

На правах рукописи



ЯНИЧЕВА Наталия Юрьевна

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ ГРУППЫ ИВАНЮКИТА
ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

Специальность – 05.17.01
«Технология неорганических веществ»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты
2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Кольском научном центре Российской академии наук (КНЦ РАН) и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Научный руководитель: **Николаев Анатолий Иванович,**
доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты: **Голубева Ольга Юрьевна**
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории исследования наноструктур
Института химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург

Чуппина Светлана Викторовна
доктор химических наук, научный руководитель
химических технологий ООО «Группа НМП» –
управляющая организация АО «Нева металл
посуда», г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Белгородский государственный
технологический университет им. В.Г. Шухова»

Защита состоится 06 октября 2017 г. в _____ на заседании
диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии
редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН по
адресу: 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, д. 26 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и
технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ
РАН и на сайте <http://chemi-ksc.ru>.

Автореферат разослан «____» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.



П. Б. Громов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Накопление радиоактивных отходов (РАО) на предприятиях атомной энергетики и ВПК – глобальная проблема цивилизации, чреватая катастрофами регионального и общечеловеческого масштаба. Применяемые во всех странах методы иммобилизации радионуклидов посредством битумирования, цементирования или остекловывания жидких радиоактивных отходов (ЖРО) являются временной мерой, не гарантирующей надёжной фиксации радионуклидов в составе соответствующих матриц. Наиболее безопасными для возможного природного воздействия являются минералоподобные керамические матрицы, состоящие из химически и механически устойчивых фаз, способных долгое время (сотни-тысячи лет) хранить в себе достаточно большое количество радионуклидов без существенного изменения их кристаллической структуры в результате самооблучения. До недавнего времени наиболее перспективной представлялась технология иммобилизации радионуклидов в составе минералоподобной керамики Синрок (**synthetic rock**) Австралийской организации по ядерным исследованиям и технологиям ANSTO, для получения которой ЖРО после концентрирования смешивают с титанатной шихтой и прокаливают при температурах порядка 1000-1500°C. Типичная Синрок-керамика состоит из цирконолита, перовскита, голландита и различных сплавов. Однако эта сложная и энергозатратная технология так и не получила широкого применения, поэтому разработка новых более эффективных и дешёвых технологий сорбции радионуклидов из ЖРО и их дальнейшей иммобилизации в составе устойчивых минералоподобных матриц является актуальной задачей.

Открытие в Хибинском массиве природных титаносиликатов группы иванюкита, обладающих ионообменными свойствами в отношении одно-, двух- и трёхвалентных катионов металлов и способных образовывать титанатную керамику Синрок-типа при нагревании свыше 700°C, создало предпосылки для решения обозначенной актуальной проблемы на базе сырья и отходов горнодобывающих предприятий Мурманской области и определили цель и основные задачи данной работы.

Цель работы – разработка эффективных технологий гидротермального синтеза иванюкита (SIV – Synthetic IVanyukite) и его модификаций из доступного сырья и отходов кольских горнодобывающих предприятий, изучение сорбционных свойств полученных продуктов по отношению к ЖРО различного состава, а также определение оптимальных условий перевода образовавшихся радиоактивных осадков в титанатную керамику.

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

– изучение кристаллической структуры иванюкита-Na-T, иванюкита-K и его Cs-обменной формы с целью оптимизации процесса гидротермального

синтеза и создания новых модификаций SIV (-Cs, -Cu, -Nb и др.) для решения конкретных задач;

- разработка принципиальной схемы гидротермального синтеза монофазного SIV из местного минерального сырья и отходов горнорудного производства;
- изучение структурной устойчивости и сорбционных свойств SIV в кислых, нейтральных и щелочных растворах различных солей и концентраций;
- изучение процесса и продуктов отжига отработанных форм SIV, оценка потерь катионов при переходе SIV в титанатную керамику Синрок-типа и подбор оптимального температурного режима отжига;
- проведение экспериментов по сорбции радионуклидов из модельных растворов и реальных ЖРО на SIV, а также по переводу образовавшихся осадков в титанатную керамику.

Научная новизна работы включает:

- уточнение кристаллической структуры иванюкита-Na-T, решение кристаллической структуры иванюкита-K и иванюкита-Cs, подтверждение идентичности кристаллических структур иванюкита-Na и SIV, а также соответствующих обменных форм методом Ритвельда;
- определение оптимальных условий кристаллизации SIV в гидротермальных системах различного состава;
- определение механизма протекания сорбции на SIV и кинетики обменных реакций между SIV и водными растворами различных солей, а также изучение влияния макропримесей на сорбцию цезия и стронция на SIV;
- определение предела термической устойчивости SIV и его модификаций, а также кинетики титанатного минералообразования при прокаливании SIV-Cs, SIV-Sr, SIV-CsSr и SIV-CsSr+LT-CsSr.

Практическая значимость работы определяется:

- разработкой новых схем гидротермального синтеза SIV из композиций на основе продуктов хлорной переработки лопарита, позволивших сократить температуру процесса с 230 до 160°C, а его длительность с 3 суток до 11 часов, без ухудшения сорбционных характеристик продукта;
- обоснованием и экспериментальным подтверждением возможности использования остаточного Na-K-Si-раствора в обороте;
- определением условий и кинетики сорбции Cs⁺ и Sr²⁺ из модельных и реальных ЖРО различного состава на SIV;
- экспериментальным подтверждением высокого значения коэффициента распределения (K_d) ¹³⁷Cs на SIV, сопоставимого со значениями, полученными на ферроцианидных сорбентах, и K_d ⁹⁰Sr в присутствии ионов кальция, превышающего аналогичную величину для всех испытанных сорбентов;

- получением Nb-содержащего SIV, ещё более устойчивого в кислых и щелочных средах;
- определением условий перевода SIV-(Cs,Sr) в устойчивую титанатную керамику (рутил, таусонит, титанаты со структурой пироклора, лейцита и голландита) с сокращением объёма РАО на 2-3 порядка в зависимости от активности ЖРО.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В ходе катионного обмена между тригональным иванюкитом-Na-T и водным раствором CsCl сначала происходит удаление части натрия из каналов титаносиликатного каркаса с перемещением катионов калия в центральную позицию, частичным протонированием титанокислородных кластеров и переходом соединения в кубическую модификацию, а затем обмен катионов калия на катионы цезия уже без изменения позиции катиона щелочного металла и симметрии титаносиликатного каркаса.

2. Гидротермальный синтез монофазных SIV из композиций на основе титансодержащих продуктов хлорной переработки ловозёрского лопарита и кремнеземных техногенных отходов комбината «Печенганикель» осуществим при $T \geq 160^\circ\text{C}$ в течение 11 и более часов, с возможным использованием остаточного Na-K-Si-раствора в обороте. Замена в исходной композиции натрия на калий, обоих этих катионов на цезий или части титана на ниобий позволяет получить соответственно калиевый, цезиевый и ниобо-титановые аналоги SIV.

3. Сорбция Cs^+ и Sr^{2+} на SIV из растворов различного катионного состава происходит в широком диапазоне pH за 2-10 минут, что позволяет использовать данный сорбент в технологии селективного извлечения ^{137}Cs и ^{90}Sr из ЖРО и кубовых остатков ВВЭР- и РБМК-типов. Замена части титана в структуре SIV ниобием повышает устойчивость сорбента в кислых и сильнощелочных средах. Другие обменные формы SIV включают H-, K-, Ca-, Mg-, Ba-, Co-, Ni-, Cu-, Zn-, La-, Ce-, Eu-содержащие модификации.

4. Переход SIV-(Cs,Sr) в устойчивую титанатную керамику, состоящую из рутила, таусонита и сложных титанатов со структурой пироклора, голландита и лейцита, происходит в температурном интервале $600-900^\circ\text{C}$, что позволяет использовать SIV в технологии прямой переработки ЖРО в титанатную керамику Синрок-типа с сокращением объёма отходов в 250 раз.

Объекты и методы исследования. Образцы иванюкита-Na из щелочного пегматита в апатит-нефелиновых рудах месторождения Коашва (коллекция В.Н. Яковенчука) исследованы методами кристаллооптики (Leica Microsystems S6D, СПбГУ, совм. с Т.Л. Паникоровским), монокристалльного рентгеноструктурного анализа (Oxford Diffraction SuperNova, СПбГУ, совм. с Т.Л. Паникоровским). Синтез SIV и его K-, Cs-, Nb-модификаций осуществлён в 0.04-7.5 литровых автоклавах

фирмы Parr Instrument и собственного производства (ЦНМ КНЦ РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН). Синтетические образцы изучены методами рентгенофазового анализа (УРС-1, ГИ КНЦ РАН, совм. с Е.А. Селивановой и М.В. Тороповой; Bruker D2 Phaser, СПбГУ, совм. с Е.С. Житовой), сканирующей электронной микроскопии (Leo-1450/Quantaх, ГИ КНЦ РАН, совм. с Я.А. Пахомовским, Е.Э. Савченко и А.В. Базай), анализа поверхности (TriStar II 3020, ИХТРЭМС КНЦ РАН, совм. с А.И. Князевой), термического анализа (STA 449 F3 NETZSCH, СПбГУ, совм. с С.Н. Бритвиным и Т.Л. Паникоровским; STA 409 PC NETZSCH, ИХТРЭМС КНЦ РАН, совм. с Н.Л. Михайловой), терморентгеноструктурного анализа (Rigaku Ultima IV, СПбГУ, совм. с М.Г. Кржижановской, Е.С. Житовой и С.Н. Бритвиным), ИК-спектроскопии (Nicolet 6700, ИХТРЭМС КНЦ РАН, совм. с О.А. Залкиндо и Г.И. Кадыровой; Bruker Vertex 70, СПбГУ, совм. с Т.Л. Паникоровским), масс-спектрометрии (ELAN 9000 DRC-e, ИХТРЭМС КНЦ РАН, совм. с И.Р. Елизаровой и О.В. Рыбалкиной), спектрометрии (Shimadzu ICPE-900, Aanalyst 400, КВАНТ-2А, ИХТРЭМС КНЦ РАН, совм. с О.В. Рыбалкиной и И.В. Глуховской), спектрофотометрии (LEKI SS 2107UV, ИХТРЭМС КНЦ РАН, совм. с О.П. Адкиной). Измерение pH растворов производили с помощью pH-метра 410 (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Удельную активность ^{137}Cs и ^{90}Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом (СКС-50М, ИФХЭ РАН, совм. с В.В. Милютиным и Н.А. Некрасовой; УИМ-2-2Д, ФГУП «РосРАО», совм. с О.А. Огиновой). Исследование состава керамик на основе нерадиоактивных обменных форм SIV включало микрозондовый анализ с помощью электронно-зондового микроанализатора Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН, совм. с Я.А. Пахомовским, Е.Э. Савченко). При обработке и анализе полученных данных применяли компьютерные программы CrysAlisPro, SHELX (уточнение кристаллических структур), Topas 4.2 (уточнение кристаллических структур методом Ритвельда), OriginPro 8.0 (обработка дифрактограмм и ИК-спектров), MS Excel, Statsoft Statistica-9.0 (статистический анализ), MINAL (расчёт кристаллохимических формул).

Достоверность результатов работы подтверждена сходимостью результатов параллельных опытов по синтезу, сорбции и отжигу, сопоставимостью полученных результатов для природных и синтетических аналогов, а также с данными других авторов по аналогичным сорбентам; использованием современных подходов к изучению кристаллических соединений и общепризнанно высокой квалификацией специалистов в области минералогии, химической технологии, материаловедения, кристаллохимии и радиохимии, участвовавших в получении и интерпретации результатов.

Личный вклад автора состоял в подготовке аналитического обзора литературных данных, определении условий синтеза SIV и его модификаций, самом синтезе, планировании и проведении ионообменных экспериментов,

интерпретации и обобщении полученных данных, специализированной подготовке образцов для всех проведённых исследований и участия в самих этих исследованиях, написании статей и заявок на изобретения, подготовке докладов конференций.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на Всероссийской конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2013), ежегодных научно-технических конференциях «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2014, 2015, 2016, 2017), XII Всероссийской Ферсмановской научной сессии Кольского отделения РАО (Апатиты, 2015), IX Российском семинаре «Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений» (Магнитогорск, 2014), Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015), 7-ой Всероссийской цеолитной конференции имени К. И. Замараева «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2015), Международном симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM (Санкт-Петербург, 2015), выставке «III Дни инноваций Мурманской области» (Мурманск, 2015), 8-ой интернациональной выставке-конференции «АтомЭко-2015» (Москва, 2015), Всероссийской научной конференции «Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 2016), XV Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Современные исследования в геологии» (Санкт-Петербург, 2016), Стартап туре «StartUp Tour» (Калининград, 2016), VI Международной конференции «Ядерные технологии XXI века» (Минск, 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016) и Первом Российском кристаллографическом конгрессе (Москва, 2016).

Публикации. Результаты проведённых исследований представлены в 2 статьях в отечественных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских и докторских диссертаций, 1 статье в международном журнале, индексируемом WoS, 1 патенте РФ и 16 статьях в прочих отечественных журналах, сборниках трудов и материалах совещаний.

Объём и структура работы. Диссертационная работа (160 стр.) состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы и 3 приложений, содержит 43 таблицы, 62 рисунка и 167 источников. В *главе 1* приведен аналитический обзор, включающий краткую характеристику титаносиликатов фармакосидеритового типа (ТСФТ) и их синтетических аналогов, данные по составам, типам и методам переработки ЖРО и окончательной иммобилизации радионуклидов. В *главе 2* описаны объекты и методы исследования. В *главе 3* представлены результаты монокристалльного

исследования кристаллической структуры минералов группы иванюкита (иванюкита-Na-T, иванюкита-K и его Cs-замещенной формы) и охарактеризованы особенности процесса ионного обмена в титаносиликатах группы иванюкита. В *главе 4* приведены результаты исследований по синтезу и модифицированию SIV. *Глава 5* посвящена разработке технологии синтеза SIV и его модификаций. В *главе 6* приведены результаты исследования ионообменных свойств SIV и его модификаций. В *главе 7* представлены результаты изучения процесса преобразования SIV и его Cs-, Sr-, и Cs-Sr-форм в минералоподобную титанатную керамику Синрок-типа, а также результаты эксперимента по переводу реальных ЖРО водо-водяных реакторов ядерных подводных лодок (ВВР ЯПЛ) в титанатную керамику при помощи SIV.

Благодарности. Работа выполнена в лаборатории химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов ИХТРЭМС КНЦ РАН и отделе исследований природных и синтетических нано- и микропористых веществ КНЦ РАН под руководством чл.-корр. РАН А.И. Николаева, которому автор выражает искреннюю благодарность за постоянную поддержку, помощь и полезные советы при выполнении данной работы. По вопросам минералогии и кристаллографии автор консультировался с д.г.-м.н. Г.Ю. Иванюком, к.г.-м.н. Е.А. Селивановой, к.г.-м.н. В.Н. Яковенчуком, чл.-корр. РАН С.В. Кривовичевым, к.г.-м.н. Е.С. Житовой, Т.Л. Паникоровским; по вопросам синтеза – с д.т.н. Л.Г. Герасимовой, к.г.-м.н. Д.В. Спиридоновой; по проблемам сорбции – с д.т.н. М.В. Масловой, д.т.н. В.И. Иваненко; по методам исследования – с к.т.н. И.Р. Елизаровой, к.г.-м.н. Я.А. Пахомовским, д.г.-м.н. С.Н. Бритвиным, к.г.-м.н. М.Г. Кржижановской; по вопросам патентования – с В.П. Ковалевским и В.Д. Константиновой. В совместных экспериментах и исследованиях принимали участие к.т.н. Г.О. Калашникова, Я.Ю. Ганичева, к.г.-м.н. Ю.А. Михайлова, к.г.-м.н. А.В. Базай, Е.Э. Савченко, О.А. Огинова, д.х.н. В.В. Милютин, В.Н. Коровин, к.х.н. А.Г. Касиков, Н.Л. Михайлова, А.И. Князева, О.А. Залкинд, к.х.н. Г.И. Кадырова, Н.В. Мудрук, О.В. Рыбалкина, И.В. Глуховская, Е.А. Поздеева, О.П. Адкина, Т.А. Соснова. Всем перечисленным лицам и коллективам автор выражает глубокую признательность за неизменный интерес к работе, обсуждение полученных результатов, помощь и поддержку на протяжении всех этапов исследования. Отдельно автор выражает глубокую благодарность А.А. Яничеву за неоценимую поддержку и участие при подготовке диссертации. Исследования выполнялись по государственному заданию 0226-2014-0004 при дополнительной финансовой поддержке в рамках программы «УМНИК-2014», гранта РФФИ 12-05-98802 и программ президиума РАН 17 и 45 с привлечением оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

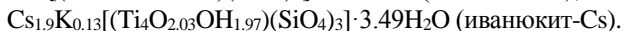
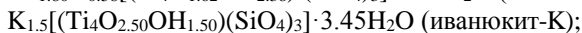
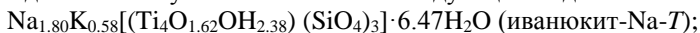
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и определены задачи исследования. Раскрыта логика организации работ от изучения природных прототипов к синтезу их аналогов из местного сырья, детальному исследованию современными методами и определению областей практического использования. Отмечены наиболее интересные с научной и практической точек зрения результаты, изложены положения, выносимые на защиту. Отражены личный вклад автора и степень апробации результатов.

В первой главе представлен анализ литературы по кристаллохимии, способам синтеза и ионообменным свойствам ТСФТ. Проанализированы положительные и отрицательные стороны известных способов их получения. Изучены характеристики неорганических сорбционных материалов, используемых для извлечения радионуклидов из ЖРО и их дальнейшей локализации в твёрдой форме посредством цементирования, битумирования, остекловывания и получения керамики. Установлено, что в настоящее время не существует технологических процессов, позволяющих производить комплексную одностадийную очистку ЖРО с возможностью дальнейшего долговременного содержания продуктов очистки в стабильном состоянии.

Во второй главе представлено описание объектов, аппаратуры, методик и методов исследований (см. выше), а также приведены используемые в работе реактивы, материалы и продукты переработки минерального сырья месторождений Мурманской области.

В третьей главе приведены результаты монокристалльных исследований кристаллической структуры иванюкита-Na-T, иванюкита-K и его Cs-замещённой формы, представляющей особый интерес для радиохимии. На основании расшифровки и уточнения структуры кристаллохимические формулы этих соединений могут быть записаны в следующем виде:



Основу кристаллической структуры минералов группы иванюкита составляет трёхмерный титаносиликатный каркас фармакосидеритового типа (рисунок 1), образованный кубанитоподобными кластерами из 4 рёберносвязанных октаэдров TiO_6 , которые, в свою очередь, соединяются друг с другом через вершины одиночных тетраэдров SiO_4 . В результате образуется открытый микропористый каркас $[\text{Ti}_4\text{O}_3(\text{OH})(\text{SiO}_4)_3]^{3-}$ с системой из 3 групп взаимно перпендикулярных каналов, образованных восьмичленными кольцами диаметром $3,5 \text{ \AA}$, в которых локализуются катионы Na^+ , K^+ и молекулы H_2O .

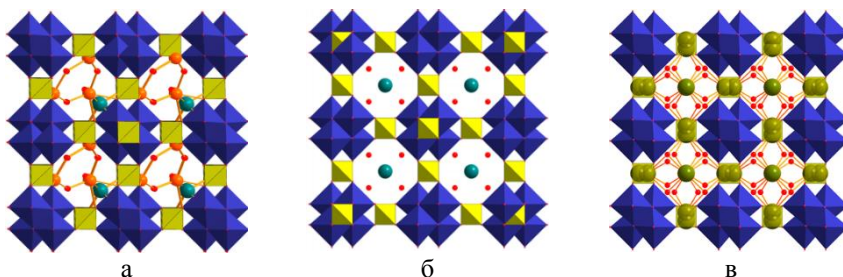


Рисунок 1 – Кристаллическая структура иванюкита-Na-T (а), иванюкита-K (б) и иванюкита-Cs (в). Синие октаэдры – TiO_6 , жёлтые тетраэдры – SiO_4 , оранжевые шарики – Na^+ , голубые – K^+ , желтые – Cs^+ , красные – H_2O

Уточнение структуры иванюкита-Na-T ($R3m$, a 10.932, c 13.609 Å, V 1408.5(12) Å³, $Z=3$) с фактором сходимости $R_1=0.09$ подтвердило его структурную модель, в которой катионы Na^+ и K^+ занимают неэквивалентные кристаллографические позиции, обуславливающие ромбоэдрическое искажение титаносиликатного каркаса (см. рисунок 1а). Кристаллическая структура иванюкита-K (протонированная форма иванюкита, внекаркасная катионная часть которого может быть представлена в виде $\{\text{H}_2\text{K}\}^{3+}$) решена в пространственной группе $P-43m$ (a 7.8711 Å, V 487.65 Å³) с фактором сходимости $R_1=0.046$.

Установлено, что снятие вызываемых катионами натрия напряжений и переход титаносиликатного каркаса в кубическую форму сопровождается миграцией катионов K^+ и молекул H_2O в центр восьмичленного кольца (см. рисунок 1б).

Кристаллическая структура иванюкита-Cs (рисунок 1в) решена в пространственной группе $P-43m$ (a 7.810 Å, V 476.4 Å³) с фактором сходимости $R_1=0.073$. Катионы Cs^+ занимают в ней расщепленные позиции в центре каналов, образованных восьмичленными кольцами, с 32-процентной заселённостью и расстоянием $\text{Cs}-\text{Cs}$ 0.76(2) Å. Полученные результаты позволили более полно понять особенности процесса ионного обмена в титаносиликатах группы иванюкита и сформулировать первое защищаемое положение (см. выше).

В четвертой главе представлены результаты исследований по получению гидротермальным способом и посредством ионного обмена синтетических аналогов природных иванюкитов (SIV-T, SIV-C, SIV-K, SIV-Cu), а также неизвестных в природе SIV-Cs, SIV:Nb-T и SIV:Nb-K (с содержанием Nb до 10 мас.%) с использованием в качестве исходных компонентов недорогих реагентов и прекурсоров на основе минерального и техногенного сырья Кольского полуострова.

Синтез осуществляли с использованием хлоридного раствора пероксокомплексов Ti(IV), полученного добавлением $TiCl_4$ к раствору пероксида водорода. В качестве кремнийсодержащего реагента был использован коллективный раствор силиката натрия и гидроксидов натрия и калия (SIV-T, SIV-C, SIV:Nb-T) или аморфного кремнезема и гидроксидов калия или цезия (SIV-K, SIV:Nb-K, SIV-Cs). Для получения SIV:Nb в кремнийсодержащий щелочной раствор при перемешивании вводили соответствующее количество щелочного ниобиевого раствора.

Смешение реагентов осуществлялось посредством приливания титансодержащего реагента к кремнийсодержащему при непрерывном перемешивании. Затем производилась выдержка полученной титанокремниевой композиции в автоклаве без перемешивания при температуре 160-230°C и давлении, соответствующем давлению насыщенных паров воды при данной температуре, в течение заданного времени. Объём автоклавов составлял от 0.04 до 7.5 л, степень заполнения – 50-70%. Образовавшуюся твердую фазу отделяли от раствора фильтрованием под вакуумом, промывали 5-кратным объёмом дистиллированной воды и высушивали при температуре 65°C. Состав конечного титаносиликатного продукта определяется, в первую очередь, исходным соотношением компонентов, а также температурой (автогенным давлением) и кинетикой гидротермального синтеза. Нами отработано стабильное получение как монофазных образцов всей серии SIV, так и полифазных продуктов с переменным количественным соотношением SIV, IONSIV IE-911 и др.

В зависимости от условий эксперимента, могут быть целенаправленно получены две морфологические разновидности SIV (рисунок 2): SIV_D, состоящий из плоских частиц размером до 2 мкм, срастающихся в агломераты, либо SIV_P, образованный крупными агрегатами, состоящими из плоских частиц размером меньше 150 нм.

При этом SIV_P обладает более развитой поверхностью и вдвое большим диаметром макропор, его поровая система является однородной и преимущественно представлена крупными мезопорами, что обуславливает лучшую кинетику сорбции различных катионов именно на SIV_P, достаточно прочные агрегаты которого, к тому же, могут быть использованы в динамическом режиме сорбции без предварительного гранулирования.

Рентгеноструктурное изучение продуктов, полученных в ходе гидротермального синтеза из одной и той же исходной композиции в течение 1-36 ч, показало, что хорошо раскристаллизованный SIV формируется за 12 и более часов (продукты 1-5 на рисунке 3). При меньшем времени синтеза значительная часть титана ещё находится в составе (полу)аморфных продуктов, а более длительная выдержка SIV в автоклаве его структурного состояния существенно не изменяет.

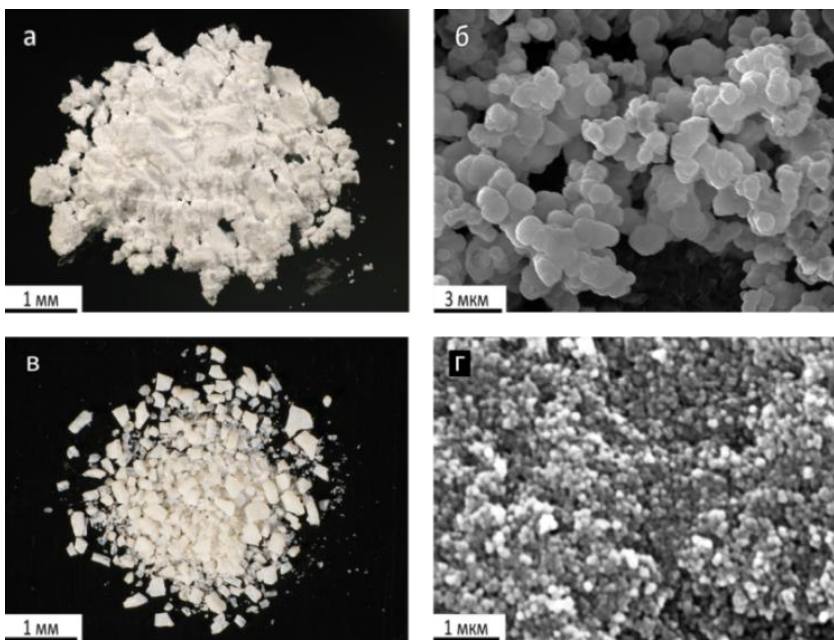


Рисунок 2 – Внешний вид SIV_D (а) и SIV_P (в) и увеличенное изображение частиц, их слагающих, во вторичных электронах (б и г соответственно)

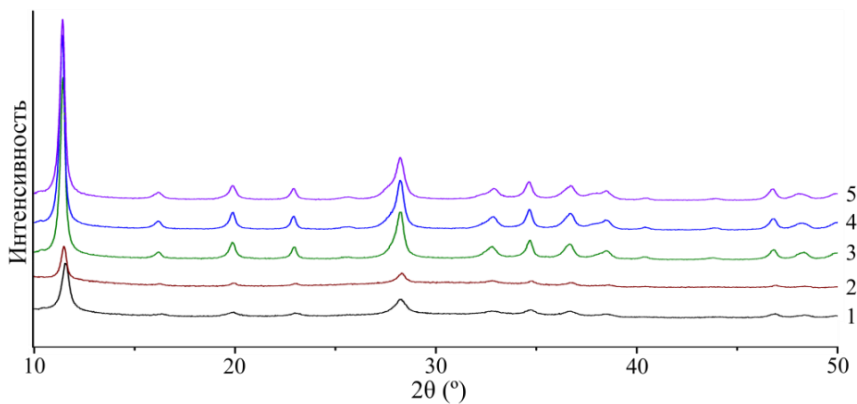


Рисунок 3 – Дифрактограммы SIV, синтезированного за 3 (1), 6 (2), 12 (3), 24 (4) и 36 часов (5)

Важно, что соотношение между Na, K и Si в составе раствора, оставшегося после первого синтеза, полностью удовлетворяет условию проведения следующего синтеза SIV с добавлением только титановой составляющей. Установлено, что возможно, по крайней мере, двухразовое повторное использование остаточного Na-K-Si-раствора без сколько-нибудь существенного изменения качества SIV. Стоит также отметить, что, подобно своим природным аналогам, SIV-T и SIV-C обратимо трансформируются друг в друга при (де)протонировании без изменения обменных свойств.

Изменение концентрации гидроксидов натрия и калия в исходной композиции, их замена на другие гидроксиды или внесение дополнительных катионов в исходную титанокремниевую композицию позволяют целенаправленно получать различные модификации SIV. В частности, ниобиевые модификации SIV:Nb более устойчивы в сильнощелочных и кислых средах и медленнее разлагаются в концентрированной фтороводородной кислоте, по сравнению с SIV, и могут быть использованы в системах очистки нестандартных технологических растворов ЖРО. Получение медных модификаций SIV направлено на создание сорбентов, избирательных к двухвалентным катионам, в связи с так называемым «эффектом памяти». Цезиевые модификации представляются перспективными для получения SIV с большим размером кристаллов, позволяющим использовать такой сорбент в динамическом режиме без грануляции.

Результаты, полученные в ходе исследований по гидротермальному синтезу ТСФТ и представленные в 4 главе, позволили сформулировать второе защищаемое положение.

Пятая глава представляет результаты построения технологической схемы синтеза SIV и его модификаций из сырья Мурманской области (рисунок 4), а также сопровождающие данные по аппаратурно-технологическому обеспечению производства сорбентов и материальному потоку. Показано, что технологию производства разработанных сорбентов SIV-серии целесообразно организовать на основе SIV-T, получение которого происходит с использованием меньшего количества воды по сравнению с SIV-C и сопровождается образованием более концентрированного фильтрата, что необходимо для полного его использования в обороте с доукреплением только титаносодержащим реагентом.

В качестве источника титана выгоднее использование СТА (аммонийсодержащий сульфат титанила, образующийся в процессе сернокислотной переработки титаниста) как более безопасного и дешёвого прекурсора, получение которого сопровождается утилизацией серной кислоты медно-никелевых комбинатов Мурманской области. Также возможно использование тетрахлорида титана без добавления пероксида водорода в качестве стабилизатора, поскольку в этом случае не требуется дополнительного оборудования для операции приготовления раствора пероксокомплексов титана.

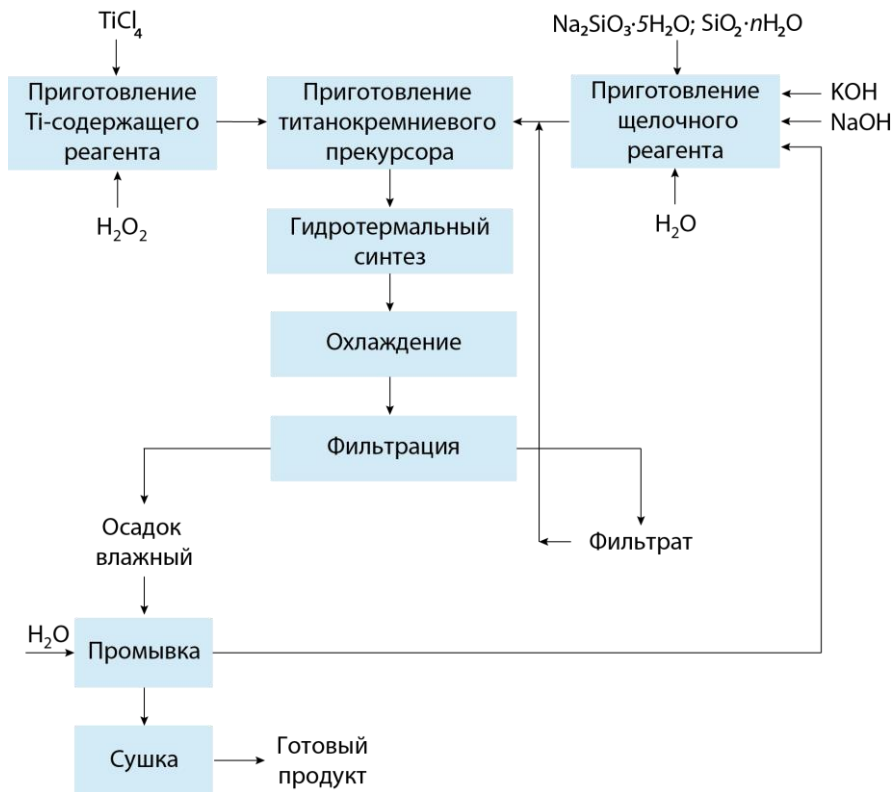


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема получения SIV на основе продуктов хлорной переработки ловозёрского лопарита (TiCl_4) и сернокислотной переработки магниально-железистого шлака комбината «Печенганикель» (SiO_2). Состав фильтрата после синтеза, г/л – 38,4 Na_2O , 6,7 K_2O , 0,0011 TiO_2 , 25,7 SiO_2 , 5,3 Cl^- ; состав промывных вод, г/л – 1,3 Na_2O , 0,2 K_2O , 0,8 SiO_2 , 0,2 Cl^-

В шестой главе приведены данные по исследованию ионообменных свойств SIV и его модификаций. Выявлено, что SIV эффективно сорбирует катионы цезия в области $4,0 < \text{pH} < 11,5$. Максимальная сорбционная ёмкость SIV-C по Cs^+ при $\text{pH} = 5,82$ составляет $\sim 415,5$ мг/г (3,13 мг-экв/г). Движущей силой катионного обмена является разница энергий электростатического взаимодействия и гидратации, так что экспериментально наблюдаемый ряд селективности SIV можно представить в следующем виде: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$.

Обмен катионов натрия и калия на катионы Cs^+ протекает интенсивно, и уже через 30 секунд содержание Cs^+ в SIV достигает 2.81 мг-экв/г (рисунок 5). В течение следующих 8 минут SIV достигает своей полной обменной ёмкости по цезию 3.13 мг-экв/г.

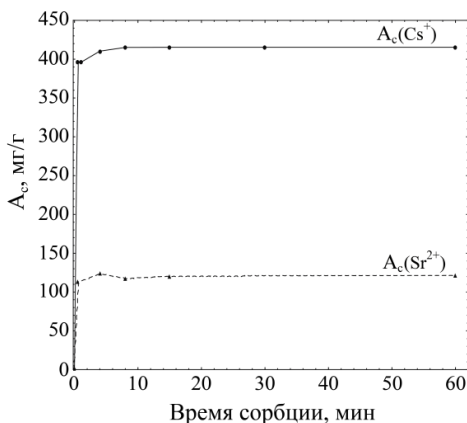


Рисунок 5 – Зависимость содержания ионов Cs^+ и Sr^{2+} в SIV от времени сорбции при их исходной концентрации в растворе 1.69 и 0.16 г/л соответственно

Полученные данные по сорбции ионов Cs^+ из модельных растворов NaNO_3 различной концентрации в нейтральной среде говорят о закономерном снижении сорбционной способности SIV в присутствии конкурирующих катионов. Для пары катионов $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ значение K_d по цезию составляет $2.3 \cdot 10^3$ мл/г при содержании макропримеси 0.5 моль/л. Дальнейшее повышение солевого фона ведет к снижению сорбционной способности SIV по отношению к Cs^+ , и при концентрации компонента 3 моль/л величина K_d составляет 602 мл/г. При отсутствии солевого фона сорбируется 99% Cs^+ , первоначально находившегося в растворе, и показатель K_d по цезию составляет $3.8 \cdot 10^4$ мл/г.

Частичная замена титана на ниобий в структуре SIV снижает его сорбционную способность, однако существенно увеличивает его устойчивость в кислых и сильнощелочных средах, что позволяет прогнозировать использование SIV:Nb-K в системах очистки нестандартных ЖРО.

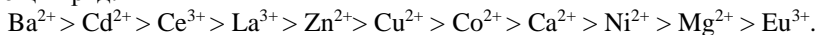
Опыты по сорбции ^{137}Cs на SIV из модельных растворов ЖРО, имитирующих кубовые остатки ВВЭР и РБМК, подтвердили, что SIV обладает сорбционно-селективными характеристиками по отношению к ^{137}Cs ($K_d = 4.1 \cdot 10^4$ из 0.1 моль/л NaNO_3 и $1.7 \cdot 10^3$ из модельного раствора, имитирующего кубовый остаток

РБМК) и может быть использован в качестве эффективного сорбента для извлечения радионуклидов цезия из растворов различного солевого состава. Сопоставление селективности SIV в отношении радионуклидов цезия со стандартными сорбентами выявило его превосходство по этому показателю над природным клиноптилолитом и близость к термоксиду и ферроцианиду (для всех растворов, кроме кубовых остатков РБМК, где ферроцианид практически не проявляет своих сорбционных свойств).

Установлено, что SIV также эффективно сорбирует катионы стронция. Максимальная сорбционная ёмкость по Sr^{2+} составляет 137.6 мг/г (3.14 мг-экв/г). Рабочий диапазон pH: 4.0-8.5. Основным механизмом сорбции также является обмен ионов Na^+ и K^+ , содержащихся в SIV, на ионы Sr^{2+} . Изучение кинетики сорбции стронция показало, что содержание ионов Sr^{2+} через 30 с достигает 2.57 мг-экв/г (см. рисунок 5). Эксперименты по сорбции ионов Sr^{2+} из нейтральных растворов CaCl_2 различной концентрации на SIV показали, что присутствие незначительного содержания конкурирующих ионов не оказывает особого влияния на сорбционную способность данного сорбента в отношении Sr^{2+} . Для пары катионов Sr^{2+} - Ca^{2+} значение K_d (Sr) составляет $3.2 \cdot 10^3$ мл/г при содержании макропримеси Ca^{2+} 0.01 моль/л. Однако дальнейшее повышение солевого фона ведет к постепенному снижению сорбционной способности SIV по отношению к Sr^{2+} , и уже при концентрации ионов Ca^{2+} 0.1 моль/л K_d составляет 530 мл/г. В отсутствие солевого фона SIV сорбирует 99.5% первоначально находившегося в растворе стронция, так что K_d по данному элементу составляет $7.6 \cdot 10^4$ мл/г.

Проверка сорбционных свойств SIV в отношении ^{90}Sr подтвердила наличие у SIV хороших сорбционных показателей по отношению к радионуклидам ^{90}Sr в присутствии незначительного количества конкурирующих ионов Ca^{2+} , превосходящих в совокупности свойства всех испытанных сорбентов. Величина K_d ^{90}Sr составляет $8.6 \cdot 10^3$ при содержании кальция 0.01 моль/л. При увеличении концентрации ионов Ca^{2+} сорбция ^{90}Sr закономерно снижается.

Установлено, что SIV обладает высокой сорбционной способностью не только по отношению к Cs^+ и Sr^{2+} , но и к другим одно-, двух- и трёхвалентным катионам, значение сорбционной ёмкости по отношению к которым образует следующий ряд:



Полученные результаты позволяют прогнозировать перспективы использования SIV в системах очистки мало- и среднесолевых технологических растворов ЖРО от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr , а также промышленных растворов и стоков – от тяжелых, цветных и редкоземельных металлов, что отражено в третьем защищаемом положении.

В седьмой главе приведены результаты изучения термического преобразования SIV-Cs, SIV-Sr, и SIV-CsSr в титанатную керамику Синрок-типа (рисунок 6). Установлено, что SIV и его обменные формы при нагревании претерпевают множество изменений, начиная с потери цеолитной воды и последующего разрушения кристаллической структуры и кончая образованием более устойчивых титанатов из её фрагментов.

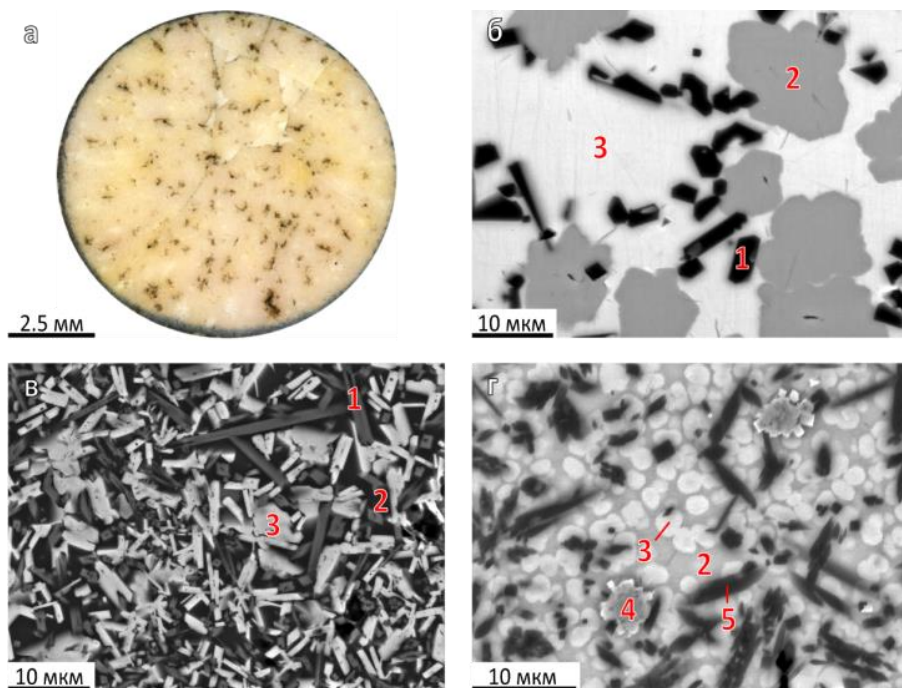


Рисунок 6 – Минералоподобные керамики, полученные прокаливанием SIV-Cs (а, б), SIV-Sr (в) и SIV-CsSr (г) при 1000°C в течение 6 часов. Изображения в обратнорассеянных электронах. 1 – рутил, 2 – лейцитоподобная фаза $(Cs, K, Sr)_{1-2}Si_4Ti_2O_{13}$, 3 – пирохлороподобная фаза $(Cs, Sr)_{2-4}Si_2Ti_3O_{12}$, 4 – таусонит, 5 – голландитоподобная фаза $CsTi_8O_{16}$

В частности, сопоставление терморентгенограммы SIV-Cs, прокаленного до 1000°C, с кривыми ДСК и ТГА, а также данными EDS-микрoанализа позволило полностью восстановить процесс перехода

рассматриваемого соединения в плотную тонкозернистую титанатную керамику (рисунок 6а,б), °С:

- 20-250 – плавная потеря цеолитной воды;
- 650 – разрушение кристаллической структуры SIV-Cs;
- 690 – начало кристаллизации «голландита» $\text{CsTi}_8\text{O}_{16}$;
- 720 – начало кристаллизации «пирохлора» $\text{Cs}_4\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$;
- 750 – начало кристаллизации «лейцита» $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{Ti}_2\text{O}_{13}$;
- 780 – завершение кристаллизации голландита;
- 810 – завершение кристаллизации пирохлора;
- 810-960 – замещение пирохлора и, особенно, голландита лейцитом;
- 870 – исчезновение голландита;
- 900-960 – замещение пирохлора рутилом.

При отжиге SIV-Sr зафиксировано значительно более быстрое разрушение кристаллической структуры титаносиликата, чем в случае с SIV-Cs. Аморфизация SIV-Sr происходит с потерей цеолитной воды при 250°С, а характерные пики новообразованных рутила (TiO_2), крестобалита ($\beta\text{-SiO}_2$), ортосиликата стронция ($\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$) и титанатов со структурой лейцита ($\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) и пирохлора ($\text{Sr}_2\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) массово появляются при температуре порядка 800°С. При температуре 960°С к ним присоединяется силицид дистронция Sr_2Si . Конечная керамика (рисунок 6в) по своему виду и зернистости подобна таковой на основе SIV-Cs, но несколько более пористая.

Полученные результаты инициировали совместные с ФГУП РосРАО работы по переработке реальных ЖРО ВВР ЯПЛ при помощи SIV. Установлено, что эффективная очистка исследуемых ЖРО до категории неактивных отходов возможна при соотношении SIV/ЖРО = 10-20 г на 1 л. SIV может быть использован в виде его водной суспензии с содержанием 10 г сорбента на 1 л суспензии, которую смешивают с ЖРО без какой-либо предварительной подготовки последней (разбавления, нейтрализации и т.п.). Образовавшийся при использовании сорбента высокорadioактивный осадок переведён в более устойчивую титанатную керамику, представляющую собой твёрдую высокоактивную фарфоровидную массу, близкую по составу к керамикам Синрок-типа, посредством отжига при температуре 1000°С в течение 2 часов, с минимальной потерей радионуклидов Cs и Sr. Такая керамика устойчива к воздействию горячих концентрированных кислот и щелочей (полное растворение достигается только в процессе сплавления с LiBO_3 и последующего выщелачивания плава при помощи HNO_3 и HF). В целом, объём изученных среднеактивных РАО был сокращён в 250 раз, что позволило выдвинуть четвертое защищаемое положение.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучена кристаллическая структура природных иванюкита-Na-T, иванюкита-K и его Cs-замещенной формы, что позволило определить пути создания синтетических аналогов и их новых модификаций (SIV-Cs, SIV-Cu, SIV:Nb и др.) для решения практических задач.

2. Разработана методика гидротермального синтеза SIV и его Cs-, K-, Nb-модификаций и определены оптимальные условия для их стабильной воспроизводимости. Впервые получены монофазные образцы ТСФТ: SIV со стехиометричным отношением TiO_2/SiO_2 . Разработана технологическая схема синтеза SIV и его модификаций из сырья Мурманской области с возможностью использования в обороте остаточного Na-K-Si-раствора (с добавлением для следующего синтеза только солей титана), позволяющая получить продукты при 160°C в течение 11 часов. Процесс успешно реализован в автоклавах объемом от 40 мл до 7.5 л.

3. Доказано, что SIV обладает высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию и стронцию. Показатель K_d ^{137}Cs на SIV сопоставим с таковым, полученным на ферроцианидных сорбентах. Величина K_d ^{90}Sr в присутствии ионов кальция составляет более 10^4 , что превышает значения для всех испытанных сорбентов. Установлено, что Nb-модификации SIV также обладают сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию и являются более устойчивыми к воздействию кислых и сильнощелочных сред. Показано, что SIV может быть использован в качестве сорбента для очистки промышленных растворов и стоков от тяжелых, цветных и редкоземельных металлов.

4. Установлено, что при прокаливании продуктов сорбции SIV при температурах порядка 1000°C образуется устойчивая титанатная керамика, представленная рутилом, таусонитом и титанатами со структурой пироклора, голландита и лейцита, с наибольшим из известных методов сокращением объёма радиоактивного осадка – на 2-3 порядка в зависимости от активности ЖРО. Образующаяся титанатная керамика устойчива к воздействию концентрированных горячих кислот и щелочей.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах из списка ВАК

1. Бритвин С.Н., Герасимова Л.Г., Иванюк Г.Ю., Калашникова Г.О., Кржижановская М.Г., Кривовичев С.В., Марарица В.Ф., Николаев А.И., Огинова О.А., Пантелеев В.Н., Хандобин В.А., Яковенчук В.Н., **Яничева Н.Ю.** Применение титансодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных

- отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа SYNROC // Химическая технология. – 2015. – № 4. – С. 229-238.
- Britvin S.N., Gerasimova L.G., Ivanyuk G.Yu., Kalashnikova G.O., Krzhizhanovskaya M.G., Krivovivhev S.V., Mararitsa V.F., Nikolaev A.I., Oginova O.A., Panteleev V.N., Khandobin V.A., Yakovenchuk V.N., **Yanicheva N.Yu.** Application of titanium-containing sorbents for treating liquid radioactive waste with the subsequent conservation of radionuclides in Synroc titanate ceramics // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2016. – V. 50. – № 4. – P. 599-607.
2. Милютин В.В., Некрасова Н.А., **Яничева Н.Ю.**, Калашникова Г.О., Ганичева Я.Ю. Сорбция радионуклидов цезия и стронция на кристаллических титаносиликатах щелочных металлов // Радиохимия. – 2017. – Т. 59. – №1. – С. 59-62.
- Milyutin V.V., Nekrasova N.A., **Yanicheva N.Yu.**, Kalashnikova G.O., Ganicheva Ya.Yu. Sorption of cesium and strontium radionuclides onto crystalline alkali metal titanosilicates // Radiochemistry, 2017. – V. 59. – №. 1. – P. 65-69.

Патенты

1. Пат. 2568699 РФ, МПК B01J 20/02, C01B 33/20 (2006.01). Способ получения натрийсодержащего титаносиликата / Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Щукина Е. С., Маслова М. В., **Яничева Н. Ю.**, Калашникова Г. О., Петров В. Б., Бычяна Ю. Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2014126038/05; заявл. 26.06.14; опубл. 20.11.2015. Бюл. № 32.
2. 3-ка № 2016121043 РФ, МПК C01G 23/00, C01B 33/32, C30B 29/34, B01J 20/10, 20/02, 20/30 (2006.01). Способ получения модифицированного титаносиликата фармакосидеритового типа / **Яничева Н.Ю.**, Ганичева Я.Ю., Касиков А.Г., Яковенчук В.Н., Николаев А.И., Калашникова Г.О., Иванюк Г.Ю.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2016121043/05; заявл. 27.05.16. (5/16), реш. о выдаче 1.06.17.

Статьи в других журналах, сборниках трудов и материалах конференций

1. **Яничева Н.Ю.**, Калашникова Г.О. Синтетический иванюкит – перспективный ионообменный материал // Вестник МГТУ. – 2014. – Т. 17. – № 1. – С. 106-111.
2. Калашникова Г.О., **Яничева Н.Ю.** Новые функциональные материалы на основе синтетических аналогов иванюкита и кукисвумита // Вестник КНЦ РАН. – 2014. – № 4. – С. 66-75.
3. **Яничева Н.Ю.**, Калашникова Г.О. Синтетический иванюкит как перспективный ионообменный материал для целей современного материаловедения // Матер. Всерос. с международным участием науч. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии», г. Томск, 21-23 ноября 2013 г. ; под ред. В. В. Козика, Г. М. Мокроусова. – Томск: ТГУ, 2013. – Т.2. – С. 83-84.

4. Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Калашникова Г.О., **Яничева Н.Ю.**, Селиванова Е.А., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю. Титаносиликатные функциональные материалы из продуктов переработки Кольского сырья // Рациональное недропользование : сборник научных трудов / М-во образования и науки Рос. Федерации, Магнитог. Гос. Техн. Ун-т им. Г. И. Носова ; под ред. С. Е. Гавришева. – Магнитогорск: МГТУ, 2014. – С.167-170.
5. **Яничева Н.Ю.**, Калашникова Г.О. Перспективы использования иванюкита для извлечения цезия и стронция // Матер. VIII Межрег. научно-техн. конф. «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», г. Апатиты, 16-18 апреля 2014 г. – Апатиты: КНЦ РАН, 2014. – С. 100-105.
6. **Яничева Н.Ю.**, Огинова О.А., Калашникова Г.О., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Савченко Е.Э., Пахомовский Я.А., Николаев А.И. Применение синтетического иванюкита для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатной керамике // Матер. XII Всероссийской (с междунар. уч.) Ферсмановской научной сессии «Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона», г. Апатиты, 6-7 апреля 2015 г. – Апатиты: К & М, 2015. – С. 380-383.
7. Ганичева Я.Ю., Калашникова Г.О., **Яничева Н.Ю.** Перспективы использования титанового сырья Кольского полуострова для синтеза микропористых титаносиликатов // Матер. XIX Межрег. научно-техн. конф. «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», г. Апатиты, 15-17 апреля 2015 г. – Апатиты : КНЦ РАН, 2015. – С. 21-24.
8. **Яничева Н.Ю.**, Калашникова Г.О., Ганичева Я.Ю. Гидротермальный синтез иванюкита-Na из минерального сырья Мурманской области // Матер. Междунар. науч. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии», г. Томск, 21-22 мая 2015 г. – Томск: ТГУ, 2015. – Т.2. – С. 284-287.
9. **Яничева Н.Ю.** Калашникова Г.О. Сорбция цезия и стронция синтетическим аналогом иванюкита и термическое преобразование Cs-Sr-обменных форм в титанатную керамику // Тезисы докладов 7-ой Всерос. цеолитной конф. с междунар. уч. «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», г. Звенигород, 16-18 июня 2015 г. – Звенигород, 2015. – С. 133-134.
10. Бритвин С.Н., Иванюк Г.Ю., Николаев А.И., Калашникова Г.О., Яковенчук В.Н., **Яничева Н.Ю.** Переработка ЖРО в титанатные керамики SYNROC-типа при помощи ЛНТ-9 и иванюкита // Тезисы докладов Международного симпозиума «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM, г. Санкт-Петербург, 24-26 ноября 2015 г. – СПб.: ИХС РАН. – С. 177.
11. **Яничева Н.Ю.**, Николаев А.И., Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Елизарова И.Р., Савченко Е.Э., Калашникова Г.О., Бритвин С.Н. Титанатная керамика на основе Cs-Sr обменных форм ЛНТ-9 и иванюкита // Матер. науч. конф. «Неорганическая химия - фундаментальная основа в материаловедении

- керамических, стеклообразных и композиционных материалов», г. Санкт-Петербург, 4-5 марта 2016 г. – СПб.: Лема, 2016. – С. 27-29.
12. Ганичева Я.Ю., Калашникова Г.О., **Яничева Н.Ю.**, Житова Е.С. Новые функциональные материалы из продуктов переработки титанового сырья кольских месторождений // Сборник тезисов Всерос. научно-практ. молодежной конф. «Современные исследования в геологии», г. Санкт-Петербург, 25-27 марта 2016 г. – СПб. – С.20-21.
 13. Ганичева Я.Ю., **Яничева Н.Ю.**, Калашникова Г.О. Перспективные области применения титаносиликатных материалов, разработанных в КНЦ РАН // Матер. X Межрег. научно-техн. конф. «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», г. Апатиты, 20-22 апреля 2016 г. – Апатиты: КНЦ РАН, 2016. – С. 34-35.
 14. **Яничева Н.Ю.**, Иванюк Г.Ю., Калашникова Г.О., Николаев А.И., Пахомовский Я.А., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А., Яковенчук В.Н., Ганичева Я.Ю., Житова Е.С. Иммобилизация радиоактивных отходов, накопленных в арктическом регионе РФ, в минералоподобной матрице // Сборник тезисов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. – С.211.
 15. Бритвин С.Н., Иванюк Г.Ю., Калашникова Г.О., Марарица В.Ф., Николаев А.И., Огинова О.А., Пантелеев В.Н., Хандобин В.А., Яковенчук В.Н., **Яничева Н.Ю.** Очистка жидких радиоактивных отходов при помощи ЛНТ-9 и иванюкита с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках Синрок-типа // VI Международная конференция «Ядерные технологии XXI века»: доклады, г. Минск, 25-27 октября 2016 г. – Минск: Изд. «Право и экономика», 2016. – С. 200-209.
 16. Паниковровский Т.Л., **Яничева Н.Ю.**, Кривовичев С.В. Кристаллическая структура Cs-замещенного иванюкита // Первый российский кристаллографический конгресс, г. Москва, 21-26 ноября 2016 г. – СПб.: ООО «Издательско-полиграфический комплекс «НП-Принт», 2016. – С.391.