_3$) [58, 173].

В настоящее время детально изучены структура и сорбционные свойства большинства природных цирконосиликатов, разрабатываются методы синтеза их синтетических аналогов, которые получают преимущественно в порошковом виде [58]. К перспективным типам цирконосиликатов относят структуры с гетерополиэдрическим каркасом состава $ZrSi_3O_9$, как например, илерит $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 3H_2O$ (HIL, гекс. синг., пр. гр. R32, $a = 10,56 \text{ \AA}$, $c = 15,85 \text{ \AA}$) и

гейдоннеит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (GAI, орторомб. сингл., пр. гр. $\text{P2}_1\text{nb}$, $a = 11,74$, $b = 12,97$, $c = 6,73$ Å) с размерами входных каналов 4,1 Å и 4,8 Å, соответственно (рисунок 3.23 б, в).

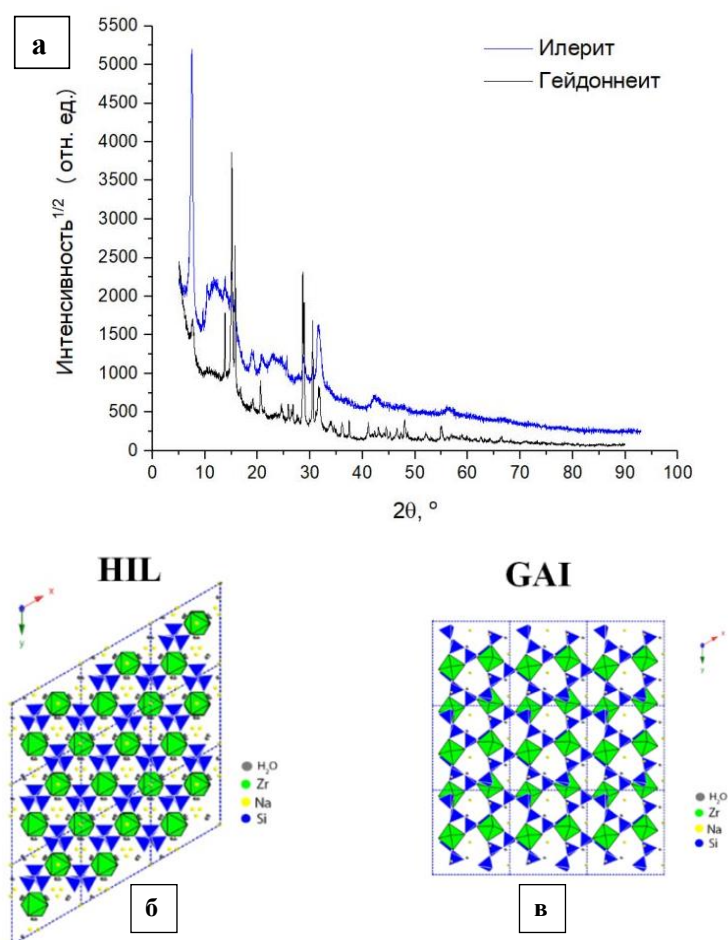


Рисунок 3.23 – Дифрактограммы и структура цирконосиликатных фаз
а – дифрактограммы цирконосиликатных фаз; б – NIL ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); в – GAI ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Прямой одностадийный синтез цирконосиликатных композиций с ценосферами довольно проблематичен из-за растворимости стеклофазы носителя на основе ценосфер в гидротермальных щелочных условиях, необходимых для синтеза цирконосиликатов [147]. Поэтому синтез цирконосиликатных композиций проводили в две стадии. Сначала получали индивидуальные цирконосиликаты NIL и GAI в гидротермальных условиях из реакционных сред

мольного состава $1,0 \text{ ZrO}_2 / 4,4 \text{ SiO}_2 / 7,5 \text{ Na}_2\text{O}$ при отношении жидкое (ж) / твёрдое (т) = 10 / 1 (по объёму), в автоклаве «BELUGA» (Premex AG, Швейцария) (рисунок 2.2 а) в течение 96 ч при температуре 160 и 180 °С, соответственно и аутогенном давлении. Нанесение индивидуальных цирконосиликатов осуществляли многократной пропиткой микросферического носителя – узкой фракции ценосфер (образец № 3, таблица 2.1) суспензией цирконосиликата (фр. < 36 мкм) в этаноле с сушкой при 70 °С. Степень нанесения для обоих образцов составила около 5 мас. %.

Дифрактограммы цирконосиликатных фаз, и их микроструктура по данным РЭМ представлены на рисунках 3.23 а и 3.24 а, б. По данным РФА илерит и гейдоннеит являются основными фазами в продуктах синтеза. Микроструктура участков поверхности нанесённых композиций HIL/($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) и GAI/($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) представлена на рисунке 3.24 в, г.

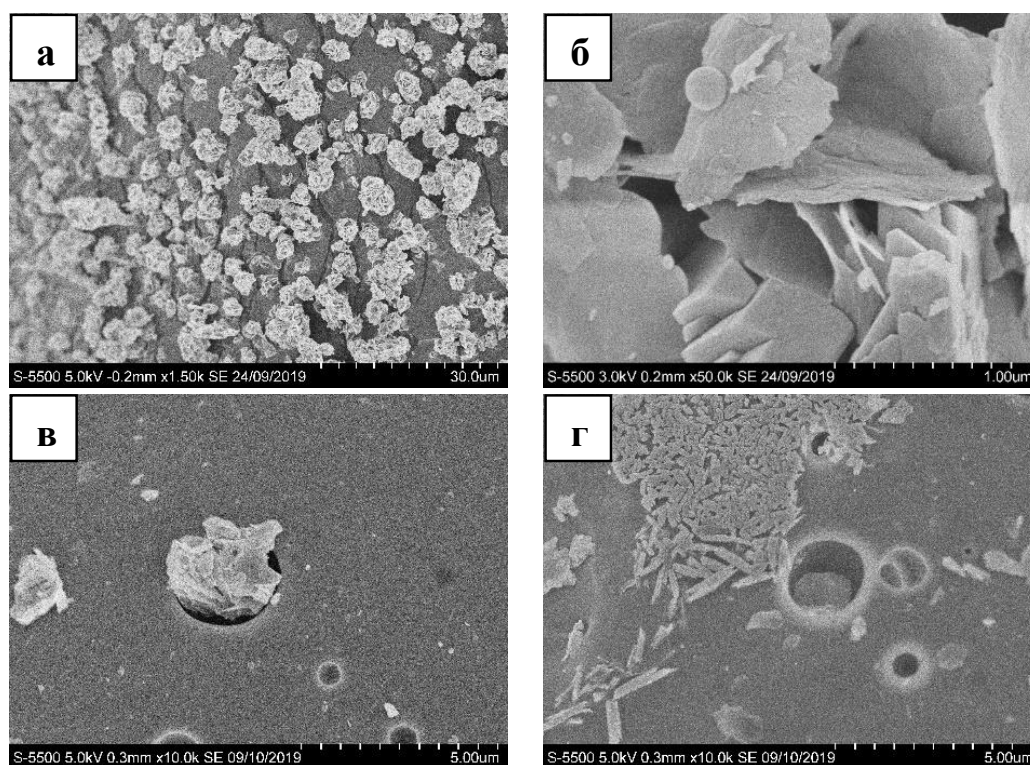


Рисунок 3.24 – РЭМ снимки цирконосиликатных фаз и фрагментов поверхности микросферических композиций
а – илерит; б – гейдоннеит; в – HIL/($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$); г – GAI/($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Как следует из данных РЭМ, представленных на рисунке 3.24 а, б, чистые цирконосиликаты имеют слоистую структуру и состоят из частиц со средним размером 3–5 мкм. Соразмерность частиц цирконосиликата и открытых пор ценосфер позволила зафиксировать его на поверхности носителя (рисунок 3.24 в, г).

На рисунке 3.25 приведены изотермы сорбции катионов Cs^+ и Sr^{2+} на композициях с нанесёнными илеритом и гейдоннеитом.

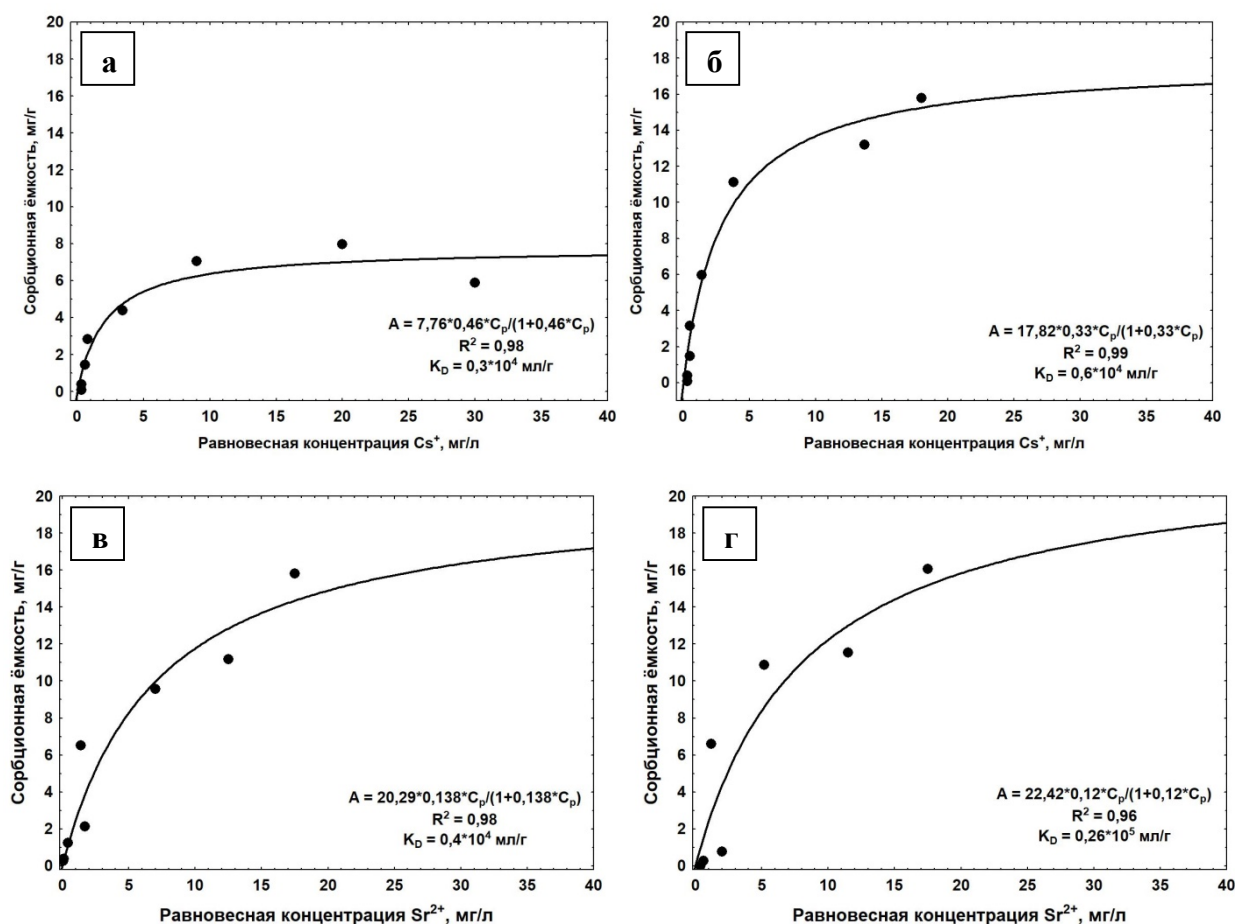


Рисунок 3.25 – Изотермы сорбции Cs^+ (а, б) и Sr^{2+} (в, г)
а, в – HIL/(SiO₂-Al₂O₃); б, г – GAI/(SiO₂-Al₂O₃)

На чистых фазах в области выбранных концентраций (5–50 мг/г) сорбция Cs^+ и Sr^{2+} протекает практически количественно с высокими значениями коэффициента распределения, превышающими 10^5 мл/г (таблица 3.4), и не достигает уровня насыщения сорбента.

Для изотерм сорбции Cs^+ и Sr^{2+} на нанесённых композициях наблюдается выход кривых на плато при сохранении достаточно высоких K_D ($\sim 10^4$ – 10^5 мл/г) в области низких равновесных концентраций.

Таблица 3.4 – Параметры уравнения Ленгмюра, значения коэффициента распределения K_D (мл/г) и эффективность сорбции (E, %) для процессов извлечения Cs^+ и Sr^{2+} из растворов для цирконосиликатных сорбентов

| Образец | Катионы | Параметры уравнения Ленгмюра | | Коэффициент распределения, K_D , мл/г | Эффективность процесса сорбции, E, % |
|--|------------------|----------------------------------|---|---|--------------------------------------|
| | | Предельная сорбция, a_m , мг/г | Коэффициент уравнения Ленгмюра, b, л/мг | | |
| HIL | Sr^{2+} | – | – | $>10^5$ | 99,8 |
| | Cs^+ | – | – | $1,2 \cdot 10^5$ | 99,4 |
| HIL/(SiO_2 - Al_2O_3) | Sr^{2+} | 20,29 | 0,14 | $0,4 \cdot 10^4$ | 85,3 |
| | Cs^+ | 7,76 | 0,46 | $0,3 \cdot 10^4$ | 81,8 |
| GAI | Sr^{2+} | – | – | $>10^5$ | 99,8 |
| | Cs^+ | – | – | $0,9 \cdot 10^5$ | 99,9 |
| GAI/(SiO_2 - Al_2O_3) | Sr^{2+} | 22,42 | 0,12 | $0,26 \cdot 10^5$ | 97,0 |
| | Cs^+ | 17,82 | 0,33 | $0,6 \cdot 10^4$ | 88,6 |

Таким образом, в результате проведённых исследований на основе узких фракций ценосфер получены микросферические сорбенты со структурой «ядро/оболочка» с нанесённым цирконосиликатным компонентом разного состава на основе цеолитоподобных цирконосиликатов структурных типов илерит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и гейдоннеит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, позволяющие проводить сорбционное извлечение Cs^+ и Sr^{2+} из растворов с K_D порядка 10^4 – 10^5 мл/г. Показано, что цирконосиликатные сорбенты обладают высокой эффективностью сорбции в отношении как Cs^+ , так и Sr^{2+} .

3.2 Синтез каркасных алюмосиликатов с топологией каркаса типа анальцим для сорбционного извлечения катионов f-металлов

Каркасные алюмосиликаты с топологией каркаса типа анальцим (ANA) являются объектом ряда исследований в связи с решением проблемы обращения с радиоактивными отходами [174]. Анальцим, как наиболее узкопористый цеолит [28], может быть использован в качестве сорбционного барьера в системе многобарьерного захоронения радиоактивных отходов из-за его способности связывать катионы актиноидов (U^{4+} , Th^{4+}), обеспечивая тем самым их надежную иммобилизацию и снижение миграционной активности в подземных водах [175].

Композитные цеолитные материалы, содержащие включения переходных металлов, в частности циркония [176], представляют особый интерес, поскольку они могут функционировать, с одной стороны, как сорбенты с различными типами сорбционных центров, а с другой – как прекурсоры огнеупорной цирконоалюмосиликатной керамики [177], которая имеет потенциал использования в качестве химически устойчивой формы фиксации радиоактивных отходов, получаемой в результате фазовой трансформации обменных форм цеолитного материала [178].

Анальцим достаточно легко синтезируется в гидротермальных условиях исходя из чистых химических реактивов [179], природных и техногенных алюмосиликатных материалов – цеолитов [175], глин [180] и др. Большинство из представленных видов сырья не обеспечивает получение цеолитного продукта высокой чистоты, поскольку наряду с анальцимом содержит примеси других цеолитов.

В связи с этим разработка методов получения материалов на основе чистого анальцима разного состава, в том числе композитных, представляет большой интерес.

В качестве источника кремния и алюминия для синтеза фаз с топологией каркаса типа анальцим использовалась широкая фракция ценосфер постоянного

состава с $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}} = 3,1$ (далее $(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$), которая позволила получить цеолитный продукт высокой чистоты.

Для получения цеолитов с прогнозируемыми свойствами (морфология, размер частиц, чистота фазового состава) наряду с определенным составом реакционной смеси важным является также температура, продолжительность синтеза, скорость перемешивания, отношение жидкое/твёрдое и пр. [179]. В качестве варьируемого параметра изучали влияние режима и скорости перемешивания на свойства полученного продукта.

3.2.1 Синтез анальцима и композиции ZrO_2 -анальцим и изучение их сорбционных свойств в отношении Nd^{3+} , Cs^+ и Sr^{2+}

Синтез анальцима проводили в автоклаве «BELUGA» (Premex AG, Швейцария) (рисунок 2.2 а) в процессе гидротермальной обработки при 150 °С и аутогенном давлении системы $\text{Na}_2\text{O-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ мольного состава 1,0 $\text{SiO}_2/0,18 \text{ Al}_2\text{O}_3/0,89 \text{ Na}_2\text{O}/65 \text{ H}_2\text{O}$ при отношении жидкое (ж) / твёрдое (т) = 5 / 1 (по объёму), полученной путём добавления ценосфер (образец №1, таблица 2.1) к 1,5М NaOH. Для проведения синтеза использовали два типа автоклава с тефлоновым вкладышем. В одном из них (режим 1) (рисунок 2.2 б) перемешивание реакционной смеси осуществлялось путём вращения реактора в вертикальной плоскости со скоростью 30 об/мин при длительности синтеза 68 ч, в другом автоклаве (режим 2) (рисунок 2.2 а) суспензия перемешивалась с помощью мешалки в горизонтальной плоскости со скоростью 50 и 200 об/мин в течение 48 ч, а также осуществлялось перемешивание в переменном режиме со скоростью 30 об/мин течение 48 ч.

Далее полученные продукты рассеивали на ситах (Виброгрохот ПЭ-6800, Россия) с размером ячеек 0,036, 0,071, 0,100 и 0,224 мм. Основная доля продукта синтеза при режиме 1 была сконцентрирована во фракции 0,100–0,224 мм – 49 мас. %, выход фракций 0,036–0,071 мм и 0,071–0,100 мм составил 28,5 мас. % и

18,9 мас. %, соответственно. Основная доля продукта синтеза при режиме 2 была сконцентрирована во фракции 0,100–0,224 мм – 95 мас. %.

Синтез композитного цеолита проводили в тех же условиях при добавлении аммонийно-цитратного комплекса циркония (IV) (0,15 моль ZrO_2). Все продукты рассеяли на ситах с размером ячеек 0,036 и 0,071 мм. Было выделено два продукта – серого (С) и белого цвета (Б). Основная доля продуктов синтеза при режиме 1 была сконцентрирована во фракциях 0,036–0,071 мм (71 мас. % 1-С) и > 0,071 мм (97 мас. % 1-Б), а при режиме 2 – во фракции < 0,036 мм (85 мас. %).

Для удаления свободного диоксида циркония фракцию < 0,036 мм обрабатывали ультразвуковым источником (Cole-Parmer Instruments CPX-750, США).

Как видно на РЭМ снимках (рисунок 3.26), для системы $Na_2O-H_2O-(SiO_2-Al_2O_3)_{стекло}$ в продуктах обоих синтезов присутствуют кристаллы с икоситетраэдрическим габитусом, присущим цеолиту с топологией каркаса типа анальцим (ANA) [174]. Все кристаллы можно охарактеризовать как икоситетраэдры (211) с 24 одинаковыми гранями кубической симметрии, принадлежащей кубической точечной группе $m\bar{3}m$ [181].

Основными типами частиц в продуктах синтеза при режиме 1, обнаруженных во фракциях 0,100–0,224 мм и 0,071–0,100 мм, являются агломераты кристаллов анальцима с остатками стекла микросфер или друг с другом с сохранением сферической формы исходных микросфер (рисунок 3.26 а). Во фракциях 0,036–0,071 мм и < 0,036 мм концентрируются фрагменты микросфер с прикрепленными кристаллами анальцима, а также свободные кристаллы, размеры которых варьируют от 3–5 мкм до 30–50 мкм (рисунок 3.26 б).

При режиме 2 продуктом синтеза являются полые микросферы, стенка которых состоит из кристаллов анальцима размером 2–7 мкм, при незначительном содержании остаточной стеклофазы (рисунок 3.26 в, г).

Отличительной чертой синтеза при режиме 2 является кристаллизация анальцима значительно меньших размеров, чем при режиме 1.

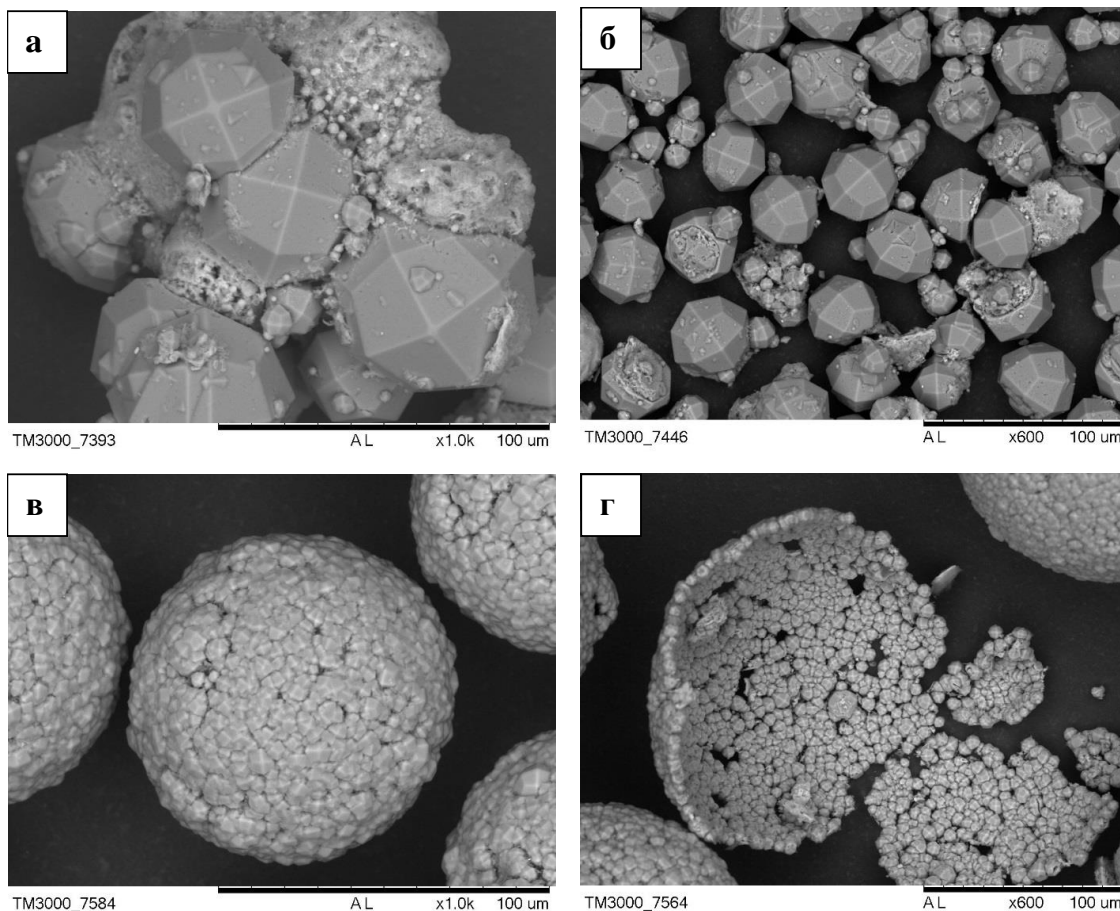


Рисунок 3.26 – РЭМ снимки продуктов синтеза для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-$
 $(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$: а, б – режим 1; в, г – режим 2

Таким образом, изменение режима перемешивания оказало влияние, прежде всего, на степень превращения стекла микросфер и размер кристаллов анальцима и позволило получить однородный по составу и строению микросферический материал.

Детальный рентгеноструктурный анализ (РСА) полученных фаз анальцима показал, что единственной цеолитной фазой, обнаруженной в обоих продуктах синтеза, является кубический анальцим (пр. гр. Ia-3d) состава $\text{Na}_{0,986}(\text{Al}_{0,986}\text{Si}_{2,014}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_{0,977}$ (режим 1) и $\text{Na}_{0,989}\text{Al}_{0,989}\text{Si}_{2,011}\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{0,981}$ (режим 2).

На рисунке 3.27 представлены РЭМ снимки продуктов синтеза в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{H}_2\text{O}-$
 $(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$.

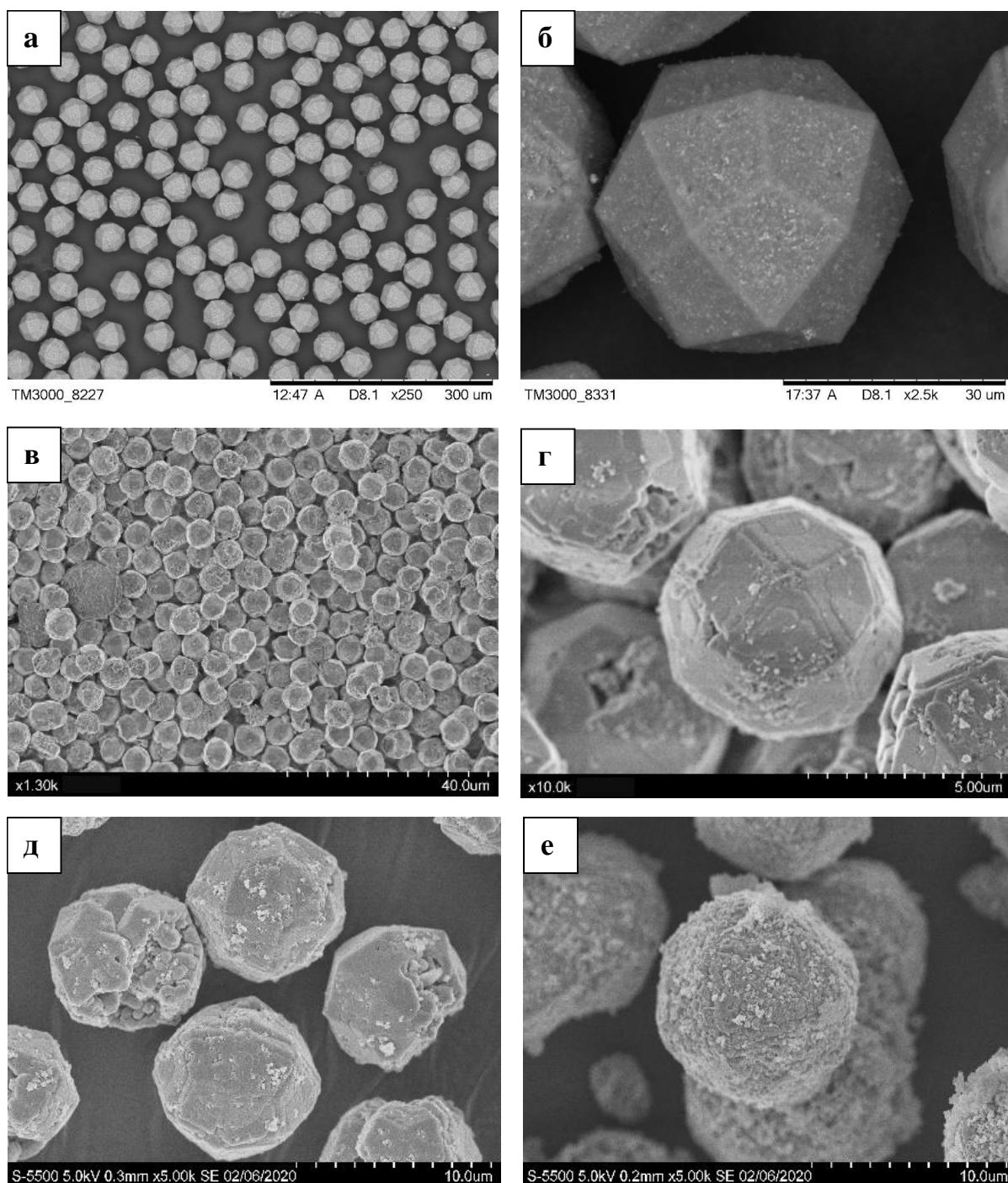


Рисунок 3.27 – РЭМ снимки продуктов синтеза для системы $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-H}_2\text{O-}(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$: а, б – режим 1; в, г – режим 2 при 50 об/мин; д – режим 2 при 200 об/мин, е – режим 2 при 30 об/мин (переменное перемешивание)

Детальные исследования морфологии и состава всех фракций, полученных при режиме 1, показали, что только продукт белого цвета (1-Б) содержит частицы с икоситетраэдрическим габитусом, типичным для кристаллов анальцима.

Рассев продукта 1-Б позволил сконцентрировать во фракции 0,036–0,071 мм наиболее однородную по размеру часть продукта, содержащую анальцим с максимумом распределения частиц по размеру около 41 мкм (рисунок 3.28) [176].

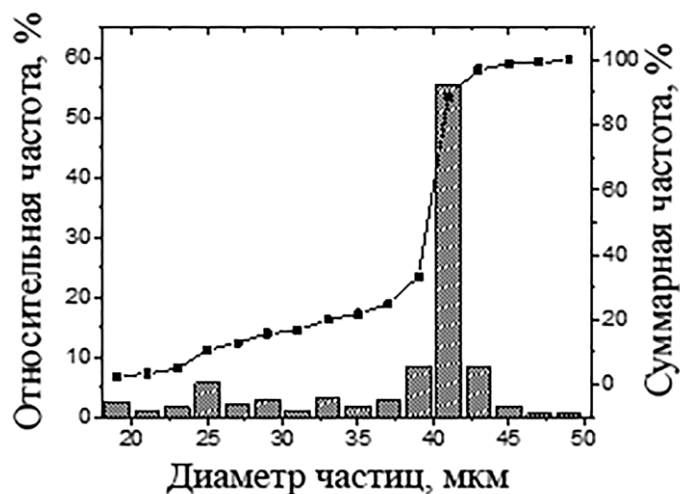


Рисунок 3.28 – Распределение частиц по размеру для ZrO_2 -анальцима (режим 1) во фракции 0,036–0,071 мм

Исследования, проведенные методами РСА, РЭМ-ЭДС показали, что во фракции 0,036–0,071 мм анальцим является единственной цеолитной фазой состава $Na_{0,95}(Al_{0,95}Si_{2,05}O_6)(H_2O)_{0,946}$, а его кристаллы содержат примерно 5,0 мас. % циркония, распределенного в объеме цеолитной матрицы (рисунки 3.29, 3.31).

Согласно данным РФЭС (рисунок 3.30), локальные заряды атомов Zr, обнаруженных в кристаллах анальцима, и атомов Zr, входящих в состав диоксида циркония, близки, что указывает на то, что диоксид циркония – это наиболее вероятное состояние циркония в образце.

При режиме 2, как при низкой (50 об/мин), так и высокой (200 об/мин) скоростях перемешивания реакционной смеси, также формируются частицы анальцима, но значительно меньшего размера и с дефектной структурой кристалла (рисунок 3.27 в–д). По данным РЭМ наиболее дефектной структурой кристалла и более однородным распределением циркониевого компонента по его поверхности характеризуется образец Zr-ANA-30, полученный при самой низкой скорости перемешивания в переменном режиме (рисунок 3.27 е).

По данным РЭМ-ЭДС содержание Zr в частицах анальцима составляет около 5,0–6,0 мас. %.

Оценка размеров частиц Zr-содержащего анальцима на основании РЭМ снимков показала, что размер частиц, полученных при разных скоростях перемешивания, варьирует в интервале 6–10 мкм и составляет для большинства 8–9 мкм.

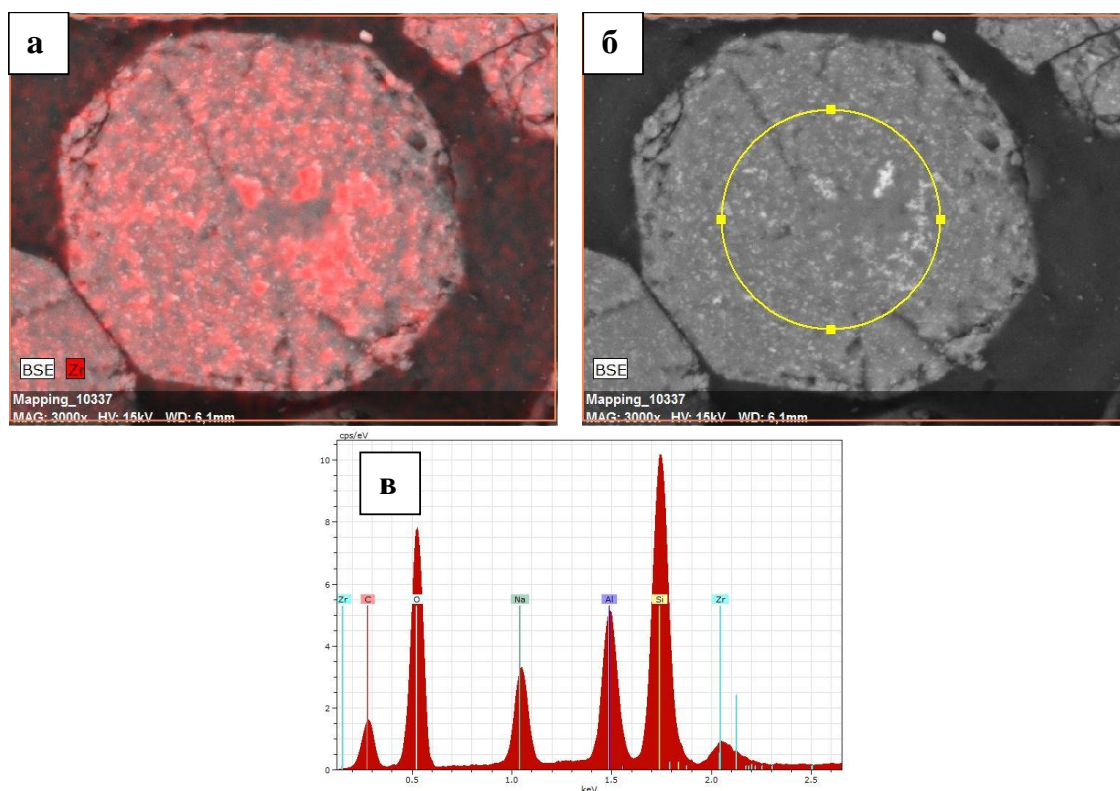


Рисунок 3.29 – Карта распределения циркония (а) и РЭМ-ЭДС для полированного среза (б, в) кристалла анальцима

Методом РСА также установлено, что фазы анальцима, кристаллизующиеся при режиме 1 и режиме 2, а также ZrO_2 -анальцим, полученный при режиме 1, идентичны по своей кристаллической структуре с небольшим отличием в отношении SiO_2/Al_2O_3 и равны 2,31, 2,30 и 2,44, соответственно (рисунок 3.31, таблица 3.5).

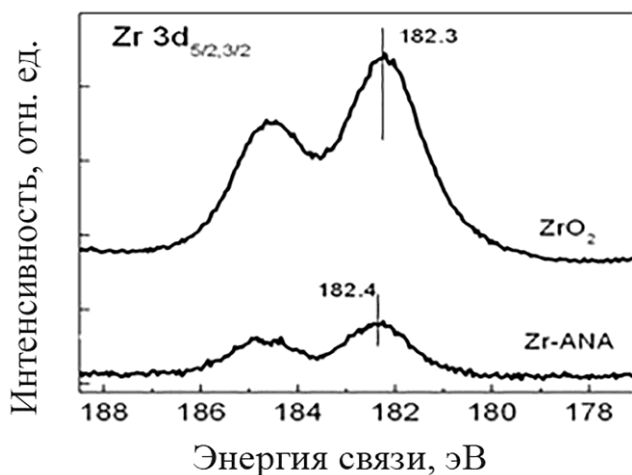


Рисунок 3.30 – РФЭС спектры ZrO_2 -анальцима по сравнению с эталонным диоксидом циркония

Таблица 3.5 – Стехиометрический состав и параметры кристаллической решетки фазы анальцима, полученной в различных условиях синтеза

| | Анальцим (режим 1) | Анальцим (режим 2) | ZrO_2 -анальцим (режим 1) |
|--|---|---|--|
| Кристаллические параметры | | | |
| Химическая формула | $Na_{0,986}(Al_{0,986}Si_{2,014}O_6)(H_2O)_{0,977}$ | $Na_{0,989}(Al_{0,989}Si_{2,011}O_6)(H_2O)_{0,981}$ | $Na_{0,95}(Al_{0,95}Si_{2,05}O_6)(H_2O)_{0,946}$ |
| Пространственная группа | <i>Ia-3d</i> | <i>Ia-3d</i> | <i>Ia-3d</i> |
| Параметры кристаллической решетки, (Å) | 13,7319 (4) | 13,7332 (1) | 13,7219 (4) |
| SiO_2/Al_2O_3 | 2,31 | 2,30 | 2,44 |

Отношение SiO_2/Al_2O_3 для всех образующихся цеолитов меньше по сравнению с соотношением SiO_2/Al_2O_3 для исходных ценосфер ($SiO_2/Al_2O_3 = 3,2$, см. табл. 2.1). В связи с этим превращение аморфного алюмосиликатного стекла ценосфер в цеолитный каркас должно сопровождаться выделением избыточного SiO_2 . Избыточный SiO_2 частично может оставаться в твёрдой фазе в аморфном или кристаллическом состоянии в виде кварца, слабые рефлексы которого присутствуют практически во всех образцах после реакции. Однако более

вероятным представляется его растворение и переход в раствор в виде силикатов [182].

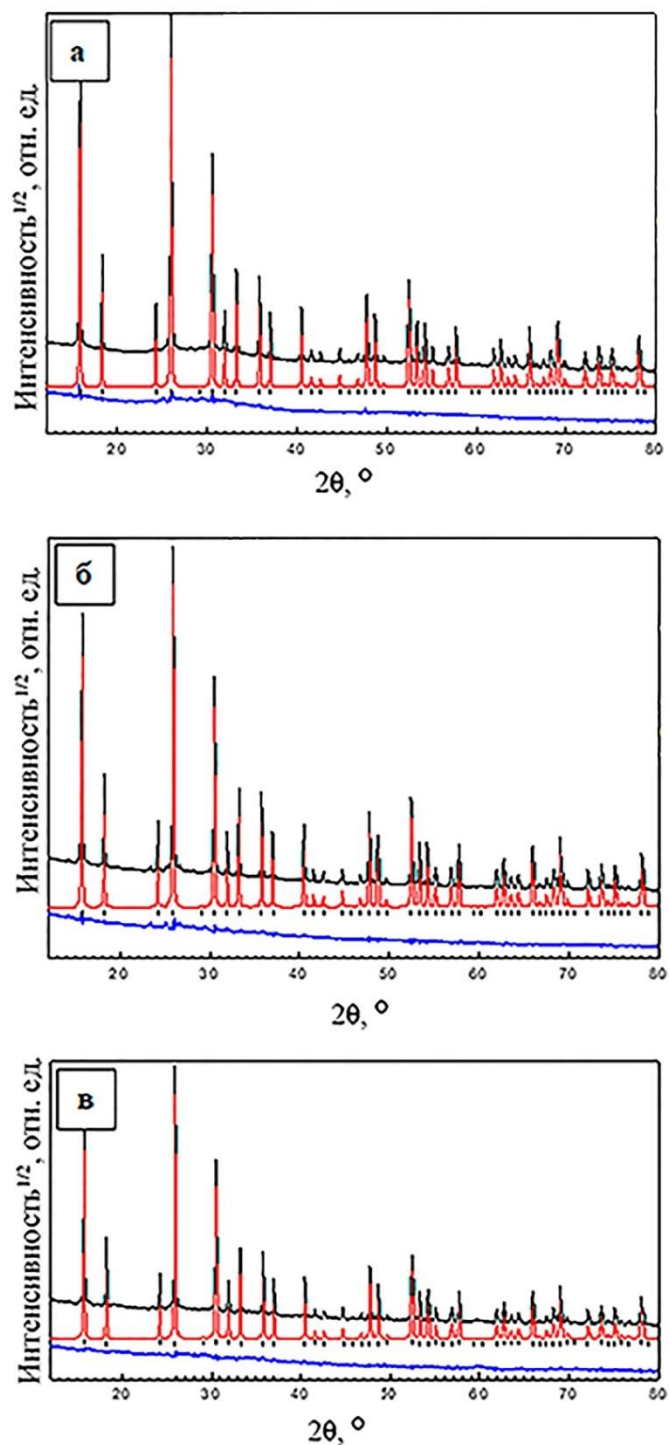


Рисунок 3.31 – Наблюдаемые (вверху, черный), расчетные (середина, красный) и разностные (внизу, синий) дифрактограммы после уточнения кристаллической структуры методом МПР для аналцима, полученного при режиме 1 (а), при режиме 2 (б) и ZrO_2 -анальцима, полученного при режиме 1 (в)

Рост кристаллов ZrO_2 -анальцима с узким распределением частиц по размерам с $D_m = 41$ мкм (режим 1) и $D_m = 6$ мкм (режим 2) происходит в объёме реакционной смеси и, вероятно, контролируется соотношением двух параметров, достигаемых в условиях реакции, таких как скорость образования силикатных и алюминатных частиц при растворении стекла ценосфер и скорость роста кристаллов с участием гидролизованных частиц Zr, которые не влияют на топологию цеолита, но способствуют формированию центров кристаллизации цеолита.

Проведена оценка возможности использования продуктов синтеза в качестве сорбентов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} . Определены изотермы сорбции катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} при различных pH для чистого анальцима и композиций ZrO_2 -анальцим, полученных при различных режимах перемешивания (рисунок 3.32 и 3.33).

Расчитанные с помощью модели Ленгмюра такие характеристики, как предельная сорбция (a_m , мг/г), коэффициент распределения (K_D , мл/г) и эффективность сорбции (E , %), приведены в таблице 3.6.

Из представленных на рисунке 3.32 данных видно, что чистый анальцим, в нейтральной среде проявляет наиболее низкую сорбционную способность в отношении катионов Cs^+ , что обусловлено проявлением ионно-ситового эффекта [28].

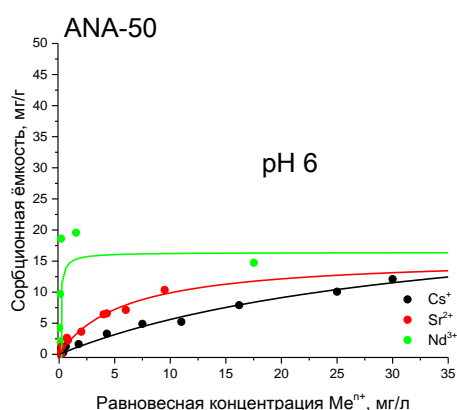


Рисунок 3.32 – Изотермы сорбции Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} на ANA-50 при pH = 6 (точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)

Наблюдаемая незначительная сорбция катионов Cs^+ связана, скорее всего, с участием в сорбции остаточной стеклофазы, выступающей в качестве подложки для анальцима. Данный образец характеризуется также невысокой ёмкостью в

отношении Sr^{2+} , сопоставимой с величиной сорбции катионов Cs^+ . Гораздо более эффективно с $K_D \sim 10^5$ мл/г анализим сорбирует катионы Nd^{3+} , что согласуется с литературными данными [175]. Среди Zr-содержащих композиций в нейтральной среде лишь для образца Zr-ANA-30 наблюдается значительное повышение сорбционных параметров в отношении Cs^+ и Sr^{2+} (ёмкость более 40 мг/г, $K_D \sim 10^6$ мл/г) (рисунок 3.33, таблица 3.6), в то время как сорбционная способность композиций Zr-ANA-50 и Zr-ANA-200 не изменилась по сравнению с образцом ANA-50, не содержащим цирконий.

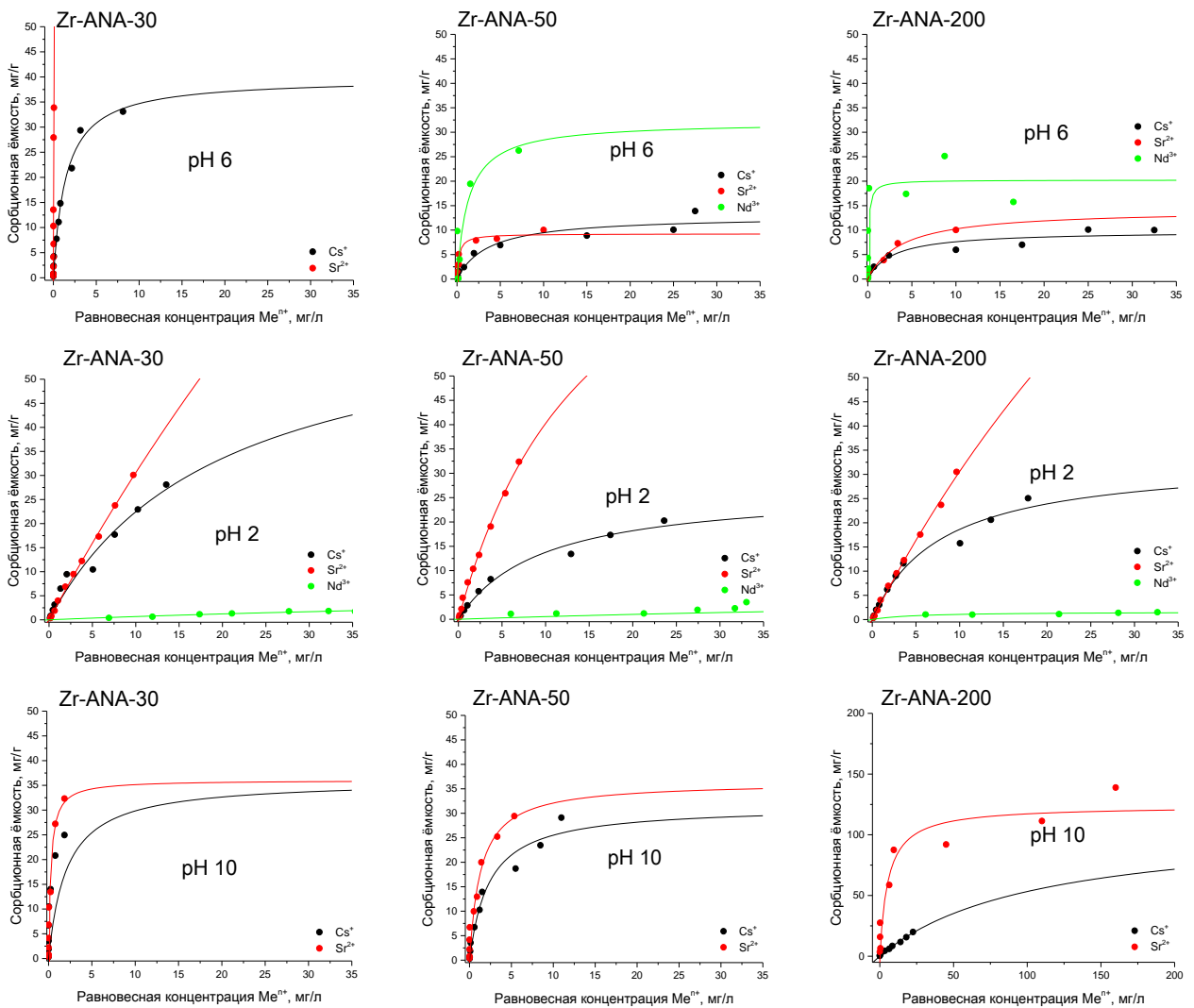


Рисунок 3.33 – Изотермы сорбции Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} на композициях

ZrO_2 -анализим при различных pH

(точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)

Таблица 3.6 – Параметры уравнения Ленгмюра, значения коэффициента распределения и эффективность процесса сорбции Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} для чистого аналита и композиций ZrO_2 -анальцим

| Образец | pH | Катионы | Параметры уравнения Ленгмюра | | Коэффициент распределения, K_D , мл/г | Эффективность процесса сорбции, E, % |
|---|--|------------------|----------------------------------|---|---|--------------------------------------|
| | | | Предельная сорбция, a_m , мг/г | Коэффициент уравнения Ленгмюра, b, л/мг | | |
| ANA-50 (постоянное перемешивание со скоростью 50 об/мин) | 6 | Cs^+ | 24,3 | 0,03 | $0,9 \cdot 10^4$ | 91,9 |
| | | Sr^{2+} | 15,7 | 0,17 | $0,5 \cdot 10^4$ | 87,9 |
| | | Nd^{3+} | 16,4 | 9,1 | $1,0 \cdot 10^5$ | 99,4 |
| Zr-ANA-30 (переменное перемешивание, со скоростью 30 об/мин) | 2 | Cs^+ | 66,5 | 0,05 | $0,5 \cdot 10^4$ | 86,0 |
| | | Sr^{2+} | 374 | 0,01 | $0,4 \cdot 10^4$ | 82,8 |
| | | Nd^{3+} | 6,8 | 0,01 | $0,5 \cdot 10^2$ | 7,7 |
| | 6 | Cs^+ | 39,7 | 0,69 | $0,1 \cdot 10^6$ | 99,2 |
| | | Sr^{2+} | 46,5 | 25,8 | $1,3 \cdot 10^6$ | 99,9 |
| | 10 | Cs^+ | 36,0 | 0,48 | $0,5 \cdot 10^3$ | 98,5 |
| Sr^{2+} | | 36,1 | 3,9 | $2,5 \cdot 10^6$ | 99,9 | |
| Zr-ANA-50 (постоянное перемешивание со скоростью 50 об/мин) | 2 | Cs^+ | 26,9 | 0,11 | $0,4 \cdot 10^3$ | 81,8 |
| | | Sr^{2+} | 103 | 0,06 | $0,9 \cdot 10^4$ | 91,7 |
| | | Nd^{3+} | 6,0 | 0,01 | $2,0 \cdot 10^2$ | 18,9 |
| | 6 | Cs^+ | 12,9 | 0,28 | $0,9 \cdot 10^4$ | 99,4 |
| | | Sr^{2+} | 9,3 | 4,2 | $0,6 \cdot 10^3$ | 99,6 |
| | | Nd^{3+} | 32,1 | 0,77 | $2,0 \cdot 10^3$ | 99,8 |
| | 10 | Cs^+ | 31,5 | 0,43 | $0,3 \cdot 10^3$ | 97,2 |
| | | Sr^{2+} | 36,4 | 0,75 | $3,0 \cdot 10^6$ | 99,9 |
| | Zr-ANA-200 (постоянное перемешивание со скоростью 200 об/мин) | 2 | Cs^+ | 33,3 | 0,13 | $0,5 \cdot 10^4$ |
| Sr^{2+} | | | 235 | 0,02 | $0,4 \cdot 10^4$ | 84,1 |
| Nd^{3+} | | | 1,6 | 0,20 | $2,0 \cdot 10^2$ | 17,7 |
| 6 | | Cs^+ | 9,8 | 0,35 | $0,5 \cdot 10^3$ | 98,4 |
| | | Sr^{2+} | 14,2 | 0,26 | $1,0 \cdot 10^6$ | 99,9 |
| | | Nd^{3+} | 20,2 | 9,35 | $1,3 \cdot 10^3$ | 99,9 |
| 10 | | Cs^+ | 65,7 | 0,01 | $0,5 \cdot 10^4$ | 87,5 |
| | | Sr^{2+} | 123,72 | 0,18 | $1,3 \cdot 10^3$ | 99,4 |

Возможно, это связано с различным состоянием (доступность, количество) Zr-содержащих сорбционных центров на поверхности композиций. Для сорбции катионов Nd^{3+} в нейтральной среде значения сорбционной ёмкости и коэффициента распределения в 1,5–2 раза выше, чем аналогичные показатели для Cs^+ и Sr^{2+} .

По сравнению с нейтральной средой все композиции ZrO_2 -анальцим в кислой среде характеризуются низкими значениями сорбционной ёмкости в отношении катионов Nd^{3+} , порядка 2–6 мг/г, и коэффициента распределения – до $2 \cdot 10^2$ мл/г. В то же время, при сопоставимых сорбционных параметрах в случае

сорбции Cs^+ , существенно возрастает сорбционная ёмкость (103–374 мг/г) в отношении катионов Sr^{2+} с максимальным значением для образца Zr-ANA-30.

В щелочной среде композиции Zr-ANA-30 и Zr-ANA-50 проявляют близкие сорбционные свойства в отношении Cs^+ и Sr^{2+} – ёмкость 30–36 мг/г и $K_D \sim 10^5\text{--}10^6$ мл/г. Проведение сорбции в более широком интервале концентраций катионов Cs^+ и Sr^{2+} , продемонстрированное для образца Zr-ANA-200, позволило в 3 раза повысить ёмкость в отношении Sr^{2+} и в 1,5 раза аналогичный показатель для Cs^+ (таблица 3.6).

Выбор условий проведения твердофазной кристаллизации полученных композиций проводили на основании результатов синхронного термического анализа. На рисунке 3.34 приведены ТГ и ДСК кривые для процесса термического превращения образца ZrO_2 -анальцим, насыщенного катионами Cs^+ , Sr^{2+} , Nd^{3+} . Измерения проводили при скорости нагрева $\beta = 10$ °/мин.

Как следует из приведенных на рисунке 3.34 данных, на кривой ДСК наблюдается экзоэффект в интервале 780–980 °С, который отвечает за фазовый переход. Для проведения кристаллизации была выбрана температура 1000 °С. Образцы прокалили при данной температуре в течение 6 часов с медленным подъёмом температуры в течение 4 часов.

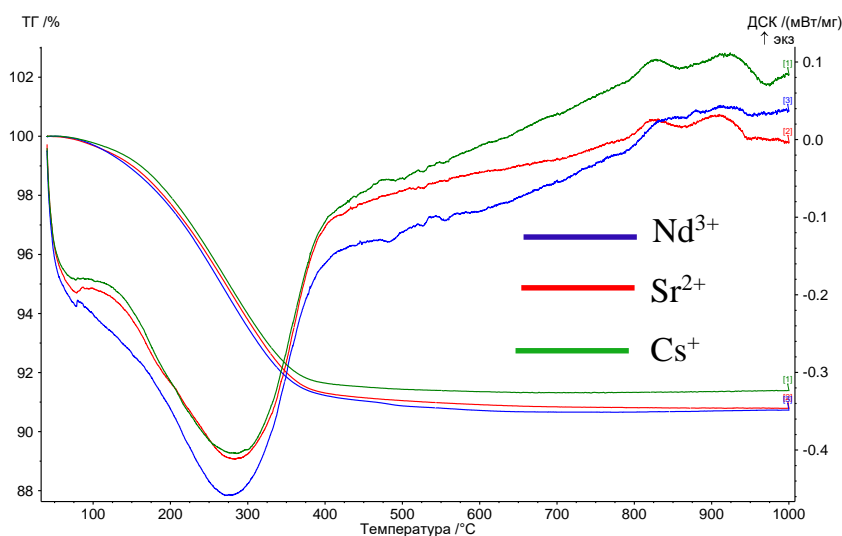


Рисунок 3.34 – ТГ и ДСК кривые для процесса термического превращения образца ZrO_2 -анальцим, насыщенного катионами Cs^+ , Sr^{2+} , Nd^{3+}

Для изучения возможности включения сорбированных форм Cs^+ , Sr^{2+} , Nd^{3+} в прогнозируемые целевые фазы, полученные композиции, насыщенные катионами Cs^+ , Sr^{2+} , Nd^{3+} , были исследованы методом РФА.

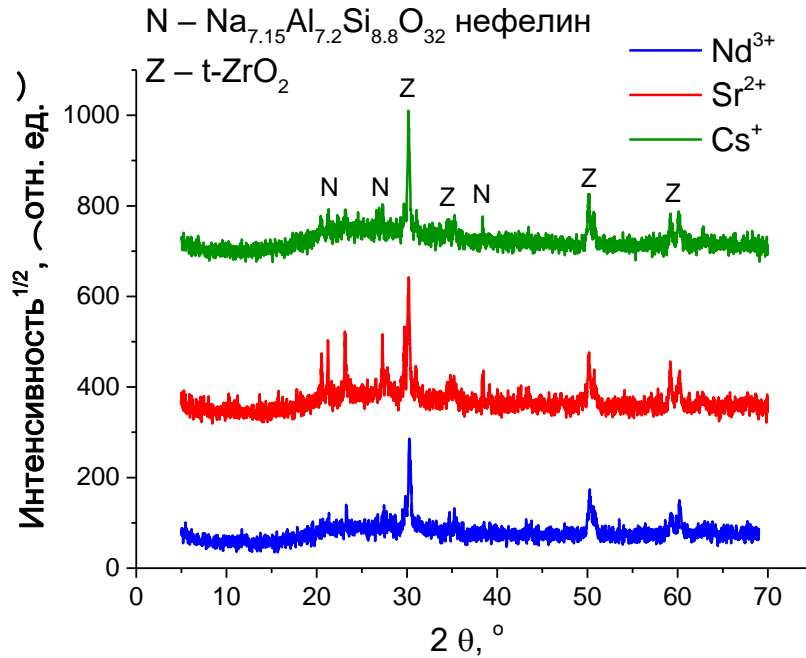


Рисунок 3.35 – Дифрактограммы для цирконоалюмосиликатной керамики, полученной в результате фазового превращения при 1000 °С композиции ZrO_2 -анальцим с сорбированными катионами Nd^{3+} , Sr^{2+} и Cs^+

На рисунке 3.35 приведены дифрактограммы для продукта фазового превращения при 1000 °С композиции ZrO_2 -анальцим, полученной при скорости перемешивания 200 об/мин, содержащих Cs^+ , Sr^{2+} , Nd^{3+} . По данным РФА продукты твердофазного превращения в качестве основной фазы, содержат фазу нефелина, которая может включать цезий и стронций, а также диоксид циркония тетрагональной модификации и стеклофазу.

Таким образом, впервые в гидротермальных условиях при 150 °С был осуществлен синтез анальцима кубической структуры в виде одной цеолитной фазы с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равное 2,30, исходя из узких фракций ценосфер с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,2$ в качестве источника Si и Al. В зависимости от режима синтеза размер кристаллов анальцима изменяется от 5–50 мкм до 2–7 мкм. Определены

условия синтеза однородного микросферического материала в виде полых микросфер с толщиной стенки 2–7 мкм, состоящей из кристаллов анальцима. В присутствии соли циркония формируются кристаллиты композитного анальцима, содержащие около 5,0 мас. % Zr. Кристаллические структуры и составы анальцима, полученные в результате обоих синтезов, близки при небольшом отличии в величине отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и составляют 2,31 и 2,44, соответственно. Атомы Zr не входят в структуру цеолита, а являются гидратированным диоксидом циркония, захваченным кристаллами анальцима в процессе их роста.

Композиция ZrO_2 -анальцим, полученная при переменном перемешивании, демонстрирует наиболее высокие сорбционные параметры (ёмкость 40–60 мг/г, $K_D \sim 10^4\text{--}10^6$ мл/г) в процессе сорбции катионов Cs^+ и Sr^{2+} в кислой, щелочной и нейтральной средах. Композиции, полученные при постоянном перемешивании, характеризуются повышенной сорбционной ёмкостью по сравнению с чистым анальцимом, лишь в кислой и щелочной средах, что, возможно, связано с различной дефектностью кристаллов анальцима, количеством и состоянием диоксида циркония на поверхности кристаллов анальцима. На всех композициях сорбция катионов Nd^{3+} протекает лишь в нейтральной среде с $K_D \sim 10^5$ мл/г и ёмкостью, превышающей в 1,5–2 раза аналогичный показатель для чистого анальцима. Показано, что при 1000 °С все композиции с сорбированными катионами Cs^+ , Sr^{2+} , Nd^{3+} претерпевают твердофазную кристаллизацию с образованием полифазной системы близкого состава, включающей фазы нефелина, способного включать также катионы цезия и стронция, тетрагонального диоксида циркония и стеклофазу.

ВЫВОДЫ

1. Определены составы реакционных сред и условия синтеза сорбционно-активных композиций различного состава и строения на основе узких фракций ценосфер летучих энергетических зол и Zr-содержащих соединений – циркономолибдатов, цирконосиликатов и диоксида циркония. Получены микросферические композиции со структурой «ядро/оболочка» путем создания на поверхности микросферического носителя тонкослойных покрытий на основе мезопористого циркономолибдата, наноразмерного молибдата циркония $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ и микропористых цирконосиликатов структурных типов илерит $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 3H_2O$ и гейдоннеит $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$, а также композитные сорбенты на основе слоистого циркономолибдата со связующим SiO_2 и цеолиты с топологией каркаса типа анальцим, содержащие включения ZrO_2 .

2. Для всех композиций в выбранном интервале концентраций Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} (0,5–50 мг/л) экспериментально полученные значения величины сорбции катионов удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра с коэффициентом корреляции 0,96–0,99 в соответствии с монослойным характером адсорбции. Композиции характеризуются в процессе сорбции коэффициентами распределения (K_D) $\sim 10^3$ – 10^6 мл/г, что указывает на перспективность их применения для очистки разбавленных растворов с концентрацией целевых компонентов менее 1 мг/л.

3. Для микросферических композиций на основе мезопористых циркономолибдатов на величину ёмкости в отношении Nd^{3+} оказывает влияние как соотношение Mo/Zr, так и доступность сорбционно-активных групп на поверхности сорбента. Повышение Mo/Zr и диспергирование нанесенного активного компонента обеспечивает достижение величин $K_D \sim 10^4$ мл/г и возрастание удельной сорбционной ёмкости циркономолибдата. Микросферическая композиция, содержащая в качестве активного компонента наноразмерную фазу $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$, характеризуется повышенным сродством к катионам Sr^{2+} и Nd^{3+} ($K_D \sim 10^3$ и $\sim 10^4$ мл/г, соответственно) по

сравнению с Cs^+ ($K_D \sim 10^2$ мл/г), а также проявляет в 3 раза более высокую сорбционную ёмкость в отношении катионов Sr^{2+} и Nd^{3+} по сравнению с индивидуальной микроразмерной фазой $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, что связано с увеличением удельной поверхности активного компонента и реализацией механизма сорбции катионов, основанного на ионно-ситовом эффекте.

4. Впервые в мягких гидротермальных условиях осуществлен синтез композиции ZrO_2 -анальцим с узким распределением кристаллов по размеру и содержанием циркония около 5,0 мас. %. Атомы Zr не входят в структуру цеолита, а находятся в составе аморфного диоксида циркония, захваченного кристаллами анальцима в процессе их роста, и выполняют функцию дополнительных сорбционных центров. Частицы композиции с наиболее дефектной структурой кристаллов и распределением ZrO_2 по поверхности кристалла демонстрируют наиболее высокие значения K_D (~до 10^6 мл/г) и эффективности извлечения (~99,99 %) в процессе сорбции катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} из нейтральных, кислых и щелочных сред.

5. Определены условия и составы продуктов фазового превращения Nd^{3+} -форм композитных циркономолибдатных сорбентов и $\text{Nd}^{3+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+$ -обменных форм композиции ZrO_2 -анальцим. Фазовое превращение циркономолибдатных сорбентов с сорбированными катионами Nd^{3+} протекает уже при 650 °С с образованием полифазной системы и включением Nd^{3+} в структуру целевой фазы $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, содержание которой составляет около 30%. Показано, что при 1000 °С композиции ZrO_2 -анальцим с сорбированными катионами Cs^+ , Sr^{2+} , Nd^{3+} претерпевают твердофазную кристаллизацию с образованием полифазной системы, состоящей из фазы нефелина, способного включать также катионы цезия и стронция, тетрагонального диоксида циркония и стеклофазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полуэктов, П.П. Научные подходы и технические решения в области обращения жидкими высокоактивными отходами / П.П. Полуэктов [и др.] // Российский химический журнал.– 2005.– Т. 49.– № 4.– С. 29–41.
2. Верещагина, Т.А. Геоэкологический подход к выбору минералоподобных матриц-фиксаторов радионуклидов для долговременного захоронения в гранитоидах (обзор) / Т.А. Верещагина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития.– 2008.– Т. 16.– С. 369–383.
3. Donald, I.W. Immobilisation of radioactive and non-radioactive wastes in glass-based systems: an overview / I.W. Donald // Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A.– 2007.– Vol. 48.– P. 155–163.
4. Orlova, A.I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization / A.I. Orlova, M.I. Ojovan // Materials & Design.– 2019.– Vol. 12.– № 16.– P. 2638–2683.
5. Strachan, D.M. Characterization of Pollucite as a Material for Long-Term Storage of Cesium-137 / D.M. Strachan, W.W. Schulz // American Ceramic Society Bulletin.– 1979.– Vol. 58.– P. 865–871.
6. Savinkh, D.O. Preparation and Thermal Expansion of Calcium Iron Zirconium Phosphates with the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Structure / D.O. Savinkh [et al.] // Inorganic Materials.– 2018.– Vol. 54.– P. 591–595.
7. Vereshchagina, T.A. A novel layered zirconium molybdate as a precursor to a ceramic zirconomolybdate host for lanthanide bearing radioactive waste / T.A. Vereshchagina [et al.] // Journal of Materials Chemistry.– 2011.– Vol. 21.– P. 12001–12007.
8. Jantzen, C.M. Radioactive waste (RAW) conditioning, immobilization, and encapsulation processes and technologies: overview and advances. Processes, Technologies and International Experience / C.M. Jantzen [et al.] // Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up / Ed. M.O. W. Lee, C. Jantzen.– Woodhead Publishing Limited, 2013.– P. 131–272.

9. Милютин, В.В. Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии / В.В. Милютин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН.– 2015.– Т. 31.– № 5.– С. 418–421.
10. Olatunji, M.A. Influence of adsorption parameters on cesium uptake from aqueous solutions – a brief review / M.A. Olatunji [et al.] // RSC Advances.– 2015.– Vol. 5.– P. 71658–71683.
11. Clearfield, A. Inorganic Ion Exchange Materials / A. Clearfield.– Boca Raton: CRC Press, 2018.– 297 p.
12. Мархол, М. Ионообменники в аналитической химии: в 2-х частях: Ч. 2. / М. Мархол.– М.: Мир, 1985.– 280 с.
13. Waste treatment and immobilization technologies involving inorganic sorbents [Электронный ресурс]: IAEA-TECDOC-947.– Vienna: International Atomic Energy Agency, 1997. URL: http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_0947_scr.pdf (дата обращения: 25.02.2020).
14. Giovanoli, R.G. A new synthesis of hollandite, a possibility for immobilization of nuclear waste / R.G. Giovanoli // Chimia.– 1981.– Vol. 35.– P. 53–55.
15. Orlov, P.A. Modeling Statics and Kinetics of ^{137}Cs Sorption by Modified Aluminosilicates from Aqueous Solutions of Various Chemical Composition / P.A. Orlov [et al.] // 4th International Young Researchers' Conference: Physics, Technologies and Innovation.– AIP Publishing, 2017.– Vol. 1886.– P. 020058.
16. Блинова, М.О. Ферроцианидные сорбенты на основе природных алюмосиликатов для реабилитации радиоактивно-загрязненных территорий: автореф. ... дисс. канд. хим. наук: 05.17.02 / Блинова Марина Олеговна.– Екатеринбург, 2017.– 24 с.
17. Иваненко, В.И. Ионообменные свойства гидратированных фосфатов титана (IV) / В.И. Иваненко [и др.] // Бутлеровские сообщения.– Т. 41.– № 3.– С. 1–9.

18. Рыжук, Н.Л. Сорбционное поведение мезопористого материала на основе фосфата титана по отношению к катионам Cs^+ и Sr^{2+} / Н.Л. Рыжук [и др.] // Вестник Кольского научного центра РАН. Химические науки.– 2017.– Т. 2.– № 9.– С. 74–80.

19. Awual, M.R. A reliable hybrid adsorbent for efficient radioactive cesium accumulation from contaminated wastewater / M.R. Awual [et al.] // Scientific Reports.– 2016.– Vol. 6.– № 1.– P. 19937–19946.

20. Yamaguchi, D. A Magnetic Carbon Sorbent for Radioactive Material from the Fukushima Nuclear Accident / D. Yamaguchi [et al.] // Scientific reports.– 2014.– № 4.– P. 6053.

21. Sachse, A. Macroporous LTA monoliths for in-flow removal of radioactive strontium from aqueous effluents: Application to the case of Fukushima / A. Sachse [et al.] // Microporous Mesoporous Materials.– 2012.– Vol. 164.– P. 251–258.

22. Noh, Y.D. Titanosilicates: Giant exchange capacity and selectivity for Sr and Ba / Y.D. Noh [et al.] // Separation and Purification Technology.– 2012.– Vol. 95.– P. 222–226.

23. Авраменко, В.А. Сорбционно-реагентные материалы для переработки жидких радиоактивных отходов / В.А. Авраменко [и др.] // Вестник ДВО РАН.– 2002.– № 3.– С. 7–21.

24. Авраменко, В.А. Проблемы переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих морскую воду / В.А. Авраменко [и др.] // Современные проблемы науки и образования.– 2013.– № 5.– С. 676–684.

25. Верещагина, Т.А. Микросферические сорбенты на основе цеолитов для иммобилизации жидких радиоактивных отходов в минералоподобной форме: дис. ... д-ра хим. наук: 05.17.01 / Верещагина Татьяна Александровна.– Красноярск, 2013.– 375 с.

26. Waste Forms Technology and Performance: Final Report Washington, DC: National Research Council, 2011.– 308 p.

27. Яничева, Н.Ю. Синтез и применение титаносиликатных сорбентов группы иванюкита для очистки жидких радиоактивных отходов: дисс. канд. тех. наук: 05.17.01 / Яничева Наталия Юрьевна.– Апатиты, 2017.– 160 с.
28. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек.– М.: Мир, 1976.– 606 с.
29. Жданов, С.П. Химия цеолитов / С.П. Жданов, Е.П. Егорова.– Ленинград: Наука, Ленинградское отд., 1968.– 158 с.
30. Rhodes, C.J. Zeolites: physical aspects and environmental applications / C.J. Rhodes // Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry).– 2007.– Vol. 103.– P. 287–325.
31. Dyer, A. Use of zeolites in the treatment of nuclear waste / A. Dyer // Analytical Proceedings including Analytical Communications.– 1993.– Vol. 30.– P. 190–191.
32. Mimura, H. Chromatographic separation of strontium and cesium with mixed zeolite column / H. Mimura [et al.] // Journal of Nuclear Science and Technology.– 1995.– Vol. 32.– № 1.– P. 60–67.
33. Inorganic ion exchanges and adsorbents for chemical processing in the nuclear fuel cycle [Электронный ресурс]: IAEA-TECDOC-337.– Vienna: International Atomic Energy Agency, 1985. URL: http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_337_web.pdf (дата обращения: 26.02.2020).
34. Hofstetter, K.J. The use of the submerged demineralizer system at Three Mile Island / K.J. Hofstetter, C.G. Hitz // Separation Science and Technology.– 1983.– Vol. 18.– P. 1747–1764.
35. Cleaning up wastewater from nuclear contamination in Japan [Электронный ресурс] // Water Environment & Technology.– 2012.– Vol. 24.– № 10.– P. 68–69. URL: http://www.wef.org/publications/page_wet.aspx?id=12884902093&page=ca§ion=Problem%20Solvers (дата обращения: 01.03.2020).

36. Pavel, C.C. Contrasting immobilization behaviour of Cs⁺ and Sr²⁺ cations in a titanosilicate matrix / C.C. Pavel [et al.] // Journal of Materials Chemistry.– 2011.– Vol. 21.– P. 3831–3837.

37. Целищев, Н.Ф. Ионнообменные свойства минералов / Н.Ф. Целищев.– М.: Наука, 1973.– 196 с.

38. Sinha, P.K. Fixation of cesium, strontium and thorium ions in commercial synthetic zeolite matrices by thermal treatment / P.K. Sinha, V. Krishnasamy // Journal of Nuclear Science and Technology.– 1996.– Vol. 33.– № 4.– P. 333–340.

39. Mimura, H. Processing of radioactive waste solutions with zeolites (I). Thermal transformations of Na, Cs and Sr forms of zeolites / H. Mimura, T. Kanno // Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy.– 1980.– Vol. 29.– P. 102–111.

40. Structure Commission of the International Zeolite Association [Электронный ресурс]: URL: iza-structure.org (дата обращения: 01.04.2020).

41. Querol, X. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview / X. Querol [et al.] // International Journal of Coal Geology.– 2002.– Vol. 50.– P. 413–423.

42. Ma, W.P. Characterization and cation exchange properties of zeolite synthesized from fly ashes / W.P. Ma [et al.] // Journal of Materials Research.– 1998.– Vol. 13.– P. 3–7.

43. Mimura, H. Preparation of Ceramic Solid Forms Immobilizing Cesium and/or Strontium and Evaluation of their Physical and Chemical Properties / H. Mimura [et al.] // Nuclear Energy for New Europe 2002.– Kranjska Gora, Slovenia, 2002.– P. 553–560.

44. Clearfield, A. Preparation, structure, and ion-exchange properties of Na₄Ti₉O₂₀ · H₂O / A. Clearfield, J. Lehto // Journal of Solid State Chemistry.– 1988.– Vol. 73.– P. 98–106.

45. Yang, D. Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes / D. Yang [et al.] // Angewandte Chemie is a journal of the German Chemical Society.– 2011.– Vol. 50.– P. 10594–10598.

46. Yang, D. Titanate-based adsorbents for radioactive ions entrapment from water / D. Yang [et al.] // *Nanoscale*.– 2013.– Vol. 5.– P. 2232–2242.

47. Bavykin, D.V. Titanate and titania nanotubes: synthesis, properties and applications / D.V. Bavykin, F.C. Walsh.– Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.– 154 p.

48. Pavel, C.C. Investigations on the ion exchange process of Cs⁺ and Sr²⁺ cations by ETS materials / C.C. Pavel, K. Popa // *Chemical Engineering Journal*.– 2014.– Vol. 245.– P. 288–294.

49. Celestian, A.J. The Mechanism responsible for extraordinary Cs ion selectivity in crystalline silicotitanate / A.J. Celestian [et al.] // *Journal of American Chemical Society*.– 2008.– Vol. 130.– P. 11689–11694.

50. Filipowicz, B. Adsorption of ¹³⁷Cs on titanate nanostructures / B. Filipowicz [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.– 2014.– Vol. 301.– P. 889–895.

51. Zhu, H. Hydrogen titanate nanofibers covered with anatase nanocrystals: a delicate structure achieved by the wetchemistry reaction of the titanate nanofibers / H. Zhu [et al.] // *American Chemical Society*.– 2004.– Vol. 126.– P. 8380–8381.

52. Poojary, D.M. Synthesis, crystal structures, and ion-exchange properties of a novel porous titanosilicate / D.M. Poojary [et al.] // *Chemistry of Materials*.– 1994.– Vol. 6.– № 12.– P. 2364–2368.

53. Khainakov, S.A. Hydrothermal synthesis and characterization of alkali metal titanium silicates / S.A. Khainakov [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*.– 1999.– Vol. 9.– № 1.– P. 269–272.

54. Tranter, T.J. Evaluation of ionsivTM IE-911 as a cesium removal option for inel acidic tank waste / T.J. Tranter [et al.] // *Separation Science and Technology*.– 2005.– Vol. 40.– № 1–3.– P. 157–170.

55. Tomasberger, T. Radiocesium removal from high level liquid waste and immobilisation in sodium silicotitanate for geological disposal / T. Tomasberger [et al.] // *Radiochimica Acta*.– 2001.– Vol. 89.– № 3.– P. 145–149.

56. Чуканов, Н.В. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы / Н.В. Чуканов [и др.] // Успехи химии.– 2008.– Т. 73.– № 3.– С. 227–246.

57. Григорьева, А.А. Структурные особенности илерита из Хибинского щелочного комплекса (Кольский полуостров) / А.А. Григорьева [и др.] // Минеральное разнообразие – исследование и сохранение.– 2011.– Т. 5.– С. 33–36.

58. Bortun, A.I. Hydrothermal synthesis of sodium zirconium silicates and characterization of their properties / A.I. Bortun [et al.] // Chemistry of Materials.– 1997.– Vol. 9.– P. 1854–1864.

59. Sepehrian, H. Separation of Radionuclides on Mesoporous Zirconium Silicate: A Novel Sorbent / H. Sepehrian [et al.] // Separation Science and Technology.– 2008.– Vol. 43.– № 11–12.– P. 3269–3285.

60. Яковенчук, В.Н. Кристаллическая структура и происхождение нового природного цирконосиликата $\text{NaNHfSi}_2\text{O}_7$ / В.Н. Яковенчук [и др.] // XVI Ферсмановская научная сессия ГИ КНЦ РАН.– г. Апатиты: Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН, 2019.– Т. 16.– С. 634–636.

61. Черных, Я.Ю. Магнитные композитные сорбенты для извлечения тяжелых металлов из жидких отходов и их иммобилизации в минералоподобной матрице / Я.Ю. Черных [и др.] // Журнал СФУ. Химия.– 2019.– Т. 12.– № 3.– С. 445–457.

62. Yang, H. In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water / H. Yang [et al.] // Journal of Materials Chemistry: A.– 2014.– Vol. 2.– № 2.– P. 326–332.

63. Ismail, I.M. Preparation, characterization, and utilization of potassium nickel hexacyanoferrate for the separation of cesium and cobalt from contaminated waste water / I.M. Ismail [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.– 1998.– Vol. 237.– № 1–2.– P. 97–103.

64. Sangvanich, T. Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica / T.

Sangvanich [et al.] // Journal of Hazardous Materials.– 2010.– Vol. 182.– № 1–3.– P. 225–231.

65. Watanabe, S. Intra- and inter-atomic optical transitions of Fe, Co, and Ni ferrocyanides studied using first-principles many-electron calculations / S. Watanabe [et al.] // Journal of Applied Physics.– 2016.– Vol. 119.– P. 235102.

66. Милютин, В.В. Современные методы переработки жидких радиоактивных отходов: учеб. пособие для студентов, обуч. по спец. «Химическая технология материалов современной энергетики» / В.В. Милютин [и др.].– Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2015.– 126 с.

67. Luca, V. Tungsten bronze-based nuclear waste form ceramics. Part 3: The system $Cs_{0.3}M_xW_{1-x}O_3$ for the immobilization of radio cesium / V. Luca [et al.] // Journal of Nuclear Materials.– 2006.– Vol. 358.– P. 164–175.

68. Luca, V. Tungsten bronze-based nuclear waste form ceramics. Part 1. Conversion of microporous tungstates to leach resistant ceramics / V. Luca [et al.] // Journal of Nuclear Materials.– 2006.– Vol. 358.– P. 139–150.

69. Zaki, E.E. Separation of cesium from intermediate level waste solutions using zirconyl tungstate ceramic-supported membranes / E.E. Zaki [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.– 2000.– Vol. 246.– P. 361–367.

70. Drabarek, E. Tungstate-based glass ceramics for the immobilization of radio cesium / E. Drabarek [et al.] // Journal of Nuclear Materials.– 2009.– Vol. 384.– P. 119–129.

71. Yavari, R. Sorption of radionuclides on thorium tungstophosphate: a new inorganic ion-exchanger / R. Yavari [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.– 2006.– Vol. 267.– P. 685–690.

72. Griffith, C.S. Ion-exchange properties of microporous tungstates / C.S. Griffith, V. Luca // Chemistry of Materials.– 2004.– Vol. 16.– P. 4992–4999.

73. Luca, V. The immobilization of cesium and strontium in ceramic materials derived from tungstate sorbents / V. Luca [et al.] // «Scientific Basis for Nuclear Waste

Management XXVII» (Materials Research Society Symposia Proceedings).– Kalmar, Sweden: MRS, 2004.– Vol. 807.– P. 303–308.

74. Schneider, S. Molybdophosphate d'ammonium Immobilisé Sur Silice mésoporeuse Pour l'adsorption sélective Du Radiocésium / S. Schneider.– Québec: Laval University, 2012.– 115 p.

75. Tranter, T. J. Evaluation of ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) as a cesium selective sorbent for the removal of ^{137}Cs from acidic nuclear waste solutions / T.J. Tranter [et al.] // *Advances in Environmental Research*.– 2002.– Vol. 6.– № 2.– P. 107–121.

76. Zhaoyi, T. Structural characterization of ammonium molybdophosphate with different amount of cesium adsorption / T. Zhaoyi [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.– 2014.– Vol. 299.– № 3.– P. 1165–1169.

77. Banerjee, D. Recovery of purified radiocesium from acidic solution using ammonium molybdophosphate and resorcinol formaldehyde polycondensate resin / D. Banerjee [et al.] // *Desalination*.– 2008.– Vol. 232.– P. 172–180.

78. Satyanarayana, J. Adsorption studies of cesium on anew inorganic exchanger ammonium molybdophosphate – alumina (AMP- Al_2O_3) / J. Satyanarayana [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.– 1999.– Vol. 242.– P. 11–16.

79. Holdsworth, A.F. The Effect of Gamma Irradiation on the Ion Exchange Properties of Caesium-Selective Ammonium Phosphomolybdate-Polyacrylonitrile (AMP-PAN) Composites under Spent Fuel Recycling Conditions / A.F. Holdsworth [et al.] // *Separations*.– 2019.– Vol. 6.– № 2.– P. 23.

80. Yavari, R. Uptake behavior of titanium molybdophosphate for cesium and strontium / R. Yavari [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.– 2010.– Vol. 286.– P. 223–229.

81. Tranter, T.J. Separation of ^{137}Cs from acidic nuclear waste simulant via an engineered inorganic ion exchanger / T.J. Tranter [et al.] // «Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII» (Materials Research Society Symposia Proceedings).– San Francisco, CA.: MRS, 2004.– Vol. 824.– P. 601–606.

82. Верещагина, Т.А. Полифункциональные микросферические материалы для долговременного захоронения жидких радиоактивных отходов / Т.А. Верещагина [и др.] // Физика и химия стекла.– 2008.– Т. 34.– № 5.– С. 712–726.

83. Wu, Y. Development of adsorption and solidification process for decontamination of Cs-contaminated radioactive water in Fukushima through silica-based AMP hybrid adsorbent / Y. Wu [et al.] // Separation and Purification Technology.– 2017.– Vol. 181.– P. 76–84.

84. Clearfield, A. Mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. I. Sodium ion exchange of α -zirconium phosphate / A. Clearfield [et al.] // The Journal of Physical Chemistry.– 1969.– Vol. 73.– № 10.– P. 3424–3430.

85. Díaz, A. Self-Assembled Monolayers Based Upon a Zirconium Phosphate Platform / A. Díaz [et al.] // Chemistry of Materials.– 2013.– Vol. 25.– № 5.– P. 723–728.

86. Poojary, D.M. X-Ray powder structure and Rietveld refinement of γ -zirconium phosphate, $Zr(PO_4)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$ / D.M. Poojary [et al.] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.– 1995.– № 1.– P. 111–113.

87. Rudolph, W.W. Aqueous solution chemistry of scandium(III) studied by Raman spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations / W.W. Rudolph, C.C. Pye // Journal of Solution Chemistry.– 2000.– Vol. 29.– P. 955–986.

88. Stefánsson, A. Iron(III) complexation in hydrothermal solutions – An experimental and theoretical study / A. Stefánsson [et al.] // 15th International Conference on the Properties of Water and Steam.– Berlin, Germany, 2008.– P. 1–5.

89. Mosby, B.M. Surface modification of layered zirconium phosphates: a novel pathway to multifunctional materials / B.M. Mosby [et al.] // Dalton Transactions.– 2014.– Vol. 43.– P. 10328–10339.

90. Komarneni, S. Use of γ -zirconium phosphate for Cs removal from radioactive waste / S. Komarneni, R. Roy // Nature.– 1982.– Vol. 299.– № 5885.– P. 707–708.

91. Park, H.-S. Immobilization of molten salt waste into $MZr_2(PO_4)_3$ ($M = Li, Na, Cs, Sr$) / H.-S. Park [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.— 2006.— Vol. 268.— № 3.— P. 617–626.
92. Фоменко, Е.В. Состав и строение оболочки алюмосиликатных микросфер золы-уноса, образующихся от сжигания Экибастузского угля / Е.В. Фоменко [и др.] // *Химия твердого топлива*.— 2016.— № 4.— P. 34–43.
93. Blissett, R.S. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash / R.S. Blissett, N.A. Rowson // *Fuel*.— 2012.— Vol. 97.— P. 1–23.
94. Шпирт, М.Я. Использование твердых отходов добычи и переработки углей / М.Я. Шпирт [и др.].— М.: Горное дело “Киммерийский центр”, 2013.— 431 с.
95. Кизельштейн, Л.Я. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л.Я. Кизельштейн [и др.].— М.: Энергоатомиздат, 1995.— 176 с.
96. Кизельштейн, Л.Я. Алюмосиликатные микросферы золы пылеугольного сжигания углей / Л.Я. Кизельштейн [и др.] // *Химия твердого топлива*.— 1987.— № 6.— С. 122–126.
97. Raask, E. Cenospheres in pulverized fuel ash / E. Raask // *Journal of the Institute of Fuel*.— 1968.— Vol. 41.— P. 339–344.
98. Vassilev, S.V. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations / S.V. Vassilev, C.G. Vassileva // *Fuel Processing Technology*.— 1996.— Vol. 47.— № 3.— P. 261–280.
99. Sokol, E.V. Hollow silicate microspheres from fly ashes of the Chelyabinsk brown coals (South Urals, Russia) / E.V. Sokol [et al.] // *Fuel Processing Technology*.— 2000.— Vol. 67.— № 1.— P. 35–52.
100. Rice, R.W. Mechanical properties of ceramics and composites: grain and particle effects / R.W. Rice.— CRC Press, 2000.— 712 p.
101. Blanco, F. Characteristics and properties of lightweight concrete manufactured with cenospheres / F. Blanco [et al.] // *Cement and Concrete Research*.— 2000.— Vol. 30.— № 11.— P. 1715–1722.

102. Barbare, N. Uptake and loss of water in a cenosphere–concrete composite material / N. Barbare [et al.] // *Cement and Concrete Research.*– 2003.– Vol. 33.– № 10.– P. 1681–1686.
103. Chand, N. Correlation of mechanical and tribological properties of organosilane modified cenosphere filled high density polyethylene / N. Chand [et al.] // *Materials Science and Engineering: A.*– 2010.– Vol. 527.– № 21–22.– P. 5873–5878.
104. Deepthi, M.V. Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene–fly ash cenospheres composites / M.V. Deepthi [et al.] // *Materials & Design.*– 2010.– Vol. 31.– № 4.– P. 2051–2060.
105. Johnson, A.A. The behavior of a cenosphere-resin composite under hydrostatic pressure / A.A. Johnson [et al.] // *Ocean Engineering.*– 1970.– Vol. 2.– № 1.– P. 45–46.
106. Jha, N. Sliding wear behavior of aluminum syntactic foam: A comparison with Al – 10 wt. % SiC composites / N. Jha [et al.] // *Tribology International.*– 2011.– Vol. 44.– № 3.– P. 220–231.
107. Rohatgi, P.K. The synthesis, compressive properties, and applications of metal matrix syntactic foams / P.K. Rohatgi [et al.] // *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society.*– 2011.– Vol. 63.– № 2.– P. 36–42.
108. Ozcivici, E. Fabrication and Characterization of Ceramic Foams Based on Silicon Carbide Matrix and Hollow Alumino–Silicate Spheres / E. Ozcivici, R.P. Singh // *Journal of the American Ceramic Society.*– 2005.– Vol. 88.– № 12.– P. 3338–3345.
109. Chávez-Valdez, A. Ultra-low thermal conductivity thermal barrier coatings from recycled fly-ash cenospheres / A. Chávez-Valdez [et al.] // *Acta Materialia.*– 2011.– Vol. 59.– № 6.– P. 2556–2562.
110. Anshits, A.G. Physicochemical and catalytic properties of glass crystal catalysts for the oxidation of methan / A.G. Anshits [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*– 2000.– Vol. 158.– № 1.– P. 209–214.

111. Аншиц, А.Г. Скорость детонации эмульсионных взрывчатых веществ с ценосферами / А.Г. Аншиц [и др.] // Физика горения и взрыва.– 2005.– Т. 41.– № 5.– С. 119–127.

112. Fomenko, E.V. The Composition, Structure, and Helium Permeability of Glass-Crystalline Shells of Cenospheres / E.V. Fomenko [et al.] // Glass physics and chemistry.– 2019.– Vol. 45.– № 1.– P. 36–46.

113. Fomenko, E.V. Novel glass-crystalline membrane materials for helium capture based on fly ash cenospheres / E.V. Fomenko [et al.] // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies.– 2016.– Vol. 10.– № 1000016.– P. 239–253.

114. Фоменко, Е.В. Нанесенные рН-чувствительные спиновые зонды на основе перфорированных ценосфер / Е.В. Фоменко [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая.– 2008.– № 3.– С. 482–487.

115. Vereshchagina, T.A. Ni²⁺-zeolite/ferrosphere and Ni²⁺-silica/ferrosphere beads for magnetic affinity separation of histidine-tagged proteins / T.A. Vereshchagina [et al.] // Dalton Transactions.– 2016.– Vol. 45.– № 1.– P. 1582–1592.

116. Meng, X.-F. Preparation and magnetic properties of nano-Ni coated cenosphere composites / X.-F. Meng [et al.] // Applied Surface Science.– 2010.– Vol. 256.– № 12.– P. 3753–3756.

117. Liu, W. Fabrication of magnetic nanosized α -Fe- and Al₂O₃-Fe-coated cenospheres / W. Liu [et al.] // Powder Technology.– 2008.– Vol. 186.– № 3.– P. 273–277.

118. Pan, J. Molecular imprinted polymers based on magnetic fly-ash-cenosphere composites for bisphenol A recognition / J. Pan [et al.] // Journal of Materials Chemistry.– 2011.– Vol. 21.– P. 15741–15751.

119. Koopman, M. Titania-coated glass microballoons and cenospheres for environmental applications / M. Koopman [et al.] // Journal of Materials Science.– 2009.– Vol. 44.– № 6.– P. 1435–1441.

120. Liu, S. Preparation of α -Fe₂O₃-TiO₂/fly ash cenospheres photocatalyst and its mechanism of photocatalytic degradation / S. Liu [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.– 2015.– Vol. 484.– P. 434–440.

121. Anshits, N.N. The Nature of Nanoparticles of Crystalline Phases in Cenospheres and Morphology of Their Shells / N.N. Anshits [et al.] // *Glass Physics and Chemistry*.– 2005.– Vol. 31.– № 3.– P. 306–315.

122. Fomenko, E.V. Perforated cenosphere-supported pH-sensitive spin probes / E.V. Fomenko [et al.] // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*.– 2008.– Vol. 57.– № 3.– P. 493–498.

123. Anshits, N.N. Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia) / N.N. Anshits [et al.] // *Fuel*.– 2010.– Vol. 89.– P. 1849–1862.

124. Пат. 2212276 Российская Федерация, МПК В03В7/00. Способ разделения ценосфер летучих зол тепловых электростанций [Текст] / А.Г. Аншиц [и др.], заявитель и патентообладатель Аншиц Александр Георгиевич, Левинский Александр Иванович, Верещагин Сергей Николаевич, Подойницын Сергей Владимирович.– № 2001112067/03; заявл. 03.05.2001; опубл. 20.09.2003, Бюл. № 26.– 20 с.

125. Bibby, D.M. Composition and variation of pulverized fuel ash obtained from the combustion of sub-bituminous coals, New Zealand / D.M. Bibby // *Fuel*.– 1977.– Vol. 56.– № 4.– P. 427–431.

126. Ngu, L. Characterization of Ash Cenospheres in Fly Ash from Australian Power Stations / L. Ngu [et al.] // *Energy & Fuels*.– 2007.– Vol. 21.– № 6.– P. 3437–3445.

127. Kolay, P.K. Studies of lagoon ash from Sarawak to assess the impact on the environment / P.K. Kolay, H. Singh // *Fuel*.– 2010.– Vol. 89.– № 2.– P. 346–351.

128. Goodarzi, F. Morphology and chemistry of fine particles emitted from a Canadian coal-fired power plant / F. Goodarzi // *Fuel*.– 2006.– Vol. 85.– № 3.– P. 273–280.

129. Goodarzi, F. Plerosphere and its role in reduction of emitted fine fly ash particles from pulverized coal-fired power plants / F. Goodarzi, H. Sanei // *Fuel*.– 2009.– Vol. 88.– № 2.– P. 382–386.

130. Fisher, G.L. Fly Ash Collected from Electrostatic Precipitators: Microcrystalline Structures and the Mystery of the Spheres / G.L. Fisher [et al.] // *Science*.– 1976.– Vol. 192.– № 4239.– P. 553–555.

131. Vassilev, S.V. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates / S.V. Vassilev [et al.] // *Fuel*.– 2004.– Vol. 83.– № 4–5.– P. 585–603.

132. Fomenko, E.V. Composition and Morphology of Fly Ash Cenospheres Produced from the Combustion of Kuznetsk Coal / E.V. Fomenko [et al.] // *Energy & Fuels*.– 2013.– Vol. 27.– № 9.– P. 5440–5448.

133. Васильева, Н.Г. Микросферические алюмосиликатные сорбенты для отверждения жидких радиоактивных отходов в минералоподобной форме / Н.Г. Васильева [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*.– 2010.– Т. 18.– С. 1–7.

134. Fomenko, E.V. Characterization of Fly Ash Cenospheres Produced from the Combustion of Ekibastuz Coal / E.V. Fomenko [et al.] // *Energy & Fuels*.– 2015.– Vol. 29.– № 8.– P. 5390–5403.

135. Фоменко, Е.В. Состав, строение и гелиевая проницаемость стеклокристаллической оболочки ценосфер / Е.В. Фоменко [и др.] // *Физика и химия стекла*.– 2019.– Т. 45.– № 1.– С. 42–55.

136. Вдовенко, М.И. Минеральная часть энергетических углей / М.И. Вдовенко.– Алта-Ата: Наука, 1973.– 256 с.

137. Пат. 2262383 Российская Федерация, МПК В01J20/30, В01J20/10. Способ получения микросферического сорбента для очистки жидких отходов от радионуклидов, ионов цветных и тяжелых металлов [Текст] / А.Г. Аншиц [и др.]

заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии СО РАН.– № 2004112726/15; заявл. 26.04.2004; опубл. 20.10.2005, Бюл. № 26.– 10 с.

138. Данилин, Д.Д. Неорганические сорбенты на основе модифицированных микросфер для очистки жидких радиоактивных отходов / Д.Д. Данилин, В.С. Дрожжин // Радиохимия.– 2007.– Т. 49.– № 3.– С. 283–286.

139. Wang, D. Conversion of fly ash cenosphere to hollow microspheres with zeolite/mullite composite shells / D. Wang [et al.] // Advanced Functional Materials.– 2003.– Vol. 13.– P. 563–556.

140. Wang, D.J. Hollow cancrinite zeolite spheres in situ transformed from fly ash cenosphere / D.J. Wang [et al.] // Chinese Chemical Letters.– 2003.– Vol. 14.– № 12.– P. 1299–1302.

141. Lu, J. The application of silicalite-1/fly ash cenosphere (S/FAC) zeolite composite for the adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) / J. Lu [et al.] // Journal of Hazardous Materials.– 2009.– Vol. 165.– P. 120–125.

142. Tao, H. Preparation of magnetic ZSM-5/Ni/fly-ash hollow microspheres using fly-ash cenospheres as the template / H. Tao [et al.] // Materials Letters.– 2009.– Vol. 63.– P. 203–205.

143. Пат. 2190890 Российская Федерация, МПК G 21 F 9/16. Метод отверждения радиоактивных и других опасных отходов [Текст] / А.Г. Аншиц [и др.], заявитель и патентообладатель Научно-исследовательское учреждение СО РАН "Институт химии и химической технологии"; Федеральное государственное унитарное предприятие "Горно-химический комбинат"; Государственное унитарное предприятие "Научно-производственное объединение "Радиевый институт им. В. Г. Хлопина".– № 2000126658/06; заявл. 25.10.2000; опубл. 10.10.2002, Бюл. № 28.– 13 с.

144. Пат. 2165110 Российская Федерация, МПК G 21 F 9/04, G 21 F 9/16, C04B38/00. Керамическая губка для концентрирования и отверждения жидких особо опасных отходов и способ ее получения [Текст] / А.Г. Аншиц [и др.],

заявитель и патентообладатель Аншиц Александр Георгиевич.– № 99109609/06; заявл. 28.04.1999; опубл. 10.04.2001, Бюл. № 10.– 8 с.

145. Anshits, N.N. Composition, morphology, properties of coal fly ash microspheres and their application for conditioning liquid radioactive waste / N.N. Anshits [et al.] // International Journal of Nuclear Energy Science and Technology.– 2006.– Vol. 2.– № 1/2.– P. 8–24.

146. Tranter, T.J. An inorganic microsphere composite for the selective removal of $^{137}\text{Cesium}$ from acidic nuclear waste solutions. 1: Equilibrium capacity and kinetic properties of the sorbent / T.J. Tranter [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange.– 2009.– Vol. 27.– № 2.– P. 199–218.

147. Vereshchagina, T.A. One-step fabrication of hollow aluminosilicate microspheres with a composite zeolite/glass crystalline shell by direct conversion of coal fly ash cenospheres / T.A. Vereshchagina [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials.– 2013.– Vol. 169.– P. 207–211.

148. Tranter, T.J. An inorganic microsphere composite for the selective removal of $^{137}\text{cesium}$ from acidic nuclear waste solutions. 2: Bench-scale column experiments, modeling, and preliminary process design / T.J. Tranter [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange.– 2009.– Vol. 27.– № 2.– P. 219–243.

149. ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-97). Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности.– М.: Стандартинформ, 1997.– 13 с.

150. Greg, S.J. Adsorption, surface area, porosity / S.J. Greg, K.S.W. Singh.– London: Academic Press, 1982.– 304 p.

151. БД по порошковым дифрактограммам неорганических и органических веществ [Электронный ресурс], 2004. URL: <http://www.icdd.com/>

152. Reitveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. Reitveld // Journal of Applied Crystallography.– 1969.– Vol. 2.– P. 65–71.

153. Solovyov, L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization / L.A. Solovyov // *Journal of Applied Crystallography*.– 2004.– Vol. 37.– P. 743–749.

154. ИСО 9277:2010-09 (E). Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа с применением метода Брункера, Эммета и Теллера (ВЕТ-метод).– М.: Стандартинформ, 2016.– 30 с.

155. Harkins, W.D. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid / W.D. Harkins, G. Jura // *Journal of the American Chemical Society*.– 1944.– Vol. 66.– P. 1366–1373.

156. Webb, P. Analytical methods in fine particle technology / P. Webb, C. Orr.– Norcross, GA.: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.– 301 p.

157. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Книга 2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов [и др.] / Под ред. Ю.А. Золотова.– М.: Высшая школа, 2002.– 494 с.

158. Термические константы веществ: справочник: в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко.– М.: ВИНТИ, 1979.

159. Onishi, H. Spectrophotometric determination of rare earth elements and thorium with arsenazo / H. Onishi [et al.] // *Analytica Chimica Acta*.– 1962.– Vol. 26.– P. 528–531.

160. Trens, P. Formation of mesoporous, zirconium (IV) oxides of controlled surface areas / P. Trens [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*.– 1998.– Vol. 8.– № 9.– P. 2147–2152.

161. Голубева, О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Голубева Ольга Юрьевна.– Санкт-Петербург, 2016.– 438 с.

162. Чернова, Е.А. Синтез и структурные особенности слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных тиодиацетат-анионами / Е.А. Чернова [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».– 2013.– Т. 5.– № 1.– С. 28–34.

163. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов.– Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999.– 470 с.

164. Ravikovitch, P.I. Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores: equilibrium, pore blocking and cavitation / P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark // *Langmuir*.– 2002.– Vol. 18.– P. 9830–9837.

165. Кутергин, А.С. Получение и свойства гранулированных сорбентов на основе природных алюмосиликатов: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.02 / Кутергин Андрей Сергеевич.– Екатеринбург, 2007.– 165 с.

166. Мاستрюкова, Т.А. Экстракционные свойства нейтральных фосфорорганических соединений для фракционирования радиоактивных отходов / Т.А. Мастрюкова [и др.] // *Российский химический журнал*.– 2005.– Т. 49.– № 2.– С. 86-96.

167. Basualto, C. Lanthanide sorbent based on magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus extractants / C. Basualto [et al.] // *Science and Technology of Advanced Materials*.– 2015.– Vol. 16.– № 3.– P. 035010.

168. Sarkar, A. A novel sol-gel synthesis of mesoporous ZrO_2 - MoO_3 / WO_3 mixed oxides / A. Sarkar [et al.] // *Microporous and mesoporous materials*.– 2008.– Vol. 115.– P. 426–431.

169. Whittingham, M.S. The hydrothermal synthesis of new oxide materials / M.S. Whittingham [et al.] // *Solid State Ionics*.– 1995.– Vol. 75.– P. 257–268.

170. Clearfield, A. The preparation and crystal structure of a basic zirconium molybdate and its relationship to ion exchange gels / A. Clearfield, R.H. Blessing // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*.– 1972.– Vol. 34.– P. 2643–2663.

171. Чуканов, Н.В. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы / Н.В. Чуканов [и др.] // Успехи химии.– 2004.– Т. 73.– № 3.– С. 227–246.

172. Chukanov, N.V. Heterosilicates with Tetrahedral-Octahedral Frameworks: Mineralogical and Crystal-Chemical Aspects / N.V. Chukanov, I.V. Pekov // Reviews in Mineralogy and Geochemistry.– 2005.– Vol. 57.– № 1.– P. 105–143.

173. El-Naggar, I.M. Sorption mechanism for Cs⁺, Co²⁺ and Eu³⁺ on amorphous zirconium silicate as cation exchanger / I.M. El-Naggar [et al.] // Solid State Ionics.– 2007.– Vol. 178.– № 11–12.– P. 741–747.

174. Jing, Z. Hydrothermal synthesis of pollucite, analcime and their solid solutions and analysis of their properties / Z. Jing [et al.] // Journal of Nuclear Materials.– 2017.– Vol. 488.– P. 63–69.

175. Rachkova, N.G. Immobilization of U, Ra, and Th compounds with analcime-containing rock and hydrolysis lignin / N.G. Rachkova, A.I. Taskaev // Radiochemistry.– 2011.– Vol. 53.– № 3.– P. 314–321.

176. Vereshchagina, T.A. Synthesis and structure of analcime and analcime-zirconia composite derived from coal fly ash cenospheres / T.A. Vereshchagina [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials.– 2018.– Vol. 258.– P. 228–235.

177. Begley, E.R. Zirconia-alumina-silica refractories / E.R. Begley, P.O. Herndon // Refractory Materials.– 1971.– Vol. 5.– P. 185–208.

178. Vereshchagina, T.A. Microsphere zeolite materials derived from coal fly ash cenospheres as precursors to mineral like aluminosilicate hosts for ^{135,137}Cs and ⁹⁰Sr / T.A. Vereshchagina [et al.] // Journal of Nuclear Materials.– 2013.– Vol. 437.– P. 11–18.

179. Barrer, R.M. Hydrothermal chemistry of zeolites / R.M. Barrer.– New York: Academic Press, 1982.– 360 p.

180. Hegazy, E.Z. Preparation and characterization of Ti and V modified analcime from local kaolin / E.Z. Hegazy [et al.] // Applied Clay Science.– 2010.– Vol. 49.– P. 149–155.

181. Pecharsky, V. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials / V. Pecharsky, P. Zavalij.– Switzerland, AG: Springer US, 2009.– 744 p.

182. Верещагин, С.Н. Получение микросферических цеолитов из стеклокристаллических ценосфер энергетических зол / С.Н. Верещагин [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития.– 2008.– Т. 16.– С. 519–527.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору химических наук Верещагиной Татьяне Александровне, а также заведующему лабораторией каталитических превращений малых молекул доктору химических наук, профессору, заслуженному деятелю науки РФ Анщицу Александру Георгиевичу за важные замечания и советы по выполнению работы.

Выражаю благодарность коллегам из лаборатории каталитических превращений малых молекул ИХХТ СО РАН за помощь в работе над диссертацией и неоценимую поддержку: к.х.н. Верещагину С.Н. за анализ образцов методом СТА, к.х.н. Фоменко Е.В. за предоставление узких фракций ценосфер, Юмашеву В.В. за определение удельной поверхности, Соловьеву Л.А. за выполнение рентгенофазового анализа.

Также хочу поблагодарить сотрудников лаборатории рентгеновских и спектральных методов анализа ИХХТ СО РАН принимавших участие в выполнении этой работы: к.х.н. Жижаева А.М. за съёмку полированных срезов ценосфер, к.х.н. Мазурову Е.В. за выполнение электронно-микроскопических исследований, Левицкую О.А. и Кузик В.Р. за определение концентрации цезия и стронция, а также Бондаренко Г.Н. за выполнение рентгенофазового анализа.

Отдельную благодарность выражаю своей семье за веру в меня и поддержку.