ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

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»

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор А. И. Николаев

Апатиты 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Спи	сок сокј	ращений и условных обозначений	4			
Введ	цение		5			
I	AHA.	ЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР: ТСФТ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В				
	КАЧІ	ЕСТВЕ СОРБЕНТОВ	12			
1.1	Общи	е сведения о соединениях со структурой фармакосидерита	12			
1.2	Природные и синтетические ТСФТ					
	1.2.1	Синтез, свойства и кристаллохимия ТСФТ	14			
	1.2.2	Природные ТСФТ группы иванюкита и их обменные свойства	20			
1.3	Жидк	ие радиоактивные отходы и проблемы их переработки	26			
	1.3.1	Жидкие радиоактивные отходы	27			
	1.3.2	Минералоподобные матрицы для иммобилизации радионуклидов	31			
	1.3.3	Неорганические иониты – прекурсоры керамических форм РАО	34			
Выв	оды к ан	алитическому обзору	40			
II	ОБЪІ	ЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	42			
2.1	Объен	сты исследования	42			
2.2	Матер	риалы и реактивы	42			
2.3	Аппар	ратура и методика эксперимента	44			
	2.3.1	Гидротермальный синтез	44			
	2.3.2	Исследование сорбционных свойств	45			
	2.3.3	Состав и свойства объектов	47			
III	КРИС	СТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ИВАНЮКИТА И ИХ	51			
	ОБМ	ЕННЫХ ФОРМ				
3.1	Иванн	окит-Na- T	51			
3.2	Иванн	окит-К	54			
3.3	Cs-3an	мещенный иванюкит	55			
IV	СИН	ГЕЗ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ SIV	57			
4.1	SIV		57			
	4.1.1	Подготовка титанового прекурсора	57			
	4.1.2	Синтез SIV	58			
	4.1.3	Морфология SIV	65			
	4.1.4	Состав SIV	67			
4.2	SIV-K		69			
4.3	SIV-C	'ii	72			

4.4	SIV-Cs	73					
4.5	SIV:Nb-T	76					
4.6	SIV:Nb-K	79					
\mathbf{V}	ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ SIV И ЕГО						
	МОДИФИКАЦИЙ	83					
5.1	Технология SIV	86					
 4.6 SIV:Nb-K V ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ SIV И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ 5.1 Технология SIV 5.2 Описание технологических операций и рекомендации по оборудованию 5.3 Данные по материальному потоку VI ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА SIV И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ 6.1 Сорбция ионов цезия 6.2 Сорбция ионов стронция 6.3 Сорбция Ва²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Eu³⁺, Ce³⁺ и других ионов 							
5.3	 5.1 Технология SIV 6.2 Описание технологических операций и рекомендации по оборудованию 6.3 Данные по материальному потоку 71 ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА SIV И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ 6.1 Сорбция ионов цезия 6.2 Сорбция ионов стронция 6.3 Сорбция Ва²⁺, Со²⁺, Ni²⁺, Eu³⁺, Се³⁺ и других ионов 71 МИНЕРАЛОПОДОБНАЯ ТИТАНАТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОБМЕННЫХ ФОРМ SIV 7.1 Керамика на основе SIV, SIV-Cs, SIV-Sr и SIV-CsSr 						
VI	ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА SIV И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ	92					
6.1	Сорбция ионов цезия	92					
6.2	Сорбция ионов стронция	103					
6.3	Сорбция $\mathrm{Ba^{2+}}$, $\mathrm{Co^{2+}}$, $\mathrm{Ni^{2+}}$, $\mathrm{Eu^{3+}}$, $\mathrm{Ce^{3+}}$ и других ионов	111					
VII	минералоподобная титанатная керамика на основе						
	ОБМЕННЫХ ФОРМ SIV	113					
 Технология SIV Описание технологических операций и рекомендации по оборудованию Данные по материальному потоку ИИНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА SIV И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ Сорбция ионов цезия Сорбция ионов стронция Сорбция Ва²⁺, Со²⁺, Ni²⁺, Eu³⁺, Се³⁺ и других ионов МИНЕРАЛОПОДОБНАЯ ТИТАНАТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВ ОБМЕННЫХ ФОРМ SIV Керамика на основе SIV, SIV-Cs, SIV-Sr и SIV-CsSr Переработка ЖРО ВВР ЯПЛ в титанатную керамику Synгoc-типа Основные выводы Публикации автора по теме диссертации Список использованных источников 							
7.2	Переработка ЖРО ВВР ЯПЛ в титанатную керамику Synroc-типа	118					
	Основные выводы	125					
	Публикации автора по теме диссертации	126					
	Список использованных источников	129					
	Приложение 1	145					
	Приложение 2	148					
	Приложение 3	153					

Список сокращений и условных обозначений

АМ-4 Aveiro-Manchester- $4(Na_3(Na,H)Ti_2O_2[Si_2O_6]_2\cdot 2H_2O)$. Синтетический аналог

линтисита

а.р.f.и. Количество атомов в формуле

CST Crystalline SilicoTitanate (Na₂Ti₂O₃SiO₄·2H₂O). Синтетический аналог

ситинакита

ETS-10 Engelhard TitanoSilicate-10 (M_2 TiSi₅O₁₃·nH₂O ($M = Na^+, K^+$))

ETS-4 Engelhard TitanoSilicate-4 ($M_6Ti_3Si_{18}O_{25}\cdot nH_2O$ ($M = Na^+, K^+$)).

Синтетический аналог зорита

FAU FAUjasite (цеолит типа X)

GTS-1 Grace TitanoSilicate-1 (синтетический ТСФТ)

IONSIV IE-910 Коммерческое название CST

IONSIV IE-911 Коммерческое название Nb-CST

LHT-9 Layered Hydrazinium Titanate-9 Å (Слоистый титанат гидразиния)

LT:Ме Нанокомпозит на основе слоистого титаната LT и металла,

сорбированного (восстановленного) на LHT-9

LTA Linde Туре A (цеолит типа A)

т.р.f.и. Количество молекул в формуле

Nb-CST Полный синтетический аналог ситинакита (HNa₂Ti₃NbSi₂O₁₄·4H₂O)

SIV Syntethic IVanyukite (синтетический аналог иванюкита)

SYNROC SYNthetic ROCk – синтетическая порода

АЭС Атомная электростанция **ВАО** Высокоактивные отходы

ВВЭР Водо-водяной энергетический реактор

ВВР ЯПЛ Водо-водяной реактор ядерной подводной лодки

ЖРО Жидкие радиоактивные отходы

НАО Низкоактивные отходы

ОЯТ Отработавшее (облученное) ядерное топливо

РАО Радиоактивные отходы

РБМК Реактор большой мощности канальный

РФА Рентгенофазовый анализ САО Среднеактивные отходы

СОЕ Сорбционная обменная емкость

CTA/ACOT Сульфат титанил аммония ((NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O)

ТСФТ Титаносиликат фармакосидеритового типа

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Накопление РАО на предприятиях атомной энергетики и военно-промышленного комплекса — глобальная проблема цивилизации, чреватая катастрофами регионального и общечеловеческого масштаба. Применяемые во всех странах методы иммобилизации радионуклидов посредством битумирования, цементирования или остекловывания ЖРО, в действительности, являются временной мерой, не гарантирующей надёжной фиксации радионуклидов в составе соответствующих матриц [1-4].

Более надёжным и сравнительно дешёвым способом консервации радиоизотопов является их локализация в составе кристаллизующихся при комнатной температуре галогенидов и (гало)фосфатов, таких как стронциофлюорит SrF_2 или монацит ($EuAc^*$) PO_4 [5,6]. Здесь, в отличие от цементов и однофазных стёкол (боросиликатные, алюмосиликатные и фосфатные стекла), радионуклиды входят в кристаллическую структуру указанных соединений. Однако сравнительно лёгкая растворимость фосфатов и галогенидов, особенно в кислой или щёлочной среде, а также их слабая устойчивость к самооблучению, не позволяют полностью решить проблему иммобилизации радионуклидов в их составе.

Наиболее «долгоживущими» и безопасными для возможного природного воздействия (затопления, землетрясений и др.) 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 или, по крайней мере, химической связности образующихся аморфных фаз, в результате самооблучения. К числу таких минералов относятся, в первую очередь, различные титанаты и цирконаты (цирконосиликаты): рутил (Ti, Ac*, Tc)O₂, таусонит SrTiO₃, пирохлор (Cs, Ac*, Eu) $_2$ Ti $_2$ O₇, голландит Cs $_{1-x}$ (Ti, Ac*, Tc) $_8$ O $_{16}$, тажеронит (Zr, Ac*, Tc)O $_2$, цирконолит Sr(Zr, Ac*)Ti $_2$ O $_7$, циркон (Zr, Ac*, Tc)SiO $_4$ и др. [1-3,5,7].

В этом плане до недавнего времени наиболее перспективной представлялась технология иммобилизации радионуклидов в составе минералоподобной керамики Synroc (synthetic rock или «синтетическая горная порода») 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°С [2,5]. 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.

Также следует отметить, что экологическая обстановка требует разработки отечественных импортозамещающих и инновационных технологий переработки ЖРО, способных решить накопившиеся экологические проблемы предприятий Росатома и РосРАО, обеспечить конкурентные преимущества Росатома при строительстве новых АЭС и устойчивость хранилищ РАО к природным катастрофам.

Открытие в Хибинском массиве природных титаносиликатов группы иванюкита, (Na,K,Cu)₁₋₃[Ti₄(O,OH)₄(SiO₄)₃](H₂O)_n, обладающих ионообменными свойствами в отношении одно-, двух- и трёхвалентных катионов металлов и способных образовывать титанатную керамику Синрок-типа при нагревании свыше 700°С [8-11], а также разработка учёными Санкт-Петербургского университета коллективного сорбента многих известных радионуклидов LHT-9, переходящего при нагревании в практически такую же керамику [12], создали предпосылки для решения обозначенной актуальной проблемы на базе сырья и отходов горнодобывающих предприятий Мурманской области и определили цель и основные задачи данной работы.

<u>**Цель работы**</u> – 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 этой цели решались следующие задачи:

- 1. Изучение кристаллической структуры иванюкита-Na-*T*, иванюкита-К 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;
- 2. Разработка принципиальной схемы гидротермального синтеза монофазного SIV из местного минерального сырья и отходов горнорудного производства;
- 3. Изучение структурной устойчивости и сорбционных свойств SIV в кислых, нейтральных и щелочных растворах различных солей и концентраций;
- 4. 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;
- 5. Проведение экспериментов по сорбции радионуклидов из модельных растворов и реальных ЖРО на SIV, а также по переводу образовавшихся осадков в титанатную керамику.

Успешное решение всех поставленных задач позволило получить важные в научном и практическом плане результаты.

Научная новизна:

- впервые решена кристаллическая структура иванюкита-К и -Cs; с использованием метода
 Ритвельда подтверждена идентичность кристаллических структур иванюкита-Na, SIV и их обменных форм;
- выбраны оптимальные условия кристаллизации SIV в гидротермальных системах;
- определена кинетика обменных реакций между SIV и водными растворами различных солей, установлен механизм протекания сорбции на SIV, изучено влияние макропримесей на сорбцию цезия и стронция на SIV;
- методами терморентгенометрического и ДСК-анализов определены пределы термической устойчивости SIV и его модификаций, а также кинетика титанатного минералообразования при прокаливании SIV-Cs, SIV-Sr, SIV-CsSr и SIV-CsSr+LT:CsSr.

Практическая значимость:

- разработаны новые схемы гидротермального синтеза SIV из композиций на основе продуктов хлорной переработки лопарита, позволившие сократить температуру синтеза с 230 до 160°C, а его длительность с 3 суток до 11 часов без ухудшения сорбционных характеристик;
- доказана возможность повторного использования остаточного Na-K-Si-раствора с добавлением для следующего синтеза только солей титана, – без изменения качества SIV;
- определены условия и кинетика сорбции Cs^+ и Sr^{2+} из модельных и реальных ЖРО различного состава на SIV;
- установлено, что коэффициент распределения (K_d) ¹³⁷Cs на SIV сопоставим со значениями, полученными на ферроцианидных сорбентах, а K_d ⁹⁰Sr в присутствии ионов кальция превышает аналогичную величину для всех испытанных сорбентов;
- установлено, что при замене части титана в составе SIV ниобием увеличивается устойчивость сорбента в кислых и сильнощелочных средах;
- определены условия перевода SIV-(Cs,Sr) в устойчивую титанатную керамику (рутил, таусонит, пирохлор, голландит, титанат со структурой лейцита) с сокращением объёма радиоактивного осадка на 2-3 порядка в зависимости от активности ЖРО.

Методы получения и исследования сорбентов включали гидротермальный синтез с использованием автоклавов фирмы Parr Instrument Company и собственного производства (ЦНМ КНЦ РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН), рентгенофазовый анализ с помощью порошковых дифрактометров УРС-1 (ГИ КНЦ РАН, совместно с Е.А. Селивановой и М.В. Тороповой) и Bruker D2 Phaser (ресурсный центр СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», совместно с Е.С. Житовой), изучение морфологии и определение состава с помощью электронного микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионным микроанализатором Quantax (ГИ КНЦ РАН, совместно с Я.А. Пахомовским, Е.Э. Савченко и А.В. Базай), исследование

поверхностных свойств с помощью анализатора поверхности TriStar II 3020 (ИХТРЭМС КНЦ РАН, совместно с А.И. Князевой), термоаналитические исследования с помощью синхронных термоанализаторов STA 449 F3 NETZSCH (ресурсный центр СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», совместно с С.Н. Бритвиным, Т.Л. Паникоровским) и STA 409 PC NETZSCH (ИХТРЭМС КНЦ РАН, совместно с Н.Л. Михайловой), высокотемпературную рентгенометрию с помощью порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV, оснащенного высокотемпературной камерой (ресурсный центр СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», совместно с М.Г. Кржижановской, Е.С. Житовой, С.Н. Бритвиным), ИКспектроскопию с помощью ИК-Фурье спектрометров Nicolet 6700 (ИХТРЭМС КНЦ РАН, совместно с О.А. Залкиндом и Г.И. Кадыровой) и Bruker Vertex 70 (ресурсный центр СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», совместно с Т.Л. Паникоровским), исследование элементного состава растворов с помощью квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-е (ИХТРЭМС КНІІ РАН, совместно с И.Р. Елизаровой и О.В. Рыбалкиной), спектрометров Shimadzu ICPE-900, Aanalyst 400, КВАНТ-2А (ИХТРЭМС КНЦ РАН, совместно с О.В. Рыбалкиной и И.В. Глуховской), спектрофотометра LEKI SS 2107UV (ИХТРЭМС КНЦ РАН, совместно с О.П. Адкиной), измерение рН растворов с помощью рН-метра 410 (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Удельную активность ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (ИФХЭ РАН, совместно с В.В. Милютиным и Н.А. Некрасовой) и УИМ-2-2Д (ФГУП «РосРАО», совместно с О.А. Огиновой). Исследование состава керамик на основе нерадиоактивных обменных форм SIV включало микрозондовый анализ с помощью электронно-зондового микроанализатора Сатеса MS-46 (ГИ КНЦ РАН, совместно с Я.А. Пахомовским, Е.Э. Савченко). Природный иванюкит, использованный в настоящей работе, предоставлен автору В.Н. Яковенчуком. Для исследования его обменных форм использованы кристаллооптический метод с помощью микроскопа Leica Microsystems S6D (ресурсный центр СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», совместно с Т.Л. Паникоровским), рентгеноструктурный анализ с помощью монокристального дифрактометра Oxford Diffraction SuperNova (ресурсный центр СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», совместно с Т.Л. Паникоровским). При обработке аналитических данных применяли компьютерные программы: CrysAlisPro, SHELX (уточнение кристаллических структур, совместно с Т.Л. Паникоровским, С.В. Кривовичевым), Тораз 4.2 (уточнение кристаллических структур методом Ритвельда, совместно с Е.С. Житовой, М.Г. Кржижановской, С.Н. Бритвиным), OriginPro 8.0 (обработка дифрактограмм и ИКспектров), MS Excel, Statisoft Statistica-9.0 (статистический анализ данных), MINAL (расчёт кристаллохимических формул).

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

<u>Личный вклад автора</u> состоит 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, личном участии в самих этих исследованиях (прежде всего, в их планировании), написание статей и заявок на изобретения, подготовке докладов конференций.

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 Т≥160°С 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 Sr²⁺ 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 ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr 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 пирохлора, голландита и лейцита, происходит в температурном интервале 600-900°C, что позволяет использовать SIV в технологии

прямой переработки ЖРО в титанатную керамику Синрок-типа с сокращением объёма отходов в 250 раз.

Апробация работы.

Результаты проведенных 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), ІХ 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 «II Дни Мурманской области» (Мурманск, 2015), 8-ой интернациональной выставкеконференции «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).

Связь работы с государственными заданиями и научными программами.

Исследования выполнялись по государственному заданию 0226-2014-0004 «Титанаты, титаносиликаты и титанофосфаты: природные прототипы, синтез аналогов и использование в качестве функциональных материалов с заданными свойствами», утвержденному ФАНО России в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Часть исследований проводилась при дополнительной финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» в рамках программы «УМНИК-2014», правительства Мурманской области и РФФИ (проект 12-05-98802 р_север_а), президиума РАН по проектам «Керамические радиоизотопные источники энергии из продуктов очистки ЖРО, накопленных в арктическом регионе РФ, при помощи титанатных и титаносиликатных сорбентов» (программа 45) и «Гидротермальный синтез минералоподобных каркасных

наноропористых титаносиликатных материалов и их применение при очистке высокощелочных стоков, зараженных радионуклидами» (программа 17).

<u>Публикации.</u> Результаты проведённых исследований опубликованы 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.

<u>Структура и объём диссертации.</u> Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 160 страницах, содержит 43 таблицы, 62 рисунка, 3 приложения. Список цитируемой литературы включает 167 источников.

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 (ЦНМ КНЦ РАН), к.г.-м.н. Е.С. Житовой, Т.Л. Паникоровским (СПбГУ); по вопросам синтеза – с д.т.н. Л.Г. Герасимовой (ИХТРЭМС КНЦ РАН), к.г.-м.н. Д.В. Спиридоновой (СПбГУ); по проблемам сорбции – с д.т.н. М.В. Масловой и д.т.н. В.И. Иваненко (ИХТРЭМС КНЦ РАН); по методам исследования – с к.т.н. И.Р. Елизаровой (ИХТРЭМС КНЦ РАН), к.г.-м.н. Я.А. Пахомовским, д.г.-м.н. С.Н. Бритвиным (ЦНМ КНЦ РАН), к.г.-м.н. М.Г. Кржижановской (СПбГУ); по вопросам патентования – с В.П. Ковалевским и В.Д. Константиновой (ИХТРЭМС КНЦ РАН). 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 (ЦНМ КНЦ РАН), О.А. Огинова (ФГУП «РосРАО»), д.х.н. В.В. Милютин (ИФХЭ РАН), 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 (ИХТРЭМС КНЦ РАН). 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».

Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР: ТСФТ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ

1.1 Общие сведения о соединениях со структурой фармакосидерита

Синтез фармакосидерита, KFe₄(AsO₄)₃(OH)₄·6-7H₂O, был проведен Д. Прустом ещё в 1790 году [13]. В 1928 году Ф. Хайди [14] осуществил обмен катионов K^+ , содержащихся в фармакосидерите, на катионы аммония NH_4^+ , а также обнаружил, что вода, удаляющаяся из структуры до 230° C, может входить обратно в структуру, т.е. относится к цеолитному типу. В 1937 году Г. Агеле и Ф. Мачатски [15] синтезировали алюмофармакосидерит, заменив Fe³⁺ на Al^{3+} , и сравнили его с природным фармакосидеритом. Они определили, что оба соединения имеют кубическую пространственную группу *P*-43*m* с параметром элементарной ячейки 7.75Å для Al-аналога фармакосидерита и 7.94 Å для природного фармакосидерита.

В 1948 году Ю. Земан [16] предложил модель кристаллической структуры фармакосидерита, подтвердив её результатами расчета интенсивностей линий на дебаеграмме. Основу кристаллической структуры фармакосидерита формирует каркас, состоящий из четырех октаэдров FeO₆, соединенных по ребрам в кластеры Fe₄O₁₆. Последние объединены через тетраэдры AsO₄, тем самым образуя трехмерную систему каналов (рисунок 1.1), которые заполнены внекаркасными катионами калия, обеспечивающими компенсацию отрицательного заряда каркаса [Fe₄(OH)₄(AsO₄)₃]⁻, а также молекулами воды.

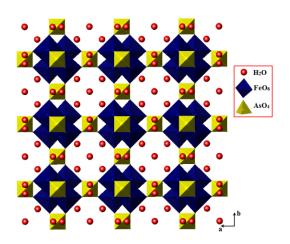


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура фармакосидерита [17]

Эта структурная модель легла в основу кристаллохимии более чем 50 соединений фармакосидеритового типа, которые были открыты в природе или синтезированы за последние 60 лет [9,17-46] (приложение 1).

Соединения фармакосидеритового типа имеют формулу $M[A_4B_4T_3O_{12}]$ nD, где M – внекаркасный катион, A – катион в октаэдрической позиции (Fe, Ge, Ti и др.), B – анион в октаэдре (обычно O^{2-} или OH^-), T – катион в тетраэдрической позиции (As, Ge, Si и др.), O – анион (обычно O^{2-}), связывающий тетраэдр и октаэдр, D – нейтральная молекула (вода и др.). Внекаркасные катионы включают таковые щелочных металлов от Li^+ до Cs^+ , а также Ag^+ , NH_4^+ и многие другие одновалентные катионы (см. приложение 1), которые могут заселять центры восьмичленных колец или находиться вблизи центра, статистически занимая соответствующие расщепленные позиции. На примере $TC\Phi T$ было установлено, что в каркас могут входить также двухвалентные катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др. [9,37]. Большинство соединений фармакосидеритового типа, в том числе практически все титаносиликаты, кристаллизуются в кубической пространственной группе P-43m, однако имеются соединения данного класса, структура которых относится к пространственным группам R3m, I23, P-42m, P-4b2 (см. приложение 1).

Основным фактором, отвечающим за адсорбционные свойства данных соединений, является заряд каркаса [42]. При изменении химического состава каркаса меняется его заряд, а следовательно, сорбционная способность и селективность соединения. Кроме того, сорбционные свойства соединений фармакосидеритового типа напрямую зависят от эффективного диаметра открытых окон каркаса. Диаметр этих окон определяется размерами октаэдров и тетраэдров, зависящих, в свою очередь, от размера катионов, заселяющих эти полиэдры. Топология фармакосидеритового каркаса такова, что параметр кубической элементарной ячейки (который предположительно складывается из трех расстояний М-О и одного расстояния О-О, отвечающего длине ребра тетраэдра) характеризует размер окон каркаса: чем больше параметр кубической элементарной ячейки, тем больше эффективный диаметр микропор [42].

Эксперименты по синтезу ТСФТ, в которых часть кремния в тетраэдрической позиции замещена германием, зафиксировали увеличение селективности таких катионообменников в отношении цезия [33,44]. Изменяя размер внекаркасных катионов в синтезируемых ТСФТ, также можно получать соединения с заданными ионообменными свойствами [33], аналогично известному «эффекту памяти» в цеолитах, изменяющему катионообменные свойства последних в зависимости от изначального внекаркасного катиона [47].

Таким образом, можно сделать вывод, что адсорбционная способность соединений фармакосидеритового типа должна возрастать с увеличением заряда каркаса и/или с увеличением размеров катионов, формирующих этот каркас. Изменяя размер пор и величину отрицательного заряда каркаса в процессе синтеза новых фаз, можно получать соединения, избирательные в отношении того или иного катиона [42].

1.2 Природные и синетические ТСФТ

1.2.1 Синтез, свойства и кристаллохимия ТСФТ

Согласно приведенным в литературе данным, ТСФТ с общей формулой $H_{4-x}M_4$ [Ті $_4O_4$ (Sі $_4O_3$]· $_nH_2O$ (M=H, Na, K, Cs; n=4-8) могут быть получены из титанокремниевой смеси путём гидротермального синтеза при температуре 90-220°C и автогенном давлении в течение 18-240 часов. В основном, образцы ТСФТ имеют вид тонкодисперсных порошков (размер частиц менее 10 мкм), однако использование более жёстких условий (750°C и \approx 2000 атм) позволяет получить монокристаллы размером до 0.5 мм в диаметре [38]. Предпочтительные значения температуры и времени синтеза лежат в интервале от 160 до 200°C и от 24 до 48 часов.

Распространенность гидротермального синтеза для производства многих кристаллических неорганических соединений связана, в первую очередь, с возможностью получения функциональных материалов с заданными свойствами. Посредством контроля основных параметров синтеза, таких как отношение исходных компонентов, давление паров в системе, начальное значение рН среды, продолжительность и температура синтеза, возможно получение соединений с заданным фазовым и химическим составом, морфологией и размером частиц [48,49]. Важно отметить, что данный метод позволяет выращивать монокристаллы в условиях, соответствующих таковым природного минералообразования, то есть, распологая данными об образовании того или иного минерала в природе, можно воспроизвести синтез в лабораторных условиях и получить желаемый продукт за сравнительно короткие сроки.

В основе гидротермального метода синтеза неорганических соединений лежит высокая растворимость большого количества неорганических веществ в воде при повышенных температуре и давлении. При этом в растворе, суспензии или коллоидной системе происходят химические реакции (гидролиз, окисление, газификация), приводящие к кристаллизации растворенного материала из жидкой фазы [48,50,51]. Синтез обычно осуществляется в гидротермальных реакторах (автоклавах), представляющих собой герметичные толстостенные стаканы (стальные цилиндры) с внутренней футеровкой и арматурой (или без нее), способные выдерживать высокую температуру и давление в течение длительного времени.

Методика гидротермального синтеза ТСФТ основана на приготовлении титанокремниевой композиции (в виде геля или раствора), содержащей титан и кремний в мольном соотношении Ti:Si = 1:0.8 [37], 1:1 [34,52], 1:1.6 [39,53], 1:2 [37,38,40,45] для гелей и 1:3.1 [54-56], 1:4 [33], 1:10 [57] для растворов, а также щелочи MOH ($M = Na^+, K^+, Cs^+$).

Подготовка реакционной смеси для синтеза ТСФТ в большинстве случаев проходит в два этапа. На первом этапе смешивают титановый и кремниевый прекурсоры в дистиллированной

воде с образованием геля, выдерживают полученный гель при перемешивании в течение 6-12 часов, центрифугируют и промывают дистиллированной водой. На втором этапе к промытому осадку добавляют дистиллированную воду и раствор гидроксида щелочного металла с получением гелеобразной суспензии, которую выдерживают в герметичных условиях при необходимых температуре и времени с образованием твёрдой фазы. Полученную твердую фазу отделяют от маточного раствора, промывают дистиллированной водой (комнатной температуры или горячей) или этанолом и сушат при температуре 50-100°C. Выход продукта при использовании автоклава объемом 1 л составляет 18-20 г [39,45]. Однако следует отметить, что ТСФТ получаемые обычно существенно обогащены кремнием ПО сравнению стехиометричным составом, то есть представляют собой продукты, содержащие аморфный кремнезём [37,39,45].

По литературным данным (таблица 1.1), в качестве исходных компонентов для получения ТСФТ чаще всего используют реагенты высокой чистоты. Источниками титана обычно являются изопропилоксид титана $Ti(OC_3H_7)_4$, диоксид титана TiO_2 , пероксотитанат натрия Na_4TiO_6 , полученный из $Ti(OC_3H_7)_4$ или $TiOCl_2$, а также $TiCl_4$. Источники кремния – коллоидный кремний (Ludox-AS-40, Ludox-HS-40), пирогенный диоксид кремния, силикагель, диоксид кремния с различным размером частиц (от 12 до 200 мкм) или тетраэтилортосиликат (C_2H_5O) $_4Si$. В некоторых синтезах в систему вводятся пероксид водорода H_2O_2 или соляная кислота HCl.

Как было указано в разделе 1.1 катионы в октаэдрической или тетраэдрической позиции фармакосидеритового каркаса могут быть изоморфно замещены на другие атомы. Такое замещение возможно во время гидротермального синтеза, для чего в исходную реакционную смесь вводят определенное количество соединения замещающего металла. Например, допированные ниобием ТСФТ получали добавлением в реакционную смесь реагентного хлорида ниобия (V) NbCl₅ [33]. Обменные (катион-замещённые) формы ТСФТ, в основном, получают с помощью реакций ионного обмена с растворами солей необходимого металла. Также возможен и их прямой синтез на основе композиции соответствующего состава. Например, мы получили SIV-Cs как путём синтеза из композиции на основе CsOH, так и посредством катионного обмена между SIV и раствором CsCl [58].

Таблица 1.1 – Исходные реагенты, соотношение компонентов в исходной смеси, температура и время синтеза $TC\Phi T$

Исходные реактивы	Пропорция реакционной смеси	T,°C	т, ч	Фаза (сингония)	Ссылка
Ti(OC ₂ H ₅) ₄ , коллоидный SiO ₂ (40%), KOH	1.08K ₂ O:2.0SiO ₂ :1.0TiO ₂ :40H ₂ O	200	48	K _{2.3} H _{1.7} (Ti _{4.0} Si _{4.0})O _x (куб.)	
Ti(OC ₂ H ₅) ₄ , коллоидный SiO ₂ (40%), CsOH (50%)	1.38Cs ₂ O:2.0SiO ₂ :1.0TiO ₂ :40H ₂ O	200	48	Cs _{3.7} H _{0.3} (Ti _{4.0} Si _{3.6})О _х (куб.)	37
Ti(OC ₂ H ₅) ₄ , коллоидный SiO ₂ (40%), KOH	0.52K ₂ O:0.78SiO ₂ :1.0TiO ₂ :17H ₂ O	200	48	К _{2.92} Н _х (Ті _{4.0} Sі _{2.74}) (куб.)	
TiO ₂ , SiO ₂ , CsOH (50%)	0.75Cs ₂ O:2.0SiO ₂ :1.0TiO ₂	750	40	Cs ₃ HTi ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O (куб.)	38
Пирогенный SiO ₂ (99.8% SiO ₂), Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (97%), CsOH (50%)	0.48Cs ₂ O:1.6SiO ₂ :1.0TiO ₂ :xH ₂ O	200	48	HCs ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O (куб.)	
Пирогенный SiO ₂ (99.8% SiO ₂), Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (97%), CsOH (50%)	0.47Cs ₂ O:1.6SiO ₂ :1.0TiO ₂ :xH ₂ O	200- 220	46	HCs ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O (куб.)	39
Пирогенный SiO ₂ (99.8% SiO ₂), Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (97%), KOH	1.0K ₂ O:1.6SiO ₂ :1.0TiO ₂ :xH ₂ O	200	48	HK ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O (куб.)	
Пирогенный SiO ₂ (99.8% SiO ₂), Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (97%), KOH	2.6K ₂ O:2.0SiO ₂ :1.0TiO ₂ :xH ₂ O	220	48	HK ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O (куб.)	45
Na ₄ TiO ₆ , коллоидный SiO ₂ (40%), NaOH	2.64Na ₂ O:2.0SiO ₂ :1.0TiO ₂	160	100	Na ₄ (TiO) ₄ (SiO ₄) ₃ ·6H ₂ O (триг.)	40
Пирогенный SiO ₂ (99.8% SiO ₂), Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (97%), KOH	0.92K ₂ O:1.6SiO ₂ :1.0TiO ₂ :xH ₂ O	200	64	K ₃ HTi ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O (куб.)	53
(C ₂ H ₅ O) ₄ Si, C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti, CsOH (50%)	0.75Cs ₂ O:1.0SiO ₂ :1.0TiO ₂ :181H ₂ O	200	168	Cs ₃ Ti ₄ Si ₃ O ₁₅ (OH)·4.21H ₂ O (куб.)	52
TiCl ₄ , HCl, H ₂ O ₂ (30%), KOH, SiO ₂ ·nH ₂ O	17.5K ₂ O:4.0SiO ₂ :1.0TiO ₂ :416.0H ₂ O	200	168	HK ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O (куб.)	
NbCl ₅ , Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (97%), H ₂ O ₂ (30%), KOH, SiO ₂ · <i>n</i> H ₂ O	17.5K ₂ O:4.0SiO ₂ :0.8TiO ₂ :0.1Nb ₂ O ₅ :416.0H ₂ O	210	240	HK _{2.2} Ti _{3.2} Nb _{0.8} O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O (куб.)	33
(C ₂ H ₅ O) ₄ Si, C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti, KOH	0.5K ₂ O:1.0SiO ₂ :1.0TiO ₂ :97.0H ₂ O	200	168	K ₃ Ti ₄ Si ₃ O ₁₅ (OH)·5.13H ₂ O (куб.)	34

Продолжение таблицы 1.1

SiO ₂ (размер частиц 12 мкм), TiCl ₄ , NaOH	17-20Na ₂ O:10.0SiO ₂ :2.5-3.5TiO ₂ :675H ₂ O	90	18	Ам.ф. + Na-аналог GTS-1, K _{2.92} H _x (Ti _{4.0} Si _{2.74}) (куб.)	59
	6Na ₂ O:3K ₂ O:10.0SiO ₂ :1.0TiO ₂ :675H ₂ O	200	24	H(Na,K) ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O	
	4.5Na ₂ O:5.3SiO ₂ :1.0TiO ₂ :675H ₂ O	200	24	ETS-4+HNa ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O	
	5.4Na ₂ O:4.35SiO ₂ :1.0TiO ₂ :675H ₂ O	200	24	Ам.ф.+HNa ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O	
NaOH, KOH,	5.4Na ₂ O:4.35SiO ₂ :1.0TiO ₂ :675H ₂ O	200	48	ETS-4+HNa ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O	57
SiO ₂ (размер частиц 200 мкм), TiCl ₄	7.0Na ₂ O:4.0SiO ₂ :1.0TiO ₂ :675H ₂ O	200	24	HNa ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O+Ам.ф.	37
	7.0Na ₂ O:4.0SiO ₂ :1.0TiO ₂ :675H ₂ O	200	48	HNa ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O+ ETS-4	
	7.0Na ₂ O:4.0SiO ₂ :1.0TiO ₂ :675H ₂ O	200	72	AM-4+HNa ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O	
	7.4Na ₂ O:3.7SiO ₂ :1.0TiO ₂ :675H ₂ O	200	24	HNa ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O+Ам.ф.	
SiO ₂ (силикагель, 70-230 меш, 60Å), TiCl ₄ , NaOH	5.6Na ₂ O:3.1SiO ₂ :1.0TiO ₂ :211H ₂ O	90	24	Ам.ф. + HNa ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O	54
	5.6Na ₂ O:3.1SiO ₂ :1.0TiO ₂ :211H ₂ O	100	24	Na _{2.74} Ti _{3.82} Si ₃ O ₁₄ (OH) ₂ ·7.51H ₂ O	
SiO ₂ (размер частиц 12 мкм), TiCl ₄ , NaOH	2.8Na ₂ O:2.8K ₂ O:3.1SiO ₂ :1.0TiO ₂ :211H ₂ O	200	24	$\begin{array}{c} (Na_{1.97}K_{1.41})_{3.38}Ti_{3.46}Si_3O_{13.22}(OH)_{2.78} \\ \cdot 6.35H_2O \end{array}$	55
	5.6K ₂ O:3.1SiO ₂ :1.0TiO ₂ :211H ₂ O	200	24	$K_{2.47}Ti_{3.13}Si_3O_{10.99}(OH)_{5.01} \cdot 6.02H_2O$	

Изучение сорбционной способности синтетических TCФT по отношению к катионам Na⁺, Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ и H^+ было впервые проведено Д. М. Чапманом и А. Л. Рое в 1990 году [37]. Синтезированные данными авторами ТСФТ, получившие название GTS-1, представляли собой тонкодисперсные порошки, что не позволило получить сведения о таких особенностях их кристаллической структуры, как позиции внекаркасных катионов. Позднее в ходе высокотемпературного гидротермального синтеза удалось вырастить монокристаллы $Cs_3H[Ti_4O_4(SiO_4)_3]\cdot 4H_2O$ размером до 0.5 мм, что позволило провести монокристальный рентгеноструктурный анализ этого соединения [38]. Затем Е.А. Беренс, М.С. Дадахов и В.Т. Харрисон синтезировали и изучили кристаллическую структуру и ионообменные свойства микропористых титаносиликатов состава $H_{4-x}M_4[Ti_4O_4(SiO_4)_3] \cdot nH_2O$ (M = H, Na, K, Cs; n = 4-8), а также их модификаций, в которых часть титана в октаэдрической позиции была замещена ниобием или германием, а часть кремния в тетраэдрической позиции – германием [33,39,40,44,45]. В 2008 году было опубликовано первое сообщение о четырёх природных ТСФТ [8], а в 2009 году эти фазы были утверждены как новые минералы группы иванюкита (иванюкит-Na-T, иванюкит-Na-C, иванюкит-Cu и иванюкит-K), обладающие выраженными ионообменными свойствами [9].

Основой кристаллической структуры, по аналогии с родственными фармакосидеритовыми фазами, является цеолитоподобный каркас $[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3]^{4-}$ [37,39,40,45], отрицательный заряд которого скомпенсирован за счет вхождения в трехмерную систему его каналов одно- или двухвалентных катионов щелочных, щелочноземельных и других металлов. Такой трехмерный каркас состоит из октаэдров TiO_6 , соединенных по ребрам в кластеры Ti_4O_{16} . Эти кластеры в свою очередь состоят из четырех октаэдров TiO_6 , которые объединяются через тетраэдры SiO_4 , образуя трехмерную систему каналов, заселенных катионами металлов M^+ и молекулами воды.

Кристаллическая структура практически всех титаносиликатов, приведенных в приложении 1, хорошо описывается в рамках кубической пространственной группы P-43m. Однако известны $TC\Phi T$, кристаллизующиеся в других пространственных группах, в частности, ромбоэдрической группе R3m.

Примечательно то, что при заполнении каналов каркаса ТСФТ катионами K^+ , Cs^+ и Na^+ последние занимают различные позиции. Катионы K^+ занимают идеальную кристаллографическую позицию в центрах граней кубической элементарной ячейки с координатами $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ и образуют восемь связей с каркасными атомами кислорода и четыре связи с молекулами воды [39]. Катионы Cs^+ смещаются из данной позиции, занимая позицию вблизи с координатами $(0.0657(4), \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ с 50% степенью заселенности [38]. Катионы Cs^+ (позиция с симметрией 2mm) являются 10-координированными и образуют 8 связей с атомами кислорода каркаса и две связи с атомами кислорода молекул воды. Согласно литературным данным [33,38], причиной

расщепления позиции Cs^+ являются стерические затруднения, возникающие из-за большого размера катионов Cs^+ , а также взаимодействие катионов Cs^+ с молекулами воды.

В структуре Na-TCФТ малые по размеру катионы Na⁺ не могут быть локализованы в центре восьмичленного кольца, подобно K+ и Cs+, и происходит понижение кубической симметрии до тригональной (R3m), обусловленное наличием дополнительной внекаркасной позиции катионов Na⁺ в структуре данного соединения и их взаимодействием с атомами кислорода каркаса [40]. В данном случае в каналах каркаса локализуются две позиции натрия и позиции молекул воды. При изучении кристаллохимии ТСФТ состава две $(Na_{1-x}Cs_x)_3[Ti_4Si_3O_{15}(OH)]\cdot nH_2O$ было обнаружено [52], что только 69% крупных катионов Cs^+ могут быть замещены на малые катионы Na^+ без изменения пространственной группы P-43m, а дальнейшее замещение переводит титаносиликат в симметрию R3m [40]. В работе [28] показано, что при внедрении в каналы каркаса катионов Na⁺ с существенным количеством молекул воды, необходимой для его координации, а также различных анионов, структура также претерпевает ромбоэдрическое искажение (R3m), но может трансформироваться обратно в кубическую в процессе ионного обмена или протонирования.

При протонировании титаносиликатного каркаса ТСФТ, его каналы заполняются молекулами воды, занимающими три независимые позиции [39]: в центрах граней кубической элементарной ячейки с координатами $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, подобную позиции катионов K^+ ; позицию с координтами $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, расположенную в центре элементарной ячейки; позицию с координатами (0.3, 0.7, 0.3), расположенную на зеркальной плоскости и совпадающую с позиций ОЗ в Сs-ТСФТ. Различное расположение катионов влияет на содержание и положение молекул воды в структуре ТСФТ: в Сs-ТСФТ на элементарную ячейку приходится 4 молекулы H_2O , а в K-ТСФТ — 6 молекул H_2O [40].

Следует отметить, что частичное замещение изначальных катионов Ті на Nb практически не сказывается на размере элементарной ячейки и диаметре каналов ТСФТ [33]. При этом параметр кубической элементарной ячейки ТСФТ последовательно возрастает с увеличением радиуса внекаркасного катиона [33,34,38,39]. Особенно ярко данная тенденция прослеживается для К- и Сs-форм титаносиликатов, так при переходе от K_{2.3}H_{1.7}(Ti_{4.0}Si_{4.0})O_x к Cs_{3.7}H_{0.3}(Ti_{4.0}Si_{3.6})O_x происходит увеличение параметра элементарной ячейки от 7.74 Å до 7.82 Å (см. приложение 1) [33]. При переходе от Сs-формы к протонированной происходит увеличение параметров элементарной ячейки, что связано с удалением катионов, связывающих противоположные полиэдры, обладающие одинаковыми зарядами.

При изучении структуры и ионообменных свойств протонированной формы ТСФТ было установлено, что в ходе ионного обмена только три из четырех протонов легко обмениваются на катионы Cs^+ и K^+ [39]. Это связано с тем, что три из четырёх возможных щелочных катионов

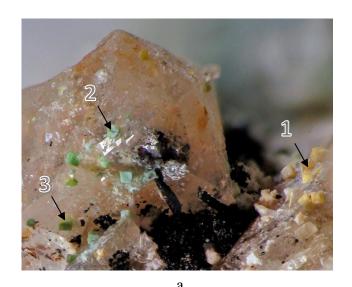
расположены очень близко к центрам граней кубической ячейки, оставляя пустоту в центре куба ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$). Однако если расположить в данной позиции ещё один катион Cs⁺ или K⁺, то в его ближайшем окружении (\sim а/2 или 3.9 Å) окажется 6 катионов металла, а такая координация не стабильна. Более устойчивой является система, в которой центральные пустоты заняты молекулами воды, что позволяет экранировать силы отталкивания между щелочными катионами. По этой же причине в Na-TC Φ T, Na₄[(TiO)₄(SiO₄)₃]·6H₂O, в котором все четыре протона замещены на катионы Na, происходит ромбоэдрическое искажение кубической решётки [40], которое немедленно исчезает при замене одного или более атомов Na на протоны, с переходом титаносиликата в кубическую сингонию.

1.2.2 Природные ТСФТ группы иванюкита и их обменные свойства

В 2007 году в натролитизированной эгирино-содалито-микроклиновой жиле в ортоклазсодержащих уртитах г. Коашва, вскрытой выработками одноимённого карьера, были обнаружены четыре первых природных ТСФТ, составивших группу иванюкита: иванюкит-Na-*T*, иванюкит-Na-*C*, иванюкит-К и иванюкит-Сu [8,9,60]. Как и их синтетические аналоги, все они обладают катионообменными свойствами, определившими и происхождение, и состав и свойства каждого из четырёх минералов (таблица 1.2, рисунок 1.2).

Таблица 1.2 – Свойства минералов группы иванюкита [9]

Свойство	Иванюкит-Na- <i>T</i>	Иванюкит-Na- <i>C</i>	Иванюкит-К	Иванюкит-Си
Формула	Na ₃ [Ti ₄ (OH)O ₃ (SiO ₄) ₃]·7H ₂ O	Na ₂ [Ti ₄ (OH) ₂ O ₂ (SiO ₄) ₃]·6H ₂ O	K ₂ [Ti ₄ (OH) ₂ O ₂ (SiO ₄) ₃]·9H ₂ O	Cu[Ti ₄ (OH) ₂ O ₂ (SiO ₄) ₃]·7H ₂ O
Сингония	тригональная	кубическая	кубическая	кубическая
Пространствен- ная группа	R3m	P-43m	P-43m	P-43m
a, Å	10.94	7.86	7.81	7.85
c, Å	13.97			
V, Å ³	1448	485	476	484
Z	3	1	1	1
Цвет	Бесцветный	Розовый	Голубой	Зелёный
Плотность, $\Gamma/\text{см}^3$	2.7	2.6	2.7	2.7
Твердость	4	4	4	4
Индексы рефракции (589 нм)	Одноосный (+) $\omega = 1.76(1)$ $\epsilon = 1.85(9)$	Изотропный	Изотропный	Изотропный



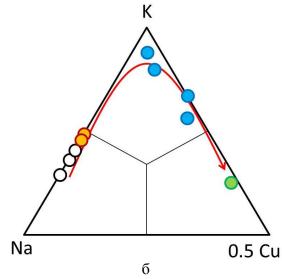


Рисунок 1.2 – Кристаллы иванюкита-Na (1), иванюкита-K (2) и иванюкита-Cu (3) на натролите (а) и соотношение в них внекаркасных катионов (белые кружки – иванюкит-Na-*T*, оранжевые – иванюкит-Na-*C*, голубые – иванюкит-K, зеленые – иванюкит-Cu) (б) [10,60]

Наибольшее распространение получили бесцветные кристаллы иванюкита-Na-T, состав которого соотвествует эмпирической формуле: (Na_{1.82}K_{0.95} Ca_{0.03}Ba_{0.01}) Σ 2.81[(Ti_{3.68}Nb_{0.17}Fe_{0.06}Mn_{0.01}) Σ 3.92 (Si_{2.99}Al_{0.01}) Σ 3.00O_{14.59}(OH)_{1.37}]·7.29H₂O. Изменение иванюкита-Na-T кислыми растворами, образовавшимися в результате окисления сульфидов, приводит к его переходу в иванюкит-Na-C: (Na_{1.17} K_{0.94}Ca_{0.03}) Σ 2.14 [(Ti_{3.32}Fe_{0.21}Nb_{0.15} Mn_{0.03}) Σ 3.71(Si_{2.97}Al_{0.03}) Σ 3.00O_{12.89}(OH)_{2.87}]·6.01H₂O.

Дальнейшая декатионизация приводит к образованию иванюкита-К: $(K_{1.16}Cu_{0.21}Ca_{0.13}Na_{0.07}Sr_{0.01})_{\Sigma 1.58}[(Ti_{3.49}Nb_{0.21}Mn_{0.07}Fe_{0.04})_{\Sigma 3.81}(Si_{2.97}Al_{0.03})_{\Sigma 3.00}O_{13.19}(OH)_{2.75}]\cdot 9.32H_2O.$ Далее, в результате природного катионного обмена оставшихся в иванюките-К атомов натрия и калия на катионы меди, содержащиеся в гидротермальном растворе, образуется иванюкит-Cu: $(Cu_{0.62}K_{0.43}Na_{0.04}Ca_{0.03})_{\Sigma 1.12}[(Ti_{3.48}Nb_{0.16}Fe_{0.07}Mn_{0.03})_{\Sigma 3.74}(Si_{2.99}Al_{0.01})_{\Sigma 3.00}O_{12.88}(OH)_{2.88}(SO_4)_{0.02}]\cdot 7.21H_2O.$ Соотношение внекаркасных катионов Na^+ , K^+ и Cu^{2+} в составе минералов группы иванюкита изображено на рисунке 1.26 [9,10], а схему последовательного преобразования иванюкита-Na-T в иванюкит-Na-C, иванюкит-K и иванюкит-Cu можно представить в следующем виде:

$$\begin{split} \text{Na}_2 \text{K} \Big[\text{Ti}_4 \big(\text{OH} \big) \text{O}_3 \big(\text{SiO}_4 \big)_3 \Big] \cdot 7 \text{H}_2 \text{O} &\xrightarrow{-\text{Na}} \text{Na} \text{K} \Big[\text{Ti}_4 \text{O}_2 \big(\text{OH} \big)_2 \big(\text{SiO}_4 \big)_3 \Big] \cdot 6 \text{H}_2 \text{O} \xrightarrow{-\text{Na}} \\ \text{K} \Big[\text{Ti}_4 \big(\text{OH} \big)_3 \text{O} \big(\text{SiO}_4 \big)_3 \Big] \cdot 9 \text{H}_2 \text{O} \xrightarrow{-\text{K}, +\text{Cu}} \text{Cu} \Big[\text{Ti}_4 \big(\text{OH} \big)_2 \text{O}_2 \big(\text{SiO}_4 \big)_3 \Big] \cdot 7 \text{H}_2 \text{O} \\ \text{Иванюкит-К} \end{split}$$

Номенклатура минералов группы иванюкита основана на преобладании внекаркасного катиона (Na^+ , K^+ , Cu^{2+}) и симметрии кристаллической структуры (T – тригональный, C – кубический) [9]. Иванюкит-Na-T – натрийдоминантный представитель группы, который

кристаллизуется в пространственной группе R3m. Как отмечалось в разделе 1.2.1, подобное ромбоэдрическое искажение характерно и для синтетической фазы Na₄TiO₄(SiO₄)₃·6H₂O [40]. И аналогично этому ТСФТ, уменьшение содержания Na в иванюките-Na-T приводит к изменению его тригональной симметрии на кубическую P-43m в иванюките-Na-C.

Иванюкит-Na-T образует мозаичные псевдокубические кристаллы (до 2 мм в диаметре, рисунок 1.3a), а также монокристальные эпитаксические оторочки вокруг кристаллов ситинакита (рисунок 1.3б). Последние были изучены методами монокристального рентгеноструктурного анализа и использованы для обменных экспериментов со структурным контролем, что позволило решить кристаллическую структуру иванюкита-Na-T [9], и его обменных форм с катионами Rb, Sr [41] и Cs [61].

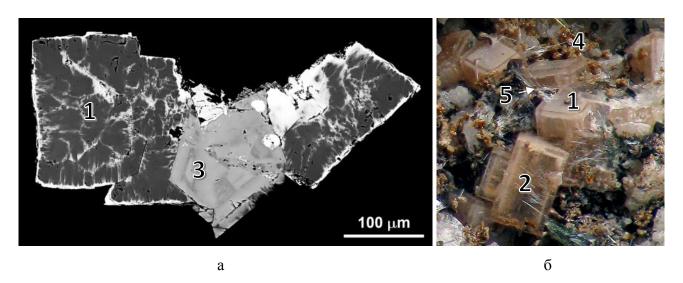


Рисунок 1.3 — Микроблочный кристалл иванюкита-Na-T (BSE-изображение среза кристаллов, границы блоков в которых выделены путем обмена части натрия на цезий) [8] (а) и монокристальные эпитаксичекские оторочки иванюкита-Na-T (1) вокруг кристалла ситинакита (2), 3 — сазыкинаит, 4 — лукасит-(Ce), 5 — виноградовит (б)

Основой кристаллической структуры минералов группы иванюкита является трехмерный каркас фармакосидеритового типа (рисунок 1.4a), образованный кластерами из 4 титанокислородных октаэдров TiO_6 (рисунок 1.46), которые, в свою очередь, соединены друг с другом через одиночные кремнекислородные тетраэдры SiO_4 [9,10]. Сформированный таким образом пористый титаносиликатный каркас имеет трехмерную систему одинаковых восьмигранных каналов с кристаллографическим свободным диаметром равным 3.5 Å, которые изначально заселены катионами Na^+ и K^+ , а также молекулами воды.

Координации катионов Na^+ и K^+ в каналах каркаса иванюкита-Na-T отличаются от наблюдаемых в синтетических фазах (см. раздел 1.2.1).

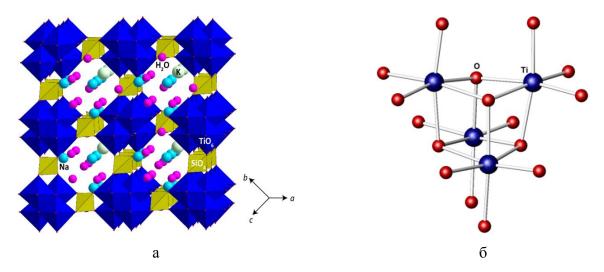


Рисунок 1.4 — Кристаллическая структура иванюкита-Na-T (а) и лежащие в её основе кубанитоподобные титанатные кластеры $4 \times TiO_6$ (б) [10]

В частности, в иванюките-Na-T каждый катион K^+ координирован семью атомами кислорода (см. рисунок 1.4a), а в синтетическом чисто калиевом $TC\Phi T$, $HK_3Ti_4O_4(SiO_4)_3\cdot 4H_2O$, катионы K^+ находятся в центрах восьмичленных колец и имеют координацию 12 [33,39]. Аналогично, катионы Na^+ в иванюкита-Na-T сконцентрированы на одной стороне 8-членных колец и имеют пятерную координацию (см. рисунок 1.4a), в то время как в синтетическом чисто натриевом $TC\Phi T$, $Na_4[(TiO)_4(SiO_4)_3]\cdot 6H_2O$, который имеет ромбоэдрическую R3m структуру [40], катионы Na^+ расположены в углах восьмичленных колец и имеют четверную или шестерную координацию с более длинными, чем в природных образцах, расстояниями Na-O [17]. Асимметричная позиция катионов K^+ и Na^+ внутри каналов иванюкита-Na-T обусловливает ромбоэдрическое искажение кубанитоподобных титаносиликатных кластеров (рисунок 1.5) и определяет общую тригональную симметрию кристаллической структуры минерала [10,62].

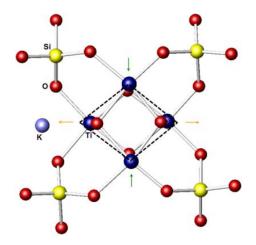


Рисунок 1.5 – Ромбоэдрическое искажение кубанитового кластера в структуре иванюкита-Na-*T* [41]

Частичная декатионизация иванюкита- $\mathrm{Na-}T$ приводит к симметризации положения катионов, исчезновению ромбоэдрического искажения кубанитоподобных кластеров и трансформации тригональной структуры в кубическую структуру иванюкита- $\mathrm{Na-}C$.

Rb- и Sr-замещенные формы иванюкита-Na-T имеют кубическую кристаллическую структуру, в основе которой лежит тот же самый титаносиликатный каркас фармако-сидеритового типа (рисунок 1.6), что и в структуре иванюкита-Na [62]. Позиции внекаркасных катионов в замещённых формах существенно отличаются от таковых в иванюките-Na-T [10,17,63,64]: в Rb-замещенном иванюките катионы Rb+ располагаются по оси каналов (рисунок 1.6а) и скоординированы 12 атомами кислорода, а в Sr-замещённой форме катионы Sr²⁺ занимают две позиции (рисунок 1.6б): по оси каналов с координационным числом равным 7 и в углу восьмичленного кольца с координационным числом равным 9. Расположение катионов Sr²⁺ и Rb+ внутри каналов симметрично, не вызывает искажения кубанитоподобных титанатных кластеров и обусловливает кубическую симметрию P-43m рассматриваемых соединений.

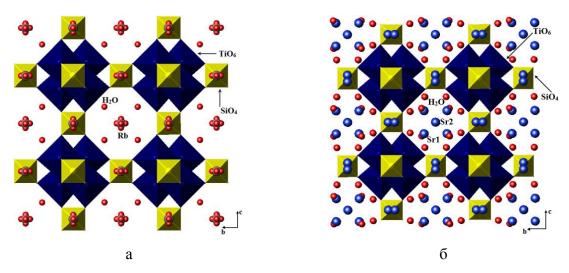


Рисунок 1.6 – Кристаллическая структура Rb- (а) и Sr-замещенных форм иванюкита-Na (б) [10]

Ионообменные эксперименты с иванюкитом-Na-T показали, что он легко обменивает свои внекаркасные катионы на катионы NH₄⁺, N₂H₅⁺, Cs⁺, Rb⁺, Tl⁺, La³⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и Sr²⁺ в водных растворах при комнатной температуре, а также адсорбирует молекулы тиомочевины, йодистого метилена, гидразина и др. [8,9,10]:

 $(Tl_{3.32}Ca_{0.06}Na_{0.05})_{\Sigma 3.44}[(Ti_{3.79}Nb_{0.20}Fe^{3+}_{0.06}Mn_{0.01})_{\Sigma 4.06}Si_{3}O_{15.85}(OH)_{0.16}] \cdot 1.6H_{2}O;$

 $(\{N_2H_5\}_{2.83}K_{0.02})_{\Sigma 2.85}[(T_{13.71}Nb_{0.13}Fe^{3+}_{0.02})_{\Sigma 3.86}S_{13}O_{14.48}(OH)_{1.52}];$

 $(\textbf{Rb}_{1.81}Ca_{0.15}Na_{0.10}K_{0.07}Sr_{0.05}Ba_{0.02})_{\Sigma 2.20}[(Ti_{3.65}Nb_{0.19}Fe_{0.05}Mn_{0.01})_{\Sigma 3.90}(Si_{2.98}Al_{0.02})_{\Sigma 3.00}O_{14.07}(OH)_{1.93}]\cdot 3.61H_2O;$

 $(Cs_{2.15}K_{0.28}Na_{0.10}Ca_{0.03})_{\Sigma 2.56}[(Ti_{3.24}Nb_{0.23}Fe^{3+}_{0.05})_{\Sigma 3.52}Si_3O_{12.84}(OH)_{3.16};$

 $(\{\textbf{NH4}\}_{1.82}Ca_{0.04}K_{0.03})_{\Sigma1.89}\left[(Ti_{3.87}Nb_{0.23}Fe^{3+}_{0.02})_{\Sigma4.12}Si_{3}O_{14.62}(OH)_{1.38}\right]\cdot 1.7H_{2}O;$

$$\begin{split} &(\textbf{Sr}_{0.81}Ba_{0.07}Ca_{0.04}K_{0.03})_{\Sigma 0.95}[(Ti_{3.74}Nb_{0.19}Fe^{3+}_{0.03})_{\Sigma 3.96}(Si_{2.99}Al_{0.01})_{\Sigma 3.00}O_{13.83}(OH)_{2.17})\cdot 7H_2O;\\ &(\textbf{Co}_{0.72}K_{0.30})_{\Sigma 1.02}[(Ti_{3.49}Nb_{0.17}Fe^{3+}_{0.09})_{\Sigma 3.75}Si_3O_{12.84}(OH)_{3.16}]\cdot 8.1H_2O;\\ &(K_{0.35}\textbf{La}_{0.21})_{\Sigma 0.56}[(Ti_{3.83}Nb_{0.08}Fe^{3+}_{0.02})_{\Sigma 3.93}Si_3O_{12.78}(OH)_{3.22}]\cdot 9.0H_2O. \end{split}$$

Распределение TI⁺, Rb⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺, N₂H₅⁺, Sr²⁺ и Co²⁺ обычно однородно по всему объему кристалла, хотя при обмене Na и K на Cs в сравнительно крупных кристаллах иванюкита-Na нередко образуются зональные кристаллы с кубической Cs-фазой по краям, обогащенной Na⁺ тригональной фазой в ядрах и постепенным переходом между этими зонами (рисунок 1.7). Распределение Ni²⁺ и La³⁺ ограничено тонкой (несколько десятков мкм) поверхностной зоной кристаллов, ядра которых также теряют значительную часть натрия вследствие протонирования. Как правило, кристалличность многих обменных форм иванюкита оказывается более высокой, чем у изначального иванюкита-Na (об этом говорят, в частности, более узкие и интенсивные рефлексы на дифрактограммах), что свидетельствует о стабилизации структуры этого соединения при замене малых по размеру щелочных металлов на более крупные одно- и двухвалентные катионы. Обнаружение у природного иванюкита обменных свойств, особенно в отношении элементов, имеющих радионуклиды (в частности, ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr), заставило нас обратить особое внимание на перспективы использования иванюкита в радиохимии.

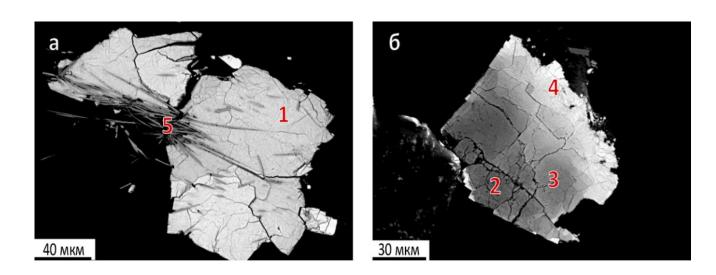


Рисунок 1.7 — Равномерное распределение Sr (a) в иванюките-Sr (1) и градиентное распределение Cs (б) в кристаллах -Na-T (2) — Na-C (3) — Cs (4), 5 — виноградовит [8]

1.3 Жидкие радиоактивные отходы и проблемы их переработки

На предприятих Росатома ежегодно образуется около 5 млн. м³ ЖРО, а более чем в 100 пунктах хранения уже накоплено порядка 500 млн. м³ ЖРО с суммарной активностью 4·10¹⁹ Бк. Более 85% ЖРО приходится на долю САО и НАО. Степень заполнения хранилищ составляет порядка 70%, а на некоторых объектах превышает 80%. Кроме того, значительные объемы ЖРО хранятся на территориях АЭС, ни одна из которых не обеспечена эффективными установками по переработке ЖРО в состояние, пригодное для транспортировки и изоляции в соотвествии с современными требованиями безопасности [65].

В Мурманской области сосредоточено значительное количество объектов, основными из которых являются корабли Северного флота и Атомфлота, а также Кольская АЭС, постоянно нарабатывающих РАО. Последние, в основном, содержат ⁵⁴Mn, ⁶⁰Co, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr и ¹⁵⁴Eu, а «критически опасные радионуклиды» представлены, главным образом, ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr [12,65]. Только в хранилище Андреевой губы и на военно-морской базе Гремиха накоплено 2000 м³ и 1960 м³ ЖРО соответственно [66]. Во избежание аварийных ситуаций необходима скорейшая переработка ЖРО, как никогда актуальная в свете недавних событий на АЭС «Фукусима», во многом связанных с непродуманным хранением ЖРО.

Согласно документам Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ), стратегия безопасного обращения с РАО состоит в сокращении количества отходов и снижении их активности до допустимого уровня, причём включение наиболее опасных радионуклидов в устойчивые твердые матрицы и безопасное захоронение отвержденных форм в стабильных участках Земной коры являются единственным приемлимым решением завершения ядерного топливного цикла [67,68].

Использующиеся в настоящее время методы переработки ЖРО с целью их перевода в стабильную форму, пригодную для транспортировки, хранения и захоронения, сводятся к концентрированию радионуклидов методом упарки, ионного обмена или сорбции, отверждению концентратов посредством упарки, битумирования, цементирования, включения в полимеры, остеклования и др. [66,68-70]. Выбор метода кондиционирования ЖРО определяется их радионуклидным и химическим составом, уровнем радиоактивности и количеством, а также схемой последующего обращения с РАО [71]. Отвержденные РАО должны быть устойчивыми к радиационному, механическому, химическому, тепловому и биологическому воздействиям (ГОСТ Р 50926-96 [72]).

Учитывая возможные вариации физико-химических условий в зоне захоронения РАО главное значение имеет выбор матрицы, удерживающей высокоактивные и трансурановые отходы [68]. Для экологически безопасного захоронения РАО наиболее экономичным и

перспективным технологическим подходом является использование неорганических сорбентов, которые после насыщения радионуклидами являюся прекурсорами конечной формы РАО. При этом самыми надежными для включения радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в устойчивую твердую форму считаются минералоподобные матрицы на основе титанатов и титаносиликатов [11,12,73].

1.3.1 Жидкие радиоактивные отходы

В соответствии с новыми «Основными санитарными правилами обеспечения радиационной безопасности» [74], к ЖРО относятся органические и неорганические жидкости, пульпы и шламы, если сумма отношений удельных активностей техногенных радионуклидов в отходах к их предельным значениям превышает 1 [75]. При невозможности определения радионуклидного состава ЖРО считаются радиоактивными, если удельная активность техногенных радионуклидов превышает 50 Бк/кг — для α-излучающих радионуклидов и 500 Бк/кг — для β-излучающих радионуклидов. Помимо ядерной энергетики, ЖРО образуются в медицинских и научных учреждениях, в военно-промышленном комплексе и других отраслях промышленности, что определяет большое разнообразие их химического и радионуклидного состава, физико-химических свойств и объема [67,68].

Общепринято подразделять ЖРО по уровню удельной активности на три категории: НАО, САО и ВАО. Границы между НАО, САО и ВАО в разных странах часто не одинаковы, и уровень удельной активности, определяющий отнесение отходов к той или иной категории, является условным [76]. Кроме удельной активности, РАО категорируются по типу, входящих в них радионуклидов: тритий; бета-излучающие радионуклиды, исключая тритий; альфа-излучающие радионуклиды, исключая трансурановые элементы; содержащие трансурановые радионуклиды [75]. В таблице 1.3 приведены значения удельной активности различных категорий ЖРО, границы между которыми определяются нормативными документами ОСПОРБ-2000 и СПОРО-2002. Дополнительно ЖРО подразделяют на (1) кислые и щелочные отходы; (2) смешанные отходы, содержащие различные органические соединения и другие химически опасные вещества; (3) отходы с высоким и низким содержанием натриевых солей, сульфатов, фторидов и др. [68,76].

Солевой состав НАО и САО определяется, в основном, присутствием нерадиоактивных соединений Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} и PO_4^{3-} . По концентрации ЖРО подразделяются на бессолевые (менее 0.01 г/л); малосолевые (0.01-1.0 г/л); среднесолевые (1-10 г/л) и высокосолевые (более 10 г/л) [75].

Таблица 1.3 – Значения удельной радиоактивности различных категорий ЖРО

	Удельная активность, Бк/кг						
Категория отходов	Тритий- содержащие	Содержащие бета- излучающие радионуклиды, исключая тритий	Содержащие альфа- излучающие радионуклиды, исключая трансурановые	Содержащие трансурановые радионуклиды			
Низкоактивные	до 10 ⁷	до 10 ⁶	до 10 ⁵	до 10 ⁴			
Среднеактивные	10 ⁷ - 10 ¹¹	10 ⁶ - 10 ¹⁰	10 ⁵ - 10 ⁹	10 ⁴ - 10 ⁸			
Высокоактивные	более 10 ¹¹	более 10 ¹⁰	более 10 ⁹	более 10 ⁸			

К бессолевым ЖРО относятся воды из охлаждающих контуров ядерных энергетических установок, бассейнов выдержки ОЯТ и конденсаты выпарных установок. Малосолевые ЖРО включают трапные и дренажные воды АЭС, воды спецпрачечных, сточные воды радиохимических лабораторий и др. К средне- и высокосолевым ЖРО относятся отработанные регенерационные растворы ионообменных и обратноосмотических установок, дезактивационные растворы, кубовые остатки выпарных установок и др. По уровню рН подавляющая часть ЖРО низкого и среднего уровня активности относится к нейтральным (рН = 6-8). Кислые среды (рН < 3) характерны для ряда дезактивационных растворов, а шелочные (рН > 10) – для кубовых остатков выпарных установок АЭС [75,76].

Радионуклиды, входящие в состав ЖРО, включают [75]:

- Естественные радионуклиды, представленные α-излучающими радионуклидами урана, тория и продуктами их распада. Данный тип ЖРО образуется, как правило, при добыче и переработке урановых и ториевых руд;
- Продукты деления урана и других делящихся материалов, представленные, в основном, γ- и β-излучающими радионуклидами. Данный тип ЖРО образуется при радиохимической переработке ОЯТ;
- 3. Продукты нейтронной активации теплоносителей и конструкционных материалов.

Радиоактивность ЖРО, накопленных в Мурманской области, определяется изотопами ¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs, ⁹⁰Sr и ⁶⁰Co, из которых наибольшую опасность представляют ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr. Форма существования радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr и ⁶⁰Co в составе ЖРО (таблица 1.4) определяет наиболее подходящий метод их очистки [75]. Для очистки ЖРО от ионных форм радионуклидов используются ионообменные (сорбционные) и мембранные методы (обратный осмос, нанофильтрация, электродиализ), а для очистки от радионуклидов в нерастворимой форме (коллоиды, псевдоколлоиды, грубодисперсные частицы) – методы соосаждения и мембранные методы (микро- и ультрафильтрация). Однако ни один из перечисленных выше методов в

отдельности не обеспечивает эффективной очистки [76]. Так сорбция на ионообменных смолах пригодна только для очистки НАО и приводит к увеличению вторичных РАО. Методы соосаждения также сопровождаются образованием вторичных отходов, требуют долгого и тщательного подбора осаждающих агентов, обладают низкой эффективностью удаления ¹³⁷Сs и ⁹⁰Sr. Мембранные методы характеризуются серьезными ограничениями по составу ЖРО. Поэтому в каждом отдельном случае следует разработать индивидуальную технологическую схему очистки ЖРО, представляющую собой цепочку различных установок [67,75,76].

Таблица 1.4 – Формы нахождения радионуклидов в водных растворах [75]

		Нерастворимые формы
Радионуклид	Ионные формы	(коллоиды, псевдоколлоиды,
		грубодисперсное состояние)
	Cs^+	В случае присутствия в растворах
¹³⁴ Cs; ¹³⁷ Cs		взвесей и коллоидов гидроксидов и/или
	(в широком диапазоне рН)	алюмосиликатов (глин)
	Sr^{2+} (в слабоминерализованных	
⁹⁰ Sr	нейтральных растворах);	При наличии
31	SrL ⁿ⁻ (в присутствии	взвешенных веществ
	комплексообразующих веществ)	
⁶⁰ Co	Co ²⁺ ; CoOH ⁺ ; CoL ⁿ⁻	В нейтральных средах

Примечание. L – органический или неорганический лиганд

Помимо необходимости очистки ЖРО от радиоактивных и токсичных примесей (снижение активности ЖРО до разумно достижимого минимального уровня), важным является последующее сокращение количества отходов. Наиболее предпочтительным является концентрирование и удержание радионуклидов внутри матрицы, обеспечивающей полную изоляцию от них биосферы. Наиболее широкое распространение получили методы цементирования и битумирования, заключающиеся во включении радионуклидов (в основном, после концентрирования) в цементную матрицу или битумный компаунд [66,67]. Однако при цементировании происходит увеличение объема РАО, а при битумировании образуется радиоактивный битумный компаунд, являющийся горючим веществом, что приводит к резкому удорожанию его хранения. Одним из самых надежных методов обращения с РАО является их захоронение в твёрдых растворах радиационно и химически устойчивых минералов [73,77]. В настоящее время предложено более десятка возможных форм для долговременной фиксации радионуклидов (таблица 1.5), подходящих для производства подобных матриц, однако сравнительно безопасными являются только три типа: силикатные стекла, фосфатные стекла и титанатная керамика SYNROC (SYNthetic ROCk) [3,7,12,70,73,78,79].

Таблица 1.5 – Минералоподобные матрицы для иммобилизации радионуклидов [68,79]

Тип матрицы	Механизм удержания	Свойства	Примеры
Однофазные стекла Компоненты отходов не формируют кристаллических соединений, так что структура матрицы характеризуется ближним и средним порядком.	Химическое внедрение * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	(+) Умеренная загрузка отходами; (+) Приемлемая устойчивость; (–) Большая вероятность потери радионуклидов из одной единственной фазы	Боросиликатные, алюмосиликатные и фосфатные стёкла
Стеклокерамические материалы Компоненты отходов находятся внутри стекломатрицы и кристаллических фаз. Вторичные фазы могут быть менее устойчивыми, чем стекло (например, Cs2SO ₄) или более устойчивыми, чем стекло (например, CsAlSi ₂ O ₆).	Химическое внедрение и капсулирование ** ** ** ** ** ** ** ** **	(+) Более высокая степень загрузки отходами, если не образуется растворимая фаза; (+/-) Устойчивость может быть хуже или лучше гомогенного стекла; (-) вероятность потери радионуклидов из малоустойчивых фаз и стекла	Содалит- и лейцитсодер- жащая стекло- керамика
Монофазная керамика Состоит из одной кристаллической фазы. Может быть моно- и поликристаллической.	Химическое внедрение	(+) Высокая степень загрузки одним радиоактивным компонентом; (+) Приемлемая устойчивость; 3) Большая вероятность потери радионуклидов из одной единственной фазы	Пирохлор и циркон в случае захвата актиноидов, цеолиты в случае захвата отдельных радионуклидов Сѕ или Sr
Полифазная керамика Индивидуальные фазы содержат один или несколько компонентов отходов. Некоторые фазы не содержат компонентов отходов (серый цвет).	Химическое внедрение	(+) Высокая степень загрузки отходами; (+) Высокая устойчивость; (-) Необходимо подбирать состав шихты для образования устойчивых фаз с рациональным распределением радионуклидов между ними; (-) Может потребоваться предварительная кальцинация отходов	Synroc- керамика, Ри керамика, суперкальцинат, циркон- тажеронитовая керамика, минералы для захвата актиноидов

Продолжение таблицы 1.5

Металл-композитные	Химическое	(+) Высокая степень	Вторичные
матрицы	внедрение и	загрузки отходами;	отходы от
Связывающий агент (серый цвет) не включает радионуклиды, сконцентрированные в различных кристаллических фазах.	капсулирование	(+) Очень высокая устойчивость (двойная защитная оболочка); (–) см. полифазную керамику	переработки РАО в геополимерной матрице; сцементирован ная Synroc-керамика
Цементы, геополимеры, гидрокерамики, ceramicretes Компоненты отходов слабо связаны с гидратированной фазой или удерживаются на ней посредствам сорбции.	Капсулирование	(+) Простота и дешевизна; (–) Низкая степень загрузки отходами; (–) Крайне низкая устойчивость	Бетоны на основе монтморил-лонита, сорбировавшего радионкулиды

★ ○ → Cs U Tc Pu

1.3.2 Минералоподобные матрицы для иммобилизации радионуклидов

Боросиликатные и алюмофосфатные стёкла используются для иммобилизации радионуклидов в промышленном масштабе [80]. Они обладают приемлемой механической прочностью, теплофизическими характеристиками и радиационной стойкостью, но имеют и ряд недостатков, таких как малая ёмкость загрузки компонентами ЖРО, ограниченная способность образовывать химические соединения с компонентами отходов, высокая температура плавления (1150-1400°C), низкая коррозионная стойкость, радиационная и термическая устойчивость [1,68,78,79]. Так, тесты по выщелачиванию боросиликатных стёкол в условиях, приближенных к реальным, показали, что при их обработке водой или 10% раствором NaCl в гидротермальных условиях (T=350-400 $^{\circ}$ С, P=300-1000 бар) происходит их моментальная девитрификации с 50-95% потерей цезия [7]. Таким образом, данный тип матриц нельзя рассматривать в качестве структурно- и механически надежных материалов, пригодных для длительного и безопасного хранения радионуклидов. Тем не менее, остекловывание широко используется для отверждения ЖРО в России, США, Франции, Бельгии, Великобритании, Индии, Японии. В частности, на российском НПО «Маяк» для иммобилизации ВАО используются алюмофосфатные стекла, а на МосНПО «Радон» САО переводят в боросиликатное стекло [81].

Наиболее перспективной и разработанной на данный момент является многофазная титанатная керамика SYNROC, разработанная в Австралийском Национальном Университете [5,7]. Она устойчива к процессам выщелачивания, механическому, тепловому и биологическому воздействию, имеет высокую ёмкость загрузки компонентами отходов, радиационно устойчива, способна образовывать химические соединения со всеми компонентами отходов [73]. Наиболее же существенным её недостатком является чрезвычайно высокая стоимость, обусловленная многостадийностью процесса получения и использованием дорогих исходных материалов.

В этой связи более перспективной является титанатная керамика SYNROC-типа на основе коллективного титанатного сорбента LHT-9, способная локализовать в минеральной форме большинство известных радионуклидов, включая таковые Cs, Sr, Co, Tc, Ac* и Eu [11,12], а также в матрицы на основе гафнатов, цирконатов и цирконосиликатов, также обладающие высокой изоморфной емкостью ко многим компонентам PAO, подавляющие нейтронное излучение и устойчивые к самооблучению вследствие периодической рекристаллизации [73]. Внедрение в промышленность данных технологий отверждения ЖРО ограничено, в первую очередь, дороговизной получаемых прекурсоров, многоступенчатостью процесса и, в некоторых случаях, использованием небезопасных реагентов.

Данные, представленные в таблице 1.6, свидетельствуют о том, что плотность, прочность, твердость и теплопроводность кристаллических матриц значительно выше, чем у стёкол. Это означает, что при одном и том же объеме, но при более высокой плотности, керамика может включать в несколько раз больше ВАО, чем стекла. Незначительное превышение коэффициента термического расширения над значением, установленным ГОСТом Р 50926-96 [72] компенсируется большей теплопроводностью кристаллических керамик, что способствует снижению температурного градиента в матрицах и уменьшению механических напряжений в материале, что в свою очередь снижает опасность их термического разрушения [68].

Коррозионные испытания керамических форм РАО и боросиликатного стекла в деионизированной воде при 90-95°С показали, что выщелачивание радионуклидов из кристаллической керамики типа Synroc происходит в ~3000 раз медленнее, чем из боросиликатного стекла [2,7,82]. При повышении температуры от 45 до 300°С скорость выщелачивания радионуклидов из керамики увеличивается в 25 раз, в то время как из стекла — в 250 раз [68]. Таким образом, для керамики характерна гораздо меньшая температурная зависимость скорости выщелачивания. Кроме того, при температуре более 250°С боросиликатные стекла с ВАО мгновенно раскристаллизовываются с потерей радионуклидов [83]. Всё это говорит о том, что керамика относится к наиболее химически устойчивым отвержденным формам РАО.

Таблица 1.6 – Свойства минералоподобных матриц [68,77,82,83]

Показатель	Бороси- ликатные стекла	Фосфат- ные стекла	SYN- ROC	Тита- нат	TiO ₂	Стеклокера- мическая матрица SYNROC- типа	Норма ***
Плотность, $\Gamma/\text{см}^3$	2.6	2.6	4.35	4.29	4.25	3.8-4.4	_
Теплопроводность в интервале 20-500°C, Вт/м·К	1.1	0.74	2.1	5.8	9.3	1.7	1-2
Коэффициент термического расширения (10 ⁻⁶), K ⁻¹	8.1	1.5	10.5	8.8	8.7	8-10	≤9
Теплоемкость, Дж/г·К	0.9	0.96	0.55	_	0.68	0.5-0.7	_
Механическая прочность на сжатие, МПа	80	10	810	_	_	500-600	≥9
Твердость по Виккерсу, (10 ⁴), Па	720		840	_	_	800-850	
Химическая устойчивость, NR*, г/см ² ·сут:				_	_		
Cs Sr Актиноиды	10 ⁻⁴ 7·10 ⁻⁶ 10 ⁻⁵	1.1·10 ^{-6**} 4·10 ^{-7**}	$<3\cdot10^{-6}$ $6.5\cdot10^{-7}$ 10^{-7} - 10^{-8}			5·10 ⁻⁵ 10 ⁻⁶ 10 ⁻⁷ -10 ⁻⁸	$\leq 1 \cdot 10^{-6}$ $\leq 1 \cdot 10^{-6}$ $\leq 1 \cdot 10^{-7}$

Примечание. *- нормализованная скорость выщелачивания (NR) – наиболее важный параметр, характеризующий надежность иммобилизации радионуклидов из отходов [80,81,83]; ** – при комнатной температуре; *** – требуемые параметры, характеризующие качество отвержденных ВАО, разработаны в настоящее время только для стекол и регламентируются ГОСТом Р 50926-96 [68,72,84]

В качестве прекурсоров минералоподобных матриц для иммобилизации радионуклидов перспективно использование ТСФТ, являющихся неорганическими ионообменными материалами и способных образовывать полифазные керамики на основе поллуцита, голландита, таусонита и др. [8,34,39,53,85-87] и обладающих высокой термической и химической стабильностью, устойчивостью к ионизирующему излучению, высокими обменой ёмкостью, коэффициентами распределения и скоростью обмена ионов [88-91].

1.3.3 Неорганические иониты – прекурсоры керамических форм РАО

Существует несколько основных способов получения прекурсоров для производства керамики: физическое смешивание порошков оксидов; соосаждение; золь-гель метод и их комбинации [68,73,79]. Оптимальным является схема, в рамках которой неорганический сорбционный материал, насыщенный радионуклидами, является прекурсором конечной керамической формы РАО (технология «cradle-to-grave»). Преимуществом данного способа получения керамик является возможность совмещения процессов извлечения радионуклидов из РАО и их локализации в объеме сорбента, что существенно упрощает технологию переработки больших объемов РАО и позволяет перевести очищенный раствор в менее опасную категорию жидких отходов, а радионуклиды захоронить в устойчивой керамической форме (таблица 1.7) путем дальнейшего преобразования сорбента-прекурсора на основе титанатов [12,92], гидратированных оксидов вольфрама [93], алюмосиликатов [94], титаносиликатов [56,95-100] или ценосфер энергетических зол [68].

Синтетические алюмосиликаты. В настоящее время известно 48 структурных типов природных цеолитов и около 150 — синтетических. Природные цеолиты (клиноптилолит, гейландит, шабазит, морденит) уже более 20 лет используются для очистки водных РАО от радиоизотопов Cs, Sr, Co, Th и U. В частности, природные цеолиты и цеолитные туфы применялись для дезактивации аварийных радиоактивно загрязненных вод на АЭС «Three Mile Island» (1979, США), «Fukushima Daiichi» (2011, Япония) и других атомных предприятиях [68]. Синтетических цеолиты LTA (размер канала 4.1 Å, рисунок 1.8а) и FAU (размер канала 7.4 Å, рисунок 1.8б) как сорбенты цезия и стронция соответственно [75,94,101-103], а цеолит из группы филлипсита с топологией каркаса типа жисмондина (GIS), NaP(P1), считается одним из наиболее подходящих сорбентов для совместной сорбции Cs⁺ и Sr²⁺ [94,104].



Рисунок 1.8 – Структуры LTA (а) и FAU (б) в виде графа [103]

При температуре 1000-1200°C указанные цеолиты трансформируются в кристаллическую алюмосиликатную керамику нефелинового или поллуцитового состава (см. таблицу 1.7), однако данное свойство цеолитов так и не нашло применения на практике. Также следует отметить, что температура образования керамик данного состава превышает 1000°C, что оказывается выше температуры образования устойчивых фаз на основе SIV-(Cs, Sr) (глава 7).

Таблица 1.7 – Состав кристаллических керамических материалов, полученных по технологии «cradle-to-grave» из насыщенных радионуклидами неорганических сорбентов

II ~ ~ ~	Радио-	T 0C	Новообразо	ванные фазы					
Неорганический сорбент	нуклид	Т _{отжига} , °С	Структуры	Состав	Ссылка				
Алюмосиликаты									
Цеолиты Nov (БАЦ S:/A1 — 1.25)	Sr	>1100	Нефелин	SrAl ₂ Si ₂ O ₈					
NaX (FAU, Si/Al = 1.25), NaA (LTA)	Cs	>1000	Поллуцит	CsAlSi ₂ O ₆	94				
Цеолит	Sr	>1200	Нефелин	SrAl ₂ Si ₂ O ₈	94				
NaY (FAU, $Si/Al = 2.50$)	Cs	>1100	Поллуцит	CsAlSi ₂ O ₆					
Ценосферы состава: Поллуцита (Si/Al = 4.8) Сs-санидина (Si/Al = 7.0)	Cs	750-1100	Поллуцит Нефелин Поллуцит	CsAlSi ₂ O ₆ CsAlSiO ₄ CsAlSi ₂ O ₆	68				
С5-санидина (51/А1 – 7.0)		<u>। </u>	<u> </u>	CSAISI2O6					
CST (IONSIV IE-910)	Cs	1000	Поллуцит	CsTiSi ₂ O _{6.5}	97,98				
Nb-CST (IONSIV IE-911)	Cs	800		Na ₂ (Ti,Nb) ₆ O ₁₃ Cs ₂ Si ₃ O ₉ Na(Ti,Nb)O ₃	97,99				
ETS-10	Sr	800	α-тридимит Фресноит	SiO ₂ Sr ₂ TiSi ₂ O ₈	100				
SL3	Cs	900	Лейцит Рутил Кристобалит	Cs ₂ Ti ₂ Si ₄ O ₁₃ TiO ₂ SiO ₂	56				
		Титанат	Ы						
LHT-9	Cs	1000	Лепидокрокит Рутил	Cs _{0.6} Ti _{1.84} O ₄ TiO ₂	12				
L111-7	Sr	1000	Таусонит Рутил	SrTiO ₃ TiO ₂	12				
	Гидратиро	ванные оксид	цы (ГО) металлов	3					
Na _{0.2} WO ₃ ·H ₂ O Cs 800-1300 Бронзоидная керамика с Cs в структуре гексагональных вольфрамовых бронз				ксагональных	93				

Титанаты щелочных металлов. Титанат натрия Na₄Ti₉O₂₀·*n*H₂O регенерируемым сорбентом, высокоселективным в отношении катионов Sr^{2+} в присутствии высоких концентраций натрия и органических комплексообразователей [105]. Результаты тестирования его ионообменных свойств на модельных растворах ВАО и радиационно загрязненных подземных вод продемонстрировали перспективность для очистки щелочных ВАО от радионуклида стронция [106]. В кислых растворах сорбент не эффективен [85]. При обработке 140 объемов кубового остатка ЖРО АЭС с солесодержанием 215 г/л на объем 170 ± 40 коэффициент очистки составил [75]. сорбента средний Американскими исследователями (см. таблицу 1.7) был предложен метод получения гомогенных титанатных керамик на основе Cs-замещённого титаната натрия, получивший название Sandia Solidification Process [92], который, однако, имеет существенные недостатки. Во-первых, технология получения титаната натрия включает применение дорогих и огнеопасных исходных материалов - алкоксидов титана. Во-вторых, как было указано выше, сорбент может быть использован только для переработки щелочных РАО. В-третьих, получающиеся керамики изначально обогащены натрием, являющимся нежелательным компонентом при фиксации радионуклидов в титанатных матрицах [12]. Вследствие перечисленных недостатков, данный метод не нашёл применения.

Слоистый титанат гидразиния LHT-9 (Layered Hydrazinium Titanate-9 Å) – новый нанокристаллический полифункциональный сорбент с общей формулой (№ 112-х/4 □х/4 О4 (где □ – вакантная позиция в октаэдрах TiO₆), который сочетает в себе одновременно нескольких факторов: восстановительные свойства, наследуемые от гидразина (1), ионообменные свойства вследствие слоистой кристаллической структуры титаната (2), большую удельную площадь поверхности наночастиц порядка $320 \text{ м}^2/\Gamma$ (3), поверхностную кислотность из-за присутствия брёнстедовских кислотных центров (4) и титанильных групп Ti=O (5) на поверхности наночастиц. Его кристаллическая структура образована гофрированными слоями из дефектных титанокислородных октаэдров, чередующихся с периодом 9.5 Å, с расположенными в межслоевом пространстве ионами гидразиния $N_2H_5^+$ (рисунок 1.9). Как следствие, LHT-9 стал первым сорбентом, сочетающим одновременно восстановительные и ионообменные свойства [12]. Полифункциональность адсорбционного поведения LHT-9 позволяет рассматривать его как универсальный поглотитель различных элементов, в том числе радионуклидов, содержащихся в ЖРО. Важной характеристикой, которой обладает LHT-9, является отсутствие в его составе каких-либо нелетучих компонентов за исключением диоксида титана. Это делает продукты восстановительной адсорбции радионуклидов на LHT-9 (LT:Me) удобными прекурсорами для перевода радионуклидов в стабильные титанатные матрицы, пригодные для долговременного захоронения РАО.

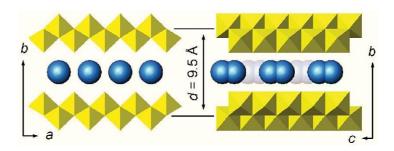


Рисунок 1.9 – Кристаллическая структура LHT-9 в проекции на плоскость (001) (справа) и (100) (слева). Желтые октаэдры – октаэдры TiO₆, голубые и серые сферы – ионы гидразиния [12]

Проведённые исследования показали, что LHT-9 обладает высокой СОЕ по отношению к большинству радионуклидов (270 мг/г по Cs⁺, 89 мг/г по Sr²⁺, 85 мг/г по Co²⁺ и т. д.) [12,107], причём продукты сорбции являются прекурсорами для консервации ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁸⁵Sr, ²³⁹Pu, ²⁴¹Am, ²³⁸U, ⁹⁹Tc в составе минералоподобных керамических матриц Synroc-типа, состоящих из титанатов со структурой ругила, лепидокрокита, перовскита, джеппеита, пирохлора и голландита (см. таблицу 1.7). Важно, что в отличие от титанатов натрия, являющихся стабильными только в щелочных водных растворах, LHT-9 способен адсорбировать переходные металлы, а также лантаноиды и актиноиды в (ультра)кислых средах [87].

Титаносиликаты шелочных металлов находят всё более широкое применение для извлечения радионуклидов из слабокислых, нейтральных и щелочных ЖРО [108-110]. Так, наиболее перспективным сорбентом для селективного извлечения цезия из высокосолевых РАО широком интервале рН считается синтетический аналог ситинакита CST. Na₂Ti₂O₃(SiO₄)·2H₂O, впервые синтезированный Р. Г. Энтони и его коллегами в 1993 году (Sandia National Laboratories, США) [111,112]. Также получена ниобиевая модификация СЅТ, $Na_{1.5}Nb_{0.5}Ti_{1.5}O_3(SiO_4)\cdot 2H_2O$, содержащая до 15% ионов Nb^{5+} [111-114], соответствующая в большей степени составу природного ситинакита [115]. В настоящее время на рынке присутствуют обе формы CST производства Union Oil Products (США): чисто титановый IONSIV IE-910 в виде порошка и ниобийсодержащий IONSIV IE-911 в виде гранул, – которые прошли испытания в Айдаховской лаборатории и других ядерных центрах США [114]. Соразмерность диаметра 8-гранных каналов и катиона Cs⁺ обеспечивает повышенное сродство CST к катионам Cs⁺ при pH=1-14 в присутствии солей натрия и кальция (K_d =10⁵-10⁶ мл/г) [116]. Также CST эффективен при извлечении Sr^{2+} из нейтральной и щелочной сред при низких концентрациях солей кальция. Ниобийсодержащий CST характеризуется более высокой селективностью в отношении Cs⁺ при высоких значениях pH, чем чисто титановый [117].

Микропористые титаносиликаты ETS-4 (Na-аналог зорита), ETS-10 и AM-4 (Na-аналог линтисита) могут селективно извлекать радионуклиды Cs, Sr, U, Pu и Am из водных растворов

определенного состава [118-120]. Так, при извлечении 137 Cs из ЖРО, также содержащих 60 Co, 57 Co и 125 Sb (pH=5.68) $K_{\rm d}$ по 137 Cs составляет 10^4 мл/г для ETS-4 и 10^3 мл/г для AM-4 [118]. Однако при увеличении pH до $7.10~K_{\rm d}$ по 137 Cs для AM-4 резко снижается до 740 мл/г. Продукт протонирования AM-4 SL3 также селективно извлекает катионы Cs⁺ и Sr²⁺ из водных растворов, причём в существенно более широком интервале их pH. Так $K_{\rm d}$ по 137 Cs для SL3 в 1 M NaNO₃ составляет $3.9\cdot10^4$ мл/г [91]. В результате термической обработки синтетические титаносиликаты CST и ETS-10, насыщенные Cs и Sr, а также SL3, насыщенный Cs [56,95-97,99] могут образовавывать минералоподобные матрицы, составы которых были представлены в таблице 1.7.

 $TC\Phi T$ с общей формулой $M_3H(TiO)_4(SiO_4)_3\cdot 4H_2O$ (M=Na⁺, K⁺, Cs⁺) являются, подобно CST и SL3, высокоэффективными сорбентами Cs⁺ и Sr²⁺. Изучение ионообменных свойств ТСФТ при разных значениях рН показало, что поглощение Cs⁺ данными материалами начинается уже при рН=2.75-2.80 (ёмкость составляет 2 мг-экв/г), а при увеличении рН до 5-7.5 достигает максимального значения 3.30 мг-экв/г (44% от теоретической обменной ёмкости протонированной 8-водной формы). Ряды селективности для протонированной формы ТСФТ можно представить как $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$ и $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ [39]. Эксперименты по извлечению Cs и Sr из высокощелочных растворов с высоким содержанием Na (2.5M NaNO₃/1M NaOH и 5M NaNO₃/1M NaOH) натриевой и калиевой формами ТСФТ выявили большую эффективность калиевой формы — $K_{\rm d}$ по ${\rm Sr}^{2+}$ составляет $7.1\cdot 10^3$ мл/г и $3.5\cdot 10^3$ мл/г соотвественно [45]. Для извлечения цезия обе формы в данном случае оказались неэффективными. Вместе с тем, ТСФТ пригодны для извлечения радионуклидов из нейтральных сред, содержащих незначительные количества (ppm) Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} [45,53]: K_d по Cs^+ и Sr^{2+} для калиевой формы составляет $4.6 \cdot 10^3$ и $7.4 \cdot 10^3$ мл/г соответственно; для натриевой формы $-9.7 \cdot 10^3$ мл/г и $1.0 \cdot 10^4$ мл/г соответственно. Термические превращения насыщенных радионуклидами ТСФТ не исследовались.

Фосфаты титана и циркония были одними из первых неорганических ионообменников, использованных в качестве высокоселективных сорбентов для извлечения цезия из сбросных растворов, полученных при переработке ОЯТ [121]. В России на сегоднящний день выпускается гранулированная форма кислого фосфата циркония $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ марки Термоксид- $3A^{TM}$ (0.4-1.6 мм), который проявляет повышенную селективность к Cs, Pb, Be, Ga, Tl, Th, U и лантаноидам ($Li^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+$ и $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ [75]), не уступая по кинетическим характеристикам среднесшитым органическим сульфокатионообменникам [68]. В настоящее время данные сорбенты успешно используются для очистки вод теплоносителя и низкоактивных сточных вод АЭС от продуктов коррозии и радионуклидов Cs, Sr и Co [75]. Процесс получения керамики на основе фосфатов циркония детально не исследовался;

эксперименты по термическому разложению кислого фосфата циркония $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, зафиксировавшие его переход в катионообменное соединение $HZr_2(PO_4)_3$, мало обнадёживают.

Ферроцианиды переходных металлов с общей формулой $M^{I}_{4-2x}M^{II}_{x}[Fe(CN)_{6}]$, где M^{I} - Na^{+} , K^+ , NH_4^+ ; M^{II} - Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и др., обладают ионообменными свойствами и широко используются для очистки ЖРО от катионов цезия [68,75]. На практике широкое применение для извлечения цезия из различных по составу растворов, в частности, из кубовых остатков АЭС, нашли смешанные гексацианоферраты калия и переходных металлов, эффективные в широком диапазоне рН = 1-10 в присутствии конкурирующих катионов Na, Ca и Mg. Ряд селективности ферроцианидов переходных металлов можно представить в следующем виде: $Na^+ < K^+ < NH_4^+ << Rb^+ < Cs^+$ [75]. В России ЗАО НПФ «Термоксид» производится гранулированный ферроцианид никеля K₂NiFe(CN)₆ (связующее – ZrO₂+TiO₂) под маркой Термоксид-35TM. В Финляндии выпускается сорбент на основе гексацианоферрата K-Co, K₂CoFe(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) [68,75]. Медьсодержащие ферроцианиды ФС-2 и ФС-10 могут работать в режиме повторяющихся циклов сорбция-десорбция-регенерация, что их выгодно отличает от остальных ферроцианидов, не способных к регенерации. Перевод насыщенных цезием ферроцианидных материалов устойчивую керамическую форму малоперспективен, поскольку их нагревание до 575°C запускает переход цезия в газовую фазу, полностью завершающийся при 900°С [68].

Оксиды и оксигидраты многовалентных металлов делятся на две основные группы: 1) оксиды Zr, Sn и подобных металлов, для которых ионный обмен протекает только на поверхности частиц; 2) оксиды Sb, Mn, и подобных металлов, которые, как и цеолиты, содержат полости и туннели. Наибольшее распространение для очистки ЖРО получили сорбенты на основе оксигидратов титана и циркония [65,68,75,122,123]. В качестве сорбентов-прекурсоров отверждённых форм PAO больший интерес представляют оксиды второй группы, в частности гидратированные оксиды вольфрама со структурой гексагональных вольфрамовых бронз. В частности, материалы состава $Na_{0.2}WO_3 \cdot H_2O$ и $Na_{0.2}Mo_{0.1}W_{0.9}O_3 \cdot H_2O$ эффективно сорбируют катионы Cs^+ и Sr^{2+} из 1 M раствора HNO₃ [93]. Однако данные материалы обладают низкой катионообменной ёмкостью (для $Na_{0.2}WO_3 \cdot H_2O$ ёмкость по Cs^+ составляет 26.6 мг/г, по Sr^{2+} – 10.5 мг/г, для $Na_{0.2}Mo_{0.1}W_{0.9}O_3 \cdot H_2O$ аналогичные ёмкости в два раза больше, что всё равно не сопоставимо с рассмотренными выше другими сорбентами). Термическая обработка насыщенных цезием сорбентов при температуре 800-1300°C приводит к стабилизации цезия в структуре гексагональной вольфрамовой бронзы (см. таблицу 1.7), в результате чего последняя не уступает по скорости выщелачивания цезия голландитовой керамике [68].

Выводы к аналитическому обзору

Проведенный обзор литературы показал, что ТСФТ представляют собой соединения, размер пор и многие другие параметры которых широко варьируют в зависимости от размера каркасообразующих (Ті, Nb, Si, Ge и др.) и внекаркасных катионов (Na, K, Cs, H и др.), – при неизменно высокой устойчивости данных соединений к варьированию их химического состава. Это открывает дополнительные возможности в получении новых функциональных соединений с заданными ионообменными свойствами на основе ТСФТ. Мировой опыт получения ТСФТ и данные сотрудников ЦНМ КНЦ РАН о формирование минералов группы иванюкита в щелочных комплексах подсказали основную схему гидротермального синтеза их аналогов, получивших общее название SIV (Synthetic IVanyukite).

Известно, что в качестве исходных компонентов для получения ТСФТ, включая SIV, могут быть использованы алкоксиды титана и/или кремния. Последние являются огнеопасными, летучими и токсичными веществами, которые требуют создания и поддержания инертной атмосферы при синтезе, поэтому их применение при промышленном производстве ТСФТ нецелесообразно как по экономическим, так и экологическим соображениям. В основе известных схем получения ТСФТ лежат: 1) времязатратный двухступенчатый процесс приготовления титанокремниевой композиции, требующий предварительной выдержки исходного раствора в течение 6-12 часов, 2) гидротермальная обработка созревшего геля в течение 46 часов и более, 3) утилизация остаточного щелочного Na-Si раствора. Получаемые зарубежом ТСФТ существенно обогащены кремнием относительно стехиометрии и, скорее всего, представляют собой полифазные продукты, содержащие аморфный кремнезём. Вследствие перечисленных недостатков существующие способы синтеза ТСФТ не получили промышленного применения, так что разработка технологии получения монофазного SIV из минерального и техногенного сырья кольских месторождений, с многократным использованием технологических отходов, получаемых при его производстве, является актуальной задачей.

Поскольку было установлено, что природный иванюкит-Na способен обменивать свои внекаркасные катионы на Cs^+ и Sr^{2+} , при разработке обозначенной технологии особое внимание следует уделить изучению и направленному модифицированию SIV как сорбента радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr . За время функционирования ядерных объектов на территории Северо-Западной части России накопились значительные количества ЖРО сложного химического и радиоизотопного состава, требующие переработки. В настоящее время не существует технологических процессов, позволяющих производить комплексную одностадийную очистку данных отходов с возможностью дальнейшего долговременного захоронения продуктов очистки. Решение этой проблемы невозможно без разработки новых

технологий очистки РАО, при этом предпочтительными являются технологии, созданные отечественными коллективами и внедряемые на российских предприятиях, что позволит устранить технологическую зависимость России от зарубежных поставщиков сорбентов и реализовать эффективные технологии захоранения РАО.

SIV является неорганическим ионообменным материалом ТСФТ-группы и может быть успешно использован в качестве прекурсора для промышленного перевода радионуклидов из ЖРО в химически и механически устойчивые минералоподобные титанатные керамики Synroc-типа. А такие недостатки используемых на данный момент в России процессов цементирования, битумирования и остекловывания как увеличение объема захораниваемых ЖРО, образование горючих веществ, малая ёмкость загрузки компонентами ЖРО, ограниченная способность образовывать химические соединения с компонентами отходов, высокая температура плавления (1150-1400°С), бесконтрольное разрушение под действием тепла, выделяемого в результате радиоактивного распада и водяного пара, делают разработку энергоэффективного процесса иммобилизации ЖРО в керамическую форму с использованием неорганического сорбционного материала SIV актуальной задачей.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

иванюкита-Na-T, Для изучения кристаллической структуры иванюкита-К и иванюкита-Cs в качестве объектов исследования были использованы эпитаксические корки иванюкита-Na-T (толщиной 0.1-0.3 мм) на кристаллах ситинакита (см. рисунок 1.36), вручную отобранные из образцов натролитизированного эгирино-содалитомикроклинового пегматита г. Коашва в Хибинском массиве и обработанные слегка подкисленной HCl водой (получение иванюкита-K) и растворами HCl и CsCl (получение иванюкита-Cs). Синтетические аналоги этих и других соединений получены лично автором посредством гидротермального синтеза, а также ионообменных экспериментов по известным и новым методикам, которые подробно описаны в данной работе, статьях и защищены патентом РФ [58,86,124-126].

При испытании обменных свойств SIV в отношении радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr были использованы стандартные модельные растворы, имитирующие состав реальных ЖРО реакторов ВВЭР- и РБМК-типов, используемые в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии РАН. Также была произведена переработка регламентных среднеактивных ЖРО ВВР ЯПЛ, обогащённых радионуклидами ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr (отделение «Гремиха» СЗЦ «СевРАО», Мурманская область), при помощи водной суспензии SIV с концентрацией 1 г SIV на 100 мл суспензии, с последующим спеканием продуктов сорбции в титанатную керамику [87].

Для проведения совместных экспериментов по очистке ЖРО при помощи смеси SIV и LHT-9, а также по получению титанатной керамики из этих смесей [90], был использован нанокристаллический порошок LHT-9, полученный С. Н. Бритвиным по технологии [107] на оригинальной установке в НПО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина».

2.2 Материалы и реактивы

В качестве прекурсоров для синтеза SIV различных модификаций использовали следующие продукты переработки минерального сырья месторождений Мурманской области:

четыреххлористый титан TiCl₄ (о.с.ч., ТУ 6-09-2118-77), производимый по хлорной технологии из лопарита [127] на Соликамском магниевом заводе (АО «СМЗ», г. Соликамск);

- пентаоксид ниобия Nb₂O₅, полученный при переработке лопаритового концентрата по сернокислотной технологии [128] на АО Силмет (г. Силламяэ, Эстония); перевод ниобия в щелочной раствор проводили по методике, описанной в работе [129];
- аморфный кремнезем с удельной поверхностью 710 м²/г [130], полученный при сернокислотном выщелачивании магнезиально-железистого шлака комбината «Печенганикель» (ОАО «ГМК Печенганикель», г. Заполярный).

Прочие использованные реактивы при проведении обменных экспериментов представлены в таблице 2.1, при синтезе SIV – в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Реактивы, использованные для получения различных форм SIV посредством ионного обмена

№ п.п.	Реактив	Формула	ГОСТ/ТУ/ CAS	Квалификация/ марка
1	Барий азотнокислый	Ba(NO ₃) ₂	3777-47	х.ч.
2	Вода дистиллированная	H ₂ O	6709-72	осч 12-8
3	Гидроксид натрия	NaOH	1310-73-2	Merck
4	Кадмий хлористый	CdCl ₂	4330-50	Ч.
5	Калий хлористый	KCl	4234-77	Х.Ч.
6	Кальций хлористый 2-водн.	CaCl ₂ ·2H ₂ O	6-09-5077-83	Ч.
7	Кислота соляная	HCl	14261-77	осч 7-4
8	Кислота азотная	HNO ₃	11125-84	осч 18-4
9	Кобальт (II) хлористый 6-водн.	CoCl ₂ ·6H ₂ O	4525-77	ч.д.а.
10	Лантан азотнокислый 6-водн.	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	6-09-4676-83	Х.Ч.
11	Магний хлористый 6-водн.	MgCl ₂ ·6H ₂ O	4209-77	Х.Ч.
12	Медь (II) хлористая	CuCl ₂		имп.
13	Натрий азотнокислый	NaNO ₃	4168-79	Ч.
14	Натрий хлористый	NaCl	6-09-1252-76	х.ч.
15	Никель (II) хлористый 6-водн.	NiCl ₂ ·6H ₂ O	4038-79	х.ч.
16	Оксид европия (III)	Eu ₂ O ₃	48-194-72	ЕВО-Ж
17	Стронций хлористый 6-водн.	SrCl ₂ ·6H ₂ O	4140-74	Х.Ч.
18	Цезий хлористый	CsCl	6-09-3778-82	осч 17-2
19	Церий азотнокислый	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	6-09-4081-84	Х.Ч.
20	Цинк сернокислий 7-водн.	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	4174-77	ч.д.а.

Таблица 2.2 – Реактивы, использованные при гидротермальном синтезе различных форм SIV

№ п.п.	Реактив	Формула	ΓΟCT/TУ/ CAS	Квалификация/ марка
1	Вода дистиллированная	H ₂ O	6709-72	осч 12-8
2	Гидроксид калия	КОН	1310-58-3	Fisher Chemical
3	Гидроксид натрия	NaOH	4328-77	ч.д.а.
4	Гидроксид цезия 1-водн.	CsOH·H ₂ O	6-09-04-88-82	Х.Ч.
5	Пероксид водорода	H_2O_2	2611-003-25665344- 08	осч 8-4
6	Силикат натрия 9-водн.	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	ч.д.а.	6-09-5337-87
7	Силикат натрия 5-водн.	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	10213-79-3	Имп.

2.3 Аппаратура и методика экспериментов

2.3.1 Гидротермальный синтез

Для лабораторного получения SIV использовалась установка, обеспечивающая возможность осуществления гидротермальных реакций при температуре 150-250°С и соответствующем автогенном давлении (5-40 атм) в герметичных тефлоновых стаканах, помещенных в стальные автоклавы (рисунок 2.1а). Для проведения гидротермального синтеза в статических условиях были использованы автоклавы объемом 40 см³, 100 см³, 400 см³ и 450 см³ фирмы Parr Instrument Company (США) и собственного производства. Установка обеспечивает получение лабораторных партий SIV массой от 0.3 до 11 г.

В ходе экспериментов использовалась электропечь SNOL 67/350 (рисунок 2.1б), поддерживающие требуемую температуру синтеза в диапазоне 150-250±2°C на протяжение 10-264 часов.

Для получения укрупненных партий SIV (50-150 г) использовался химический автоклав Parr 4666-FH-SS (Parr Instrument Company, США, рисунок 2.1в), обеспечивающий возможность проведения реакций в статических условиях при температуре до 350°С и давлении до 130 атм в герметичном стальном стакане или тефлоновом вкладыше объемом 7.5 л. Подробное описание технологии получения SIV, составляющее основу данной работы, будет приведено в следующей главе.



Рисунок 2.1 – Установка для гидротермального синтеза: a – тефлоновый стакан и стальной автоклав объемом $100~{\rm cm}^3$; б – реакционная ёмкость в электропечи; в – химический автоклав Parr 4666-FH-SS

2.3.2 Исследование сорбционных свойств

Определение сорбционных свойств SIV в отношении одно-, двух- и трехвалентных катионов производилось в статических условиях. Для этого в 20 мл каждого отдельного раствора, содержащего (моль/л) Cs^+ $1.3\cdot10^{-2}$; Sr^{2+} $0.8\cdot10^{-2}$; Cd^{2+} $0.5\cdot10^{-2}$; Ni^{2+} $0.7\cdot10^{-2}$; Cu^{2+} $1.0\cdot10^{-2}$; Ca^{2+} $2.0\cdot10^{-2}$; Cu^{2+} $1.0\cdot10^{-2}$; Ca^{2+} $2.0\cdot10^{-2}$; Co^{2+} $0.5\cdot10^{-2}$; Co^{2+} $0.3\cdot10^{-2}$; $Co^{$

них соответствующего катиона, а также содержания катионов натрия и калия, перешедших в раствор в результате обменной реакции. Далее рассчитывали степень извлечения катиона (R, %), а также равновесную СОЕ $(A_p, \text{мг/г})$ сорбента:

$$R = \frac{C_{ucx} - C_p}{C_{ucx}} \cdot 100 \qquad (2.1)$$

$$A_p = (C_{ucx} - C_p) \cdot \frac{V}{m}, \qquad (2.2)$$

где $C_{\text{исх}}$ и C_{p} – исходная и равновесная концентрация элемента в растворе (мг/л), V – объем раствора (мл), m – масса сорбента (г).

Также в статических условиях определяли СОЕ SIV-K, SIV:Nb-T и SIV:Nb-K по отношению к цезию.

Построение изотерм сорбции Cs^+ и Sr^{2+} SIV-C проводили в равновесных условиях путем контактирования навески сорбента (m, Γ) с заданным объемом $(V, M\pi)$ раствора CsCl или $SrCl_2$ с разными значениями концентраций при комнатной температуре и периодическом встряхивании в течение 1 часа ($T: \mathcal{K}=1:400$). Начальная концентрация ионов Cs^+ составляла от 5.27 до 1690 мг/ π , ионов Sr^{2+} — от 27.0 до 3900 мг/ π . По окончании сорбции твердую фазу отфильтровывали, а состав фильтрата и исходного раствора определяли массспектрометрическим методом с определением исходной (C_{ucx} , мг/ π) и конечной (равновесной) концентрации катиона Me^{n+} (C_p , мг/ π), а также содержания катионов натрия и калия, перешедших в раствор в результате обменной реакции.

Исследование влияния величины pH на извлечение катионов Cs^+ и Sr^{2+} SIV-C проводили в диапазоне pH от 1.22 до 11.40 для Cs^+ и от 2.3 до 11.20 для Sr^{2+} при отношении $T:\mathcal{K}=1:400$. Начальная концентрации ионов Cs^+ составляла 1.63 г/л, ионов $Sr^{2+} - 0.67$ г/л. Время контакта фаз составляло 2 часа. Необходимую величину pH растворов задавали добавлением 0.5 н раствора HCl или NaOH.

Исследование влияния макропримесей катионов Na^+ и Ca^{2+} на извлечение микроколичеств Cs^+ и Sr^{2+} SIV-C в нейтральной и щелочных средах осуществлено на примере сорбции микроколичеств Cs^+ и Sr^{2+} в присутствии катионов натрия и кальция в нейтральной среде. Концентрация макрокомпонентов менялась от 0 до 3 моль/л, концентрация катионов Cs^+ и Sr^{2+} составляла $1\cdot 10^{-3}$ моль/л. Эксперименты проводили в статических условиях путем контактирования навески образца с аликвотой раствора в течение 2 часов. Массовое отношение твердой и жидкой фаз — $(T:\mathcal{K}) = 1:400$. Сорбционные характеристики SIV-C и SIV:Nb-K в присутствии катионов натрия в щелочной среде определяли на примере сорбции микроколичеств Cs^+ . Концентрация натрия менялась от 0 до 2 моль/л, концентрация катионов

 Cs^+ составляла $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Эксперименты проводили в статических условиях путем контактирования навески образца с аликвотой раствора в течение 2 часов, массовое отношение твердой и жидкой фаз – $(T: \mathbb{K}) = 1:200$. Коэффициент распределения $(K_d, \text{мл/г})$ рассчитывали по уравнению:

$$K_d = \frac{C_{ucx} - C_p}{C_p} \cdot \frac{V}{m} \tag{2.3}$$

Построение кинетических кривых сорбции Cs^+ и Sr^{2+} на SIV-C. Для определения кинетических параметров сорбции ионов Cs^+ в серию пробирок помещали навески сорбента массой 0.05 г, заливали их 20 мл водного раствора CsCl с концентрацией цезия 1.69 г/л (рH = 5.82) и выдерживали при непрерывном встряхивании в течение 0.5-60 мин. Для определения кинетических параметров сорбции ионов Sr^{2+} в серию пробирок помещали навески сорбента массой 0.025 г, заливали их 20 мл водного раствора $SrCl_2$ с концентрацией стронция 0.16 г/л (рH = 5.95) и выдерживали при непрерывном встряхивании в течение 0.5-60 мин. После этого раствор отделяли от сорбента фильтрованием под вакуумом и определяли в нем концентрацию соответствующего катиона.

Степень извлечения катионов и COE во всех случаях рассчитывали по уравнениям 2.1 и 2.2 соответственно.

Кинетические данные по сорбции ионов Cs^+ и Sr^{2+} анализировали в рамках кинетической модели псевдо-второго порядка [131,132].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{2.4}$$

или

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t,$$
 (2.5)

где k_2 — константа скорости сорбции, q_e и q_t — величины сорбции в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно.

2.3.3 Состав и свойства объектов

Монокристальный рентгеноструктурный анализ иванюкита-Na и его обменных форм: иванюкита-K и иванюкита-Cs проводился на приборе Oxford Diffraction SuperNova (СПбГУ), оснащённым двумерным высокоскоростным ССD-детектором и рентгеновской трубкой с $MoK\alpha$ излучением, при силе тока на катоде 1.5 мA, ускоряющем напряжении 40 кB, шагом

сканирования 1° и экспозицией 115 с на снимок в диапазоне углов 20 7.0-55.0°. Поправка на поглощение определена эмпирически посредством сферических гармоник в алгоритме калибрования SCALE ABSPACK, реализованном в программном комплексе CrysalisPro (Agilent Technologies, Version 1.171.36.20 release 27-06-2012). Уточнение структуры проводили с помощью программы SHELX [133].

Порошковый рентгенофазовый анализ синтезированных продуктов проводили с помощью дифрактометров УРС-1 (ГИ КНЦ РАН, FeKα-излучение, ток катода 30 мА, ускоряющее напряжение 40 кВ, диаметр камеры 114.7 мм) и Bruker D2 Phaser (СПбГУ, СиКα-излучение, ток катода 10 мА, ускоряющее напряжение 30 кВ, шаг сканирования 0.02°, экспозиция 1 с, диапазон углов 2θ 10-65°). Обработку дифракционных картин проводили в программе PDXL. Параметры элементарной ячейки уточняли методом Ритвельда с использованием пакета программ Topas 4.2 (General Profile and Structure Analysis Software for Powder diffraction Data. 2009. Karlsruhe, Germany).

Терморентгенографическое исследование SIV-С и его Cs- и Sr-замещенных форм проводили на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV (СПбГУ) с СиКα-излучением и высокотемпературной камерой. Образец растирали в ступке с добавлением гексана и выкладывали на платиновую подложку. Исследование проводили в интервале температур от 30 до 960°С с шагом 30°С и скоростью 2°/мин (Cs- и Sr-замещенная формы SIV-С) и от 25 до 900 с шагом 25°С и скоростью 2°/мин (SIV-С). Рефлексы регистрировали в диапазоне угла 2θ от 10 до 60°. Параметры элементарной ячейки уточняли для порошковых рентгенограмм каждого образца при 25°С методом Ритвельда с использованием пакета программ Тораз 4.2 (Bruker-AXS. Тораз V4.2: General Profile and Structure Analysis Software for Powder diffraction Data. 2009. Каrlsruhe, Germany). Фон был смоделирован с использованием полиномиальной аппроксимации Чебышева 12-го порядка.

Кристаллооптическое исследование перехода тригональной модификации природного иванюкита-Na в кубическую проводили на микроскопе Leica Microsystems S6D (СПбГУ).

Сканирующая электронная микроскопия. Определение морфологии частиц синтетических порошковых материалов, изучение закономерностей распределения элементов в кристаллах обменных форм природного иванюкита и оценку химического состава образцов проводили на электронном микроскопе LEO-1450 с энергодисперсионным микроанализатором «QUANTAX» (ГИ КНЦ РАН) после напыления на образец тонкого слоя меди (обычно) или графита (в случае медных обменных форм).

Электроннозондовый микроанализ керамик осуществляли с использованием микроанализатора MS-46 «Сатеса» (ГИ КНЦ РАН), с током на катоде 20-30 нА и ускоряющем напряжении 20 кВ. Диаметр зонда составлял 1-10 мкм в зависимости от устойчивости

образующихся фаз (в частности, от содержания в них воды). В качестве эталонов были использованы лоренценит (Na, Ti), диопсид (Si, Ca), вадеит (K), целестин (Sr), поллуцит (Сs), металлические ниобий (Nb) и медь (Cu).

Определение поверхностных характеристик. Для определения удельной площади поверхности и пористости порошков использовали анализатор поверхности TriStar II 3020 (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Удельную поверхность определяли методом БЭТ (Брунауэр-Эммет-Теллер) по изотермам сорбции-десорбции азота. Общий объем и диаметр пор вычислены при помощи модели ВЈН (Barrett-Joyner-Halenda) с использованием изотермы адсорбции. Распределение пор по размерам устанавливали методом десорбции азота при помощи модели ВЈН. Предварительно все образцы дегазировали при температуре 373 К в течение 4 ч.

Термический анализ образцов проводили на синхронных термоанализаторах STA 449 F3 NETZSCH (СПбГУ) и STA 409 PC NETZSCH (ИХТРЭМС КНЦ РАН), оборудованных ТГ/ДСК держателем. Запись термоаналитических кривых проводили со скоростью нагрева 10°С/мин в атмосфере воздуха или инертной атмосфере аргона со скоростью продувки 40 мл/мин в платиновых или корундовых тиглях с крышками в интервале температур 30-1000°С. Регистрировались данные термогравиметрического (ТГ) анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) были получены численным дифференциированием кривых ТГ.

Инфракрасные спектры образцов получены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (ИХТРЭМС КНЦ РАН) с разрешением до 0.09 см⁻¹ и скоростью сканирования 75 скан/сек при комнатной температуре в интервале частот 4000-400 см⁻¹ (в таблетках с КВг). Инфракрасный спектр SIV:Nb-К получен на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 (СПбГУ) с разрешением 4 см⁻¹ и скоростью сканирования 64 скан/сек при комнатной температуре в интервале частот 4000-400 см⁻¹ (в таблетках КВг).

Определение концентрации катионов и анионов в растворах. Концентрацию катионов в растворах определяли в ИХТРЭМС КНЦ РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-е (Perkin Elmer, США); метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Shimadzu ICPE-900 (Shimadzu, Япония); атомно-абсорбционного метода анализа на спектрометре Aanalyst 400 (Perkin-Elmer, США) и КВАНТ-2А (ООО «КОРТЭК», Россия); фотометрического метода анализа на спектрофотометре LEKI SS 2107UV (LEKI Instruments, Финляндия). Содержание хлорид-ионов определяли методом обратного титрования. Концентрацию ионов водорода во всех опытах контролировали с помощью рН-метра 410 со стеклянным электродом ЭСК-10601/7, стандартизированным по буферным растворам. Относительная погрешность измерений не превышала 5%.

Вскрытие синтетических порошков титаносиликатов осуществляли кислотным разложением с использованием перегнанных при температуре ниже $T_{\text{кип}}$ HF и HNO₃ совместно с к.т.н. И.Р. Елизаровой (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Навеску образца помещали в полипропиленовую пробирку, добавляли азотную кислоту и выдерживали на водяной бане при температуре 70-90°С. Для сохранения состава раствора по кремнию, фтороводородную кислоту добавляли после охлаждения азотнокислого раствора до полного растворения навески (в случае SIV количество добавленной HF составляло 1-2 капли, в случае SIV:Nb — 2-3 мл). При достижении комнатной температуры во избежание гидролиза титана (IV) добавляли пероксид водорода. Раствор пробы доводили до фиксированного объема 50 мл раствором 2% HNO₃.

Вскрытие керамик на основе синтетических порошков титаносиликатов. Керамики, полученные при спекании Cs-Sr-замещенных синтетических порошков титаносиликатов, вскрыть в полипропиленовых пробирках на водяной бане не удалось. Часть пробы оставалась в виде нерастворимого осадка устойчивых титанатов Cs^+ и Sr^{2+} . Полностью перевести навеску пробы в раствор удалось по многостадийной методике к.т.н. И.Р. Елизаровой (ИХТРЭМС КНЦ РАН):

- 1. Выщелачивание керамики (300-325 мг) в \sim 25 мл азотной кислоты в стеклоуглеродном тигле при температуре 60-70 $^{\circ}$ С в течение 1-2 часов с периодическим добавлением 0.3-0.5 мл H_2O_2 ;
- 2. Добавление по 3-5 мл (3-5 раз) фтороводородной кислоты к раствору выщелачивания, в котором находилась нерастворенная часть керамики, с последующей отгонкой кремния;
- 3. Упаривание полученного раствора до 20-25 мл с добавлением ≈ 20 мл деионизованной воды;
- 4. Фильтрация раствора через двойной фильтр «белая лента» и перевод раствора в полиэтиленовую мерную колбу объемом 200 мл (раствор-1);
- 5. Перенос фильтра с осадком в платиновый тигель;
- 6. Сушка осадка с последующим озолением фильтра;
- 7. Добавка ≈1 г метабората лития (двухводного);
- 8. Плавление при $T \approx 1000$ °C до прозрачного плава;
- 9. Выщелачивание плава в 10% азотной кислоте в стеклоуглеродном тигле при нагревании до 80°C;
- 10. Добавление к раствору выщелачивания \approx 20 мл фтороводородной кислоты и полное растворение осадка при $T=80^{\circ}\mathrm{C}$ в течение 4-5 часов (раствор-2);
- 11. Перевод раствора-2 в полиэтиленовую колбу с раствором-1 с последующим доведением их объёма до метки деионизованной водой.

Глава 3. КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ИВАНЮКИТА И ИХ ОБМЕННЫХ ФОРМ

Результаты решения кристаллической структуры тригональной модификации иванюкита-Na детально приведены в работах [9,10,17], структуры Sr-обменной формы иванюкита-Nа – в работах [10,17,41]. Однако кристаллическая структура кубических представителей группы иванюкита, а также его Cs-замещенной формы, представляющей особый интерес для радиохимии, структурно исследованы не были (см. рисунок 1.3а). Для получения монокристаллов указанных соединений, пригодных для рентгеноструктурного анализа, мы имитировали процесс их последовательного образования в природе (см. раздел 1.2.2) из первичного иванюкита-Na-T под воздействием слегка подкисленных растворов: иванюкита-Na- $T \xrightarrow{\text{Na}^+ \to \text{H}^+}$ иванюкит-Na- $C \xrightarrow{\text{Na}^+ \to \text{H}^+}$ иванюкит-К. Исходным материалом для эксперимента послужили эпитаксические корки иванюкита-Na-T, нарастающие на кристаллы ситинакита (см. рисунок 1.3б) в натролитизированной эгирино-содалито-микроклиновой жиле в ортоклазсодержащих уртитах г. Коашва [8,9]. Попутно было проведено повторное изучение иванюкита-Na-T, структуры исходного полностью подтвердившее расшифровки Д. В. Спиридоновой и её коллег.

3.1 Иванюкит-Nа-Т

Уточнение структуры иванюкита-Nа-T, (Na_{1.82}K_{0.95}Ca_{0.03}Ba_{0.01})_{2.81}[(Ti_{3.68}Nb_{0.17}Fe_{0.06} Mn_{0.01})_{3.92}(Si_{2.99}Al_{0.01})_{3.00}O_{14.59}(OH)_{1.37}]·7.29H₂O, в пространственной группе R3m (таблица 3.1) проведено с более низким фактором сходимости (R_1 =0.09) по сравнению с результатами Д. В. Спиридоновой и её коллег (R_1 =0.15) ввиду лучшего качества нашего материала, но полностью подтвердило правильность исходной структурной модели [9,10,62]. Как показано в разделе 1.2.2, основу кристаллической структуры иванюкита-Nа-T (рисунок 3.1a) составляет трехмерный каркас фармакосидеритового типа, в котором титанокислородные октаэдры объединены по рёбрам в кубанитовые кластеры 4×TiO₆, которые, в свою очередь, соединяются между собой вершинами одиночных тетраэдров SiO₄ (рисунок 3.16). В результате образуется открытый микропористый каркас [Ti₄O₃(OH)(SiO₄)₃]³⁻. Последний содержит трёхмерную систему каналов, образованных восьмичленными кольцами диаметром 3.5 Å, в которых локализуются катионы Na⁺, K⁺ и молекулы H₂O.

Таблица 3.1 — Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры иванюкита-Na-T, иванюкита-K и Cs-замещенной формы иванюкита-Na-T

Свойство	Иванюкит-Na- <i>T</i>	Иванюкит-К	Cs-замещенная форма иванюкита- Na- <i>T</i>					
Кри	Кристаллохимические данные							
Сингония	Тригональная	Кубическая	Кубическая					
Пространственная группа	R3m	P-43m	P-43m					
Параметры элементарной ячейки a (Å)	a = 10.932(4); c = 13.609(7)	7.8711(3)	7.8099(11)					
Объем элементарной ячейки $V(\mathring{ m A}^3)$	1408.5(12)	487.65(6)	476.4(2)					
Z	3	1	1					
Расчетная плотность (ρ) (г/см ³)	2.474	2.199	2.953					
Коэффициент поглощения (μ) (мм ⁻¹)	2.110	2.169	5.538					
Размер кристалла (мм)	$0.18 \times 0.14 \times 0.03$	0.18×0.14×0.03	$0.18 \times 14 \times 0.03$					
	Сбор массива данных							
Дифрактометр	Oxfo	ord Diffraction Supe	rNova					
Температура (К)		100(2)						
Источник излучения, λ		ΜοΚα, 0.71073						
Диапазон углов $2 heta$ (град)	7.376 -52.926	7.32 - 54.83	7.38 - 52.95					
Интервалы индексов отражения (h, k, l)	$-8 \le h \le 13$, $-12 \le k \le 10$, $-11 \le l \le 16$	$-9 \le h \le 2$, $-8 \le k \le 6$, $-4 \le l \le 10$	$-9 \le h \le 6,$ $-7 \le k \le 9,$ $-7 \le l \le 3$					
Количество собранных рефлексов	1313	632	612					
Общее количество независимых рефлексов	$535[R_{int} = 0.0950, \\ R_{sigma} = 0.0689]$	243 [R _{int} =0.0317, R _{sigma} = 0.0311]	199 [$R_{int} = 0.0326$, $R_{sigma} = 0.0260$]					
Уточнен	ие кристаллическо	й структуры						
Метод уточнения		МНК						
Независимые рефлексы/зафиксированные параметры/количество уточняемых параметров	535/31/74	243/0/22	199/0/29					
R_1 [I>=2 σ (I)], wR_2 [I>=2 σ (I)]	0.0936, 0.2364	0.0463, 0.1122	0.0731, 0.1664					
R_1 и wR_2 для всех независимых рефлексов	0.0992, 0.2444	0.0552, 0.1217	0.0743, 0.1669					
Качество формы (S)	1.071	1.226	1.263					
Остаточная электронная плотность $(\Delta \rho_{\max}, \Delta \rho_{\min}) (e \mathring{A}^{-3})$	1.47/-1.77	0.79/-0.49	1.30/-1.03					

В работах [9,10,17] показано, что высокая концентрация катионов Na^+ приводит к ромбоэдрическому (R3m) искажению структуры иванюкита вследствие возникновения напряжений из-за асимметричного расположения катионов в каналах, аналогичного наблюдаемому в синтетических $TC\Phi T$ [40].

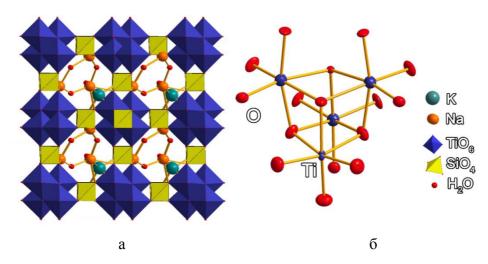


Рисунок 3.1 – Кристаллическая структура иванюкита-Na-T (a) проекция на плоскость (001) и кубанитовый кластер в структуре иванюкита-Na-T (б) по нашим данным

При заполнении каналов титаносиликатного каркаса катионы Na^+ и K^+ занимают неэквивалентные кристаллографические позиции: катионы K^+ координированы тремя молекулами воды и четырьмя атомами кислорода каркаса восьмичленного кольца (рисунок 3.2a). Катионы Na^+ координированы тремя молекулами воды и двумя кислородами каркаса структуры (рисунок 3.2б). Наличие довольно высоких $\approx 1.47~eÅ^{-3}$ пиков остаточной электронной плотности из разностного Фурье-синтеза говорит о присутствии неструктурированной воды, характерной для цеолитоподобных минералов и материалов. На основании полученных нами данных можно записать следующую структурную формулу иванюкита-Na-T: $Na_{1.80}K_{0.58}[Ti_4O_{1.62}OH_{2.38}(SiO_4)_3] \cdot 6.47H_2O$.

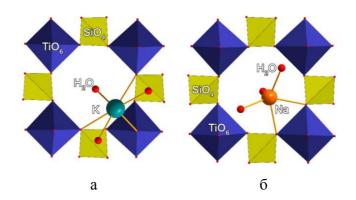


Рисунок 3.2 – Координация катионов $K^+(a)$ и $Na^+(б)$ в структуре иванюкита-Na-T

3.2 Иванюкит-К

Для получения иванюкита-K структурно изученные кристаллы иванюкита-Na-T были помещены в дистиллированную воду, слегка подкисленную HCl, на 1 час. Трансформация тригональной структуры в кубическую, сопровождающаяся потерей катионов натрия, фиксировалась потерей двулучепреломления в поляризованном свете при скрещенных николях оптического микроскопа.

Кристаллическая структура образовавшегося иванюкита-К, являющегося протонированной формой иванюкита, внекаркасная катионная часть которого может быть представлена в виде $\{H_2K\}^{3+}$) была решена в пространственной группе P-43m, a = 7.8711(3) Å, V = 487.65(6) Å³, до фактора сходимости R_1 = 0.046 для 243 независимых рефлексов (рисунок 3.3, таблица 3.1).

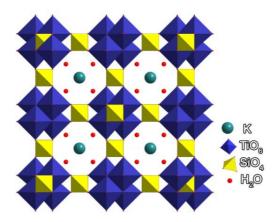


Рисунок 3.3 – Кристаллическая структура иванюкита-К в проекции на плоскость (001)

Снятие напряжений и переход каркаса в кубическую форму сопровождается миграцией катионов K^+ и молекул H_2O в центр восьмичленного кольца (рисунок 3.4a).

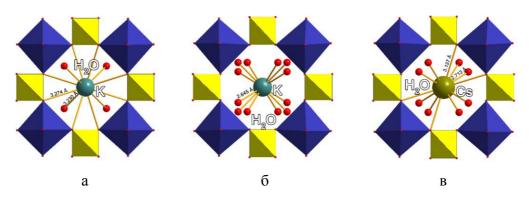


Рисунок 3.4 – Координация катионов K^+ в структуре иванюкита-K (а) и Cs-замещенной формы иванюкита-Na-T (б). Координация Cs^+ в структуре Cs-замещённой формы иванюкита (в)

В результате чего катионы калия в кристаллической структуре иванюкита-К имеют 4 связи K1- H_2O с длиной 3.230(3) Å и 8 связей с кислородами восьмичленного кольца длиной K1-O равной 3.274(4) Å, что аналогично координации данных катионов в синтетических K-содержащих $TC\Phi T$ [34]. Структурная формула иванюкита-K: $K_{1.5}[Ti_4O_{2.50}OH_{1.50}(SiO_4)_3]\cdot 3.45H_2O$.

3.3 Сs-замешенный иванюкит

Цезий-замещенная форма иванюкита была получена посредством обработки иванюкита-К 1М раствором HCl в течение часа до полного удаления катионов калия и превращения иванюкита-К в иванюкит-H, с последующей выдержкой кристаллов иванюкита-H в 1М растворе CsCl в течение суток.

Кристаллическая структура полученного таким способом иванюкита-Сs была решена в пространственной группе P-43m, a = 7.810(1) Å, V = 476.4(2) Å³, до фактора сходимости R_1 =0.073 для 199 независимых рефлексов (рисунок 3.5, таблица 3.1).

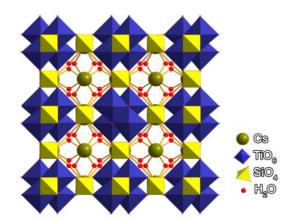


Рисунок 3.5 – Кристаллическая структура цезийзамещенного иванюкита

В этой структуре остаточные катионы K^+ , расположенные в центре восьмичленных колец, имеют заселённость не более 13% (см. рисунок 3.4б) и формально координированы 12 молекулами H_2O (заселенность 0.29) со средним расстоянием $\langle K1-O \rangle$ равным 2.65 Å. Катионы Cs^+ занимают расщепленные позиции в центре каналов, образованных восьмичленными кольцами, с 32-процентной заселенностью и расстоянием Cs-Cs 0.76(2) Å (см. рисунок 3.4в). В структуре иванюкита-K данные позиции являются вакантными.

Аналогичное расположение катионов цезия зафиксировано в синтетическом Cs-TC Φ T, Cs₃[Ti₄O₃(OH)(SiO₄)₃]·4H₂O [38], где они также занимают расщепленные позиции в центрах каналов с 50-процентной заселённостью. Катионы Cs⁺ являются здесь 10-координированными и образуют 8 связей с атомами кислорода каркаса и две связи с атомами кислорода молекул воды. Расщепление позиции Cs, подобное таковому позиции Sr в соответствующей форме

иванюкита, связано со стерическими эффектами, возникающими ввиду большого размера катиона [34,41]. Главным отличием Сs-замещённой формы иванюкита от синтетической фазы $Cs_3[Ti_4O_3(OH)(SiO_4)_3]\cdot 4H_2O$ является присутствие остаточных катионов K^+ и расщепление позиций молекул H_2O в каналах структуры первого соединения. Структурная формула Cs-замещённой формы иванюкита: $Cs_{1.9}K_{0.13}[Ti_4O_{2.03}OH_{1.97}(SiO_4)_3]\cdot 3.49H_2O$ [61].

Как отмечалось в работах [9,17], различия в кристаллической структуре природных микропористых титаносиликатов и их синтетических аналогов чаще всего обусловлены кинетикой диффузии катионов в каналах каркаса. Внекаркасные катионы природных соединений находятся в позициях с более характерной координацией (более короткими длинами связей), чем в синтетических образцах, по причине более длительного времени их образования. В отличие от природных материалов, в том числе подвергнутых ионному обмену, в синтетических образцах внекаркасные катионы обладают большей подвижностью из-за короткого времени синтеза данных соединений по сравнению с природными аналогами, в результате чего катионы не успевают найти наиболее стабильное равновесное положение в каналах. Вследствие этого, обменные реакции в синтетических соединениях протекают быстрее и полнее, чем в их природных аналогах и даже в обменных формах последних [58,86]. В частности, IONSIV IE-910, кратко охарактеризованный в разделе 1.3.3, является эффективным сорбентом Cs^+ и Sr^{2+} из водных растворов, тогда как аналогичные обменные реакции в его природном аналоге ситинаките протекают только при нагревании свыше 100°С и не до конца. Аналогично, получение безнатриевого Cs-замещённого иванюкита требует предварительной декатионизации исходного иванюкита-Na-T – иначе образуются зональные кристаллы с иванюкитом-Сs в краевой зоне, иванюкитом-Na-C в промежуточной и иванюкитом-Na-T в ядрах рисунок 1.7б) вследствие блокирования крупными катионами цезия каналов титаносиликатного каркаса. Образовавшиеся обменные формы иванюкита являются весьма устойчивыми к обратной декатионизации, что позволило первооткрывателям иванюкита рассматривать его не только в качестве сорбента радионуклидов Cs и Sr, но и матрицы для их окончательной иммобилизации [8,10]. Проверка данного предположения, важного с практической точки зрения, в случае использования SIV как сорбента для извлечения радионуклидов, являлась одной из главных задач данной работы.

Полученные в результате структурных исследований результаты позволяют сформулировать первое защищаемое положение: 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.

Глава 4. СИНТЕЗ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ SIV

4.1 SIV

4.1.1 Подготовка титанового прекурсора

Источником титана для синтеза SIV являлся хлорид титана (IV), характеризующийся высокой токсичностью, летучестью, повышенной реакционной способностью, и, следовательно, сложностями при его хранении и эксплуатации [134,135]. В связи с этим возникла необходимось получения более устойчивых и безопасных титансодержащих прекурсоров на основе TiCl₄, использование которых обеспечивало бы стабильное получение монофазного SIV.

Тенденция к гидролизу большинства соединений титана (IV), включая его тетрахлорид, связана с чрезвычайно слабым проявлением их основных и кислотных свойств [12,136,137]. Однако в присутствии лигандов, относящихся к числу комплексообразующих агентов, устойчивость титана (IV) к гидролизу повышается [122,123,135,138,139]. В данной работе для повышени устойчивости растворов титана при синтезе SIV были использованы водорастворимые пероксокомплексы титана.

Получение последних основано на прямой реакции между тетрахлоридом титана и пероксидом водорода в кислой среде, в результате которой образуется прозрачный тёмнооранжевый раствор пероксидных комплексов титана [135,140]:

$$Ti^{4+} + H_2O_2 + 3H_2O \rightarrow [Ti(O_2)(OH)_3]^- + 5H^+$$
 (4.1)

При увеличении pH раствора эти комплексы имеют тенденцию к полимеризации [135,140]: при pH<1 устойчивы моноядерные комплексы $Ti(O_2)OH^+$, в интервале $1 < pH < 3 - двуядерные комплексы <math>Ti_2O_5(OH)_2$, а в интервале $3 \le pH < 10 - двуядерные комплексы <math>Ti_2O_5(OH)_x^{(2-x)+}$ (1 < x < 2), в результате продолжительной конденсации которых, формируется осадок полиядерного оксо-пероксо-гидроксокомплекса $[Ti_2(O)(O_2)_2(OH)_2]_n$.

Если полученный прекурсор на основе пероксокомплекса титана сразу добавить к щелочному кремнийсодержащему раствору, образуется прозрачный жёлтый раствор, выдержка которого в гидротермальных условиях приводит к образованию SIV D-типа (от Dust-like). При использовании точно такого же раствора пероксокомплекса титана, но выдержанного при комнатной температуре в течение суток до образования мутно-оранжевой суспензии с незначительным количеством светло-жёлтого осадка $[Ti_2(O)(O_2)_2(OH)_2]_n$ и/или $TiO_2 \cdot nH_2O$,

формируется гетерогенная суспензия, гомогенизирующаяся при перемешивании в течение 10-30 минут (в зависимости от объёма). Выдержка полученной суспензии в гидротермальных условиях приводит к образованию SIV *P*-типа (от Porceline-like).

Растворы пероксокомплексов титана, полученные при взаимодействии тетрахлорида титана с избытком пероксида водорода, не содержат в своем составе каких-либо органических лигандов, являются стабильными, пригодными для длительного хранения, наносят меньшей вред окружающей среде и, следовательно, предпочтительны при получении SIV на основе TiCl4 в промышленности. При этом варьирование составом исходного титанового раствора позволяет контролировать морфологию и размер частиц SIV, образующихся в ходе гидротермального синтеза.

4.1.2 Синтез SIV

При гидротермальном синтезе тригональной и кубической модификаций SIV (титановых аналогов иванюкита-Na-T и -C с Na $^+$ и K^+ в качестве внекаркасных катионов) использовали хлоридный раствор пероксокомплексов Ti (IV), полученный добавлением четыреххлористого титана к раствору пероксида водорода. В качестве кремнийсодержащего реагента использован коллективный раствор силиката натрия и гидроксидов натрия и калия. Смешение реагентов осуществляли посредством приливания титансодержащего реагента к кремнийсодержащему при непрерывном перемешивании. Затем производили выдержку полученной титанокремниевой композиции в течение 36-72 часов в автоклаве без перемешивания при температуре 180°C и давлении, соответствующем давлению насыщенных паров воды при данной температуре (см. данные в справочнике [141]). Объём тефлонового вкладыша составлял 100 мл, степень заполнения – 50-70%. Образовавшуюся твердую фазу отделяли от раствора фильтрованием под вакуумом, промывали 5-кратным объемом дистиллированной воды и высушивали при температуре 65°C.

Содержание щелочных металлов в составе SIV и, соответственно, его симметрия определяются содержанием воды в исходной композиции (таблица 4.1): при высокой концентрации исходных компонентов (низком содержании воды) образуется высоконатриевый SIV-T, при низкой — низконатриевый SIV-C а при промежуточной — смесь указанных модификаций. Продукты 1-4, полученные из композиции с концентрацией NaOH от 3.0 до 11.8%, представляют собой высококристалличный SIV-C, а начиная с концентрации NaOH, равной 14.6%, образуется практически монофазный высококристалличный SIV-T (продукт 5). На порошковых дифрактограммах полученных продуктов (рисунок 4.1, таблица 4.2) переход от SIV-C к SIV-T проявляется в исчезновении отражения (311) в области $2\theta = 38$ Å, появлении

слабых рефлексов (025) при 2θ = 37.9 Å и (041) при 2θ =38.6 Å, а также в расщеплении ряда линий. Это позволяет уверенно диагностировать структурный тип SIV порошковым РФА и подтверждает полученные раннее данные М. С. Дадахова и В. Т. А. Харрисона [40].

Таблица 4.1 – Условия формирования SIV-T и SIV-C

No	Услови	ия синтеза (мо	Концентрация	Фара			
обр.	Na ₂ O/SiO ₂	SiO ₂ /TiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	Na ₂ O/K ₂ O	NaOH, %	Фаза	
1	1.30	6.0	146.5	7.8	3.0	SIV-C	
2	1.49	4.3	93.0	6.4	4.9	SIV-C	
3	1.37	5.7	75.1	7.8	5.9	SIV-C	
4	1.37	5.7	37.5	7.8	11.8	SIV-C	
5	1.49	4.3	30.5	6.4	14.5	SIV-T	
6	1.37	5.7	25.0	7.8	17.6	SIV-T	
7	1.37	5.7	21.4	7.8	20.8	SIV-T	

Дальнейшее увеличение концентрации NaOH в исходной композиции приводит к образованию SIV-T более низкой кристалличности (рисунок 4.1, продукты 6 и 7).

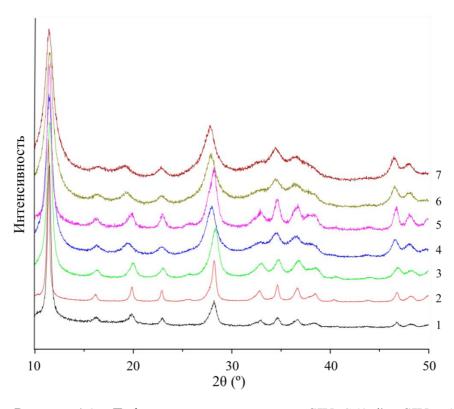


Рисунок 4.1 - Дифрактограммы порошков SIV-C (1-4) и SIV-T (5-7)

На дифрактограммах таких образцов происходит постепенное исчезновение четырёх интенсивных рефлексов в области 2θ =30-40 Å, а также слабой линии при 2θ =16 Å, а также увеличение ширины и уменьшение интенсивности основных линий дифрактограммы при 2θ =11.5 и 28.1 Å.

Таблица 4.2 – Результаты порошковой дифрактометрии иванюкита-Na и его синтетических аналогов

SIV-T			кит-Na- <i>T</i> [9]	hkl	SIV-	C	Иванюк [9		hkl
d, Å	I, %	d, Å	I,%	70700	d, Å	I, %	d, Å	I, %	70700
7.66	100.00	7.88	100	011	7.62	100	7.88	100	100
5.41	6.27	5.60	10	102	5.40	3.66			110
4.483	11.09			003	4.426	10.45	4.53	30	111
3.861	6.27	3.92	30	022	3.859	4.57	3.96	20	200
3.314	10.39	3.49	20	121					210
3.163	50.86	3.277	60	014	3.146	42.96	3.205	80	211
2.712	6.93			204	2.717	7.50	2.774	30	220
2.586	16.90			105	2.577	8.61	2.622	40	300
2.443	11.64	2.471	50	124	2.437	10.25	2.478	40	310
2.366	6.91	2.417	40	025	2.326	9.59	2.367	20b	311
2.332	6.22			041	2.218	1.19	2.26	10	222
1.942	9.30	1.960	60	044	2.054	0.78	2.093	10	321
1.890	7.19	1.916	50	135	1.934	7.06	1.96	30	400
1.817	5.65	1.848	40	234	1.882	7.19	1.905	20	410
1.727	1.38			242	1.818	6.30	1.843	30	411
1.575	11.47	1.589	40	317	1.719	0.84	1.752	10	420
1.539	1.49	1.549	20	341	1.571	2.29	1.598b	20	422
1.388	2.12								
1.363	3.78	1.363	10						

Примечание. Жирным шрифтом выделены 6 наиболее интенсивных линий

Кинетика кристаллизации SIV изучена для системы (6.4-7.8)Na₂O : K₂O : (4.3-5.7)SiO₂ : (578.4-585.6)H₂O с использованием свежеприготовленного хлоридного раствора пероксокомплексов Ti (IV) по методике, описанной в разделе 4.1.1. Исходные

титанокремниевые композиции выдерживали при температуре 160°C и автогенном давлении в течение 1-36 часов без перемешивания, анализируя образующиеся продукты по истечению определённого времени. Результаты ренгенофазового анализа последних показали, что хорошо раскристаллизованный монофазный SIV-C формируется за 12 и более часов (продукты 2-6 на рисунке 4.2). Для сравнения здесь же приведена дифрактограмма продукта 2, полученного после выдержки исходной смеси в течение 3 часов и представляющего собой слабокристалличный SIV в смеси с рентгеноаморфной фазой.

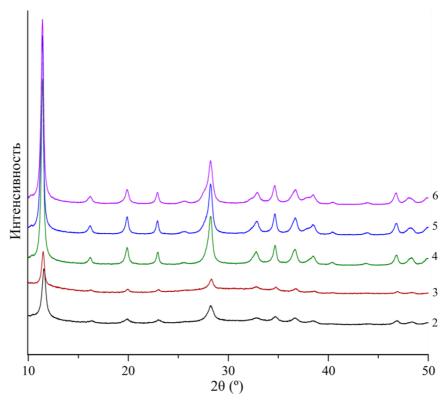


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы SIV-C, полученных в гидротермальных условиях в течение 3 (образец 2), 6 (образец 3), 12 (образец 4), 24 (образец 5) и 36 часов (образец 6)

Химический анализ фильтратов показал, что в процессе образования SIV-С уже через 1 час 99.3% титана, содержащегося в исходной титанокремниевой композиции, переходит в осадок (рисунок 4.3). По данным EDS-микроанализа рентгеноаморфный продукт 1, образовавшийся за 1 час, характеризуется наиболее высоким содержанием кремния, которое превышает таковое в стехиометричном SIV и предположительно связано с примесью аморфного кремнезёма. Более длительный синтез приводит к уменьшению содержания титана в растворе, которое после 12 часов соответствует 99.9-процентному расходу (продукты 4-5) (рисунок 4.3). По данным химического анализа образцов, полученных после выдержки титанокремниевой композиции более 12 часов, содержание титана и кремния составляет 41.9-43.8 мас.% TiO₂ и 20.7-22.7 мас.% SiO₂, что соответствует составу стехиометричного

иванюкита-Na-C. При дальнейшем увеличении времени выдержки титанокремниевых композиций дополнительных изменений не наблюдали.

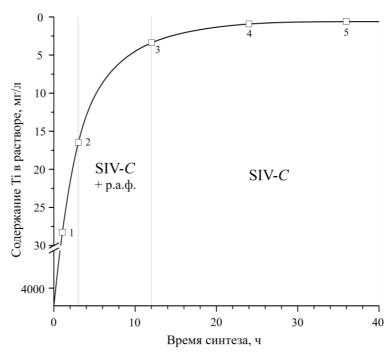


Рисунок 4.3 - Степень перехода титана из раствора в твердую фазу SIV-C при гидротермальном синтезе

Установлено, что с увеличением концентрации исходных компонентов в композиции при мольных соотношениях, указанных в таблице 4.1 (раздел 4.1.2) изменяется кристаллическая структура, морфология SIV и увеличивается его выход (таблица 4.3, рисунок 4.4).

Таблица 4.3 - 3ависимость выхода SIV от содержания Ti^{4+} в исходной смеси ($\mathrm{V}_{\mathrm{реакторa}} = 100$ мл, степень заполнения -70%)

No	Содержание Ті в исходной смеси, г/л	Содержание Ті в фильтрате, мг/л	Извлечение Ті в конечный продукт, %	Расчетный выход продукта, г	Практичес- кий выход продукта, г	Технологи- ческие потери, %
1	2.21	0.40	99.98	0.595	0.567	4.7
2	4.19	0.63	99.98	1.128	1.105	2.0
3	4.03	0.70	99.98	1.085	1.033	4.8
4	8.41	9.50	99.88	2.262	2.076	8.2
5	12.56	12.78	99.89	3.378	3.080	8.9
6	11.74	49.21	99.58	3.148	2.958	6.0

Примечание. Продукты №№2 и 5 получены из титанокремниевой композиции с мольным соотношением Ti:Si=1:4.3, остальные с Ti:Si=1:5.7

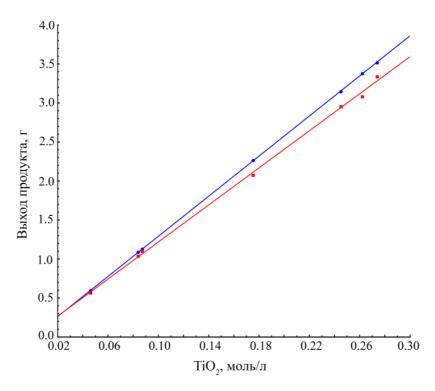


Рисунок 4.4 – Расчетный (синяя линия) и практический (красная линия) выход SIV в зависимости от содержания титана в исходной титанокремниевой смеси

Практический выход SIV несколько ниже расчетного выхода, определяемого по остаточной концентрации титана в фильтрате. Это объсняется техническими (механическими) потерями на стадиях синтеза SIV: фильтрации суспензии, промывки осадка, сушки и др. Потери составляли от 2.0 до 8.9%. При переходе к модельным испытаниям и внедрению процесса синтеза для сокращения технических потерь необходимо использование более совершенного оборудования, в частности фильтрующих центрифуг, одновременно заметно сокращающих время на операциях фильтрации и промывки.

Данные химического анализа фильтратов после синтеза SIV из системы 7.8Na₂O:K₂O:TiO₂:5.7SiO₂:585.7H₂O (продукт 3) представлены в таблице 4.4.

Согласно данным химического анализа раствора, полученного после первого использования, соотношение между компонентами в нем удовлетворяет соотношению, необходимому для проведения последующего синтеза SIV. Установлено, что добавка необходимого количества титана к раствору, полученному после проведения первого синтеза SIV, до обеспечения мольного соотношения между компонентами: $(6.4-8.7)Na_2O:(0.8-1.2)K_2O:TiO_2:(4.3-6.0)SiO_2:(195.2-1142.6)H_2O$ — приводит к образованию такого же количества монофазного SIV-C. Образовавшийся после второго цикла синтеза SIV фильтрат уже имеет отличающийся состав:

I цикл: 7.8Na₂O:1.0K₂O:TiO₂:5.7SiO₂:585.7H₂O,

II цикл: 6.8Na₂O:0.9K₂O:TiO₂:4.7SiO₂:727.2H₂O,

III цикл: 5.7Na₂O:0.9K₂O:TiO₂:3.5SiO₂:726.3H₂O,

то есть, при данных условиях синтеза SIV на третьем цикле использования щелочного кремнийсодержащего раствора необходима добавка в него кремния и натрия.

Таблица 4.4 – Расход исходных компонентов на получения SIV

	H	Содержание компонента в растворе, г/л				
	Цикл	Na ⁺	K ⁺	Si ⁴⁺	Ti ⁴⁺	
До синтеза		30.6	6.6	13.9	4.0	
После синтеза	I	28.5	5.6	12.0	7.10-4	
Расход компонента*, %		7.1	15.0	13.6	99.9	
До синтеза		26.1	5.1	10.9	4.0	
После синтеза	II	24.0	4.2	9.0	3·10 ⁻³	
Расход компонента*, %		8.0	17.6	17.4	99.9	

Примечание. * — в расход входит количество компонента, необходимого на образование SIV-C (1.2 г/л Na⁺, 0.9 г/л K⁺, 1.5 г/л Si⁴⁺, 4.0 г/л Тi⁴⁺) и содержащегося в промывных водах (0.98 г/л Na⁺, 0.15 г/л K⁺, 0.36 г/л Si⁴⁺)

Вторым вариантом многократного использования щелочного кремнийсодержащего раствора является соблюдение необходимого мольного соотношения между компонентами на каждом цикле. В данном случае, количество необходимой добавки титана (для поддержания необходимого мольного соотношения) будет уменьшаться пропорционально уменьшению содержания компонентов в остаточном растворе и, соответственно, будет уменьшаться выход продукта m_{SIV} :

I цикл: 7.8Na₂O:1.0K₂O: TiO_2 :5.7Si O_2 :585.7H₂O ($m_{SIV} = 1.085$ г)

II цикл: $8.3\text{Na}_2\text{O}:1.1\text{K}_2\text{O}:\text{TiO}_2:5.7\text{SiO}_2:859.7\text{H}_2\text{O}$ ($m_{\text{SIV}}=0.833~\text{г}$)

III цикл: $8.7\text{Na}_2\text{O}:1.2\text{K}_2\text{O}:\text{TiO}_2:5.5\text{SiO}_2:1009.3\text{H}_2\text{O}$ ($m_{\text{SIV}}=0.710~\text{г}$)

IV цикл: $8.4\text{Na}_2\text{O}$: $1.2\text{K}_2\text{O}$: TiO_2 : 4.9SiO_2 : $1117.2\text{H}_2\text{O}$ ($m_{\text{SIV}} = 0.639 \text{ }\Gamma$)

V цикл: $8.1\text{Na}_2\text{O}$: $1.1\text{K}_2\text{O}$: TiO_2 : 4.3SiO_2 : $1169.1\text{H}_2\text{O}$ ($m_{\text{SIV}} = 0.609 \, \Gamma$)

Важно отметить, что при использовании в качестве источника титана TiCl₄, в системе, в результате многократного использования щелочного кремнийсодержащого раствора, будут

накапливаться хлорид-ионы. Так, раствор после первого проведения синтеза SIV-C (продукт №3) содержит 5.3 г/л СI⁻, после синтеза SIV-T — 13.8 г/л СI⁻ (продукт №5). Данное содержание хлоридов не влияет на проведение второго цикла, однако может отразиться на получении чистой фазы SIV в дальнейшем. Данная проблема может быть решена использованием титанового прекурсора на основе TiCl4 и пероксида водорода [135], который получают добавлением воды или NaOH к TiCl4 с образованием осадка титановой кислоты (Ti(OH)4 или $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), отделяют от раствора фильтрованием и промывают дистиллированной водой для удаления хлорид-ионов и остатков NaOH. Свежеосажденный продукт перерастворяют в пероксиде водорода с добавлением NH4OH или NaOH, повышающих растворимость титановой кислоты. Немаловажно то, что избыток пероксида водорода в присутствии аммиака также позволяет растворять разнообразные формы титановой кислоты и пероксотитаногидратов. В целом, большой избыток пероксида водорода поддерживает растворимость [Ti(O₂)(OH)3]⁻ и, вероятно, замедляет процесс последующей конденсации комплексов, предотвращая образование каких-либо осадков в водном растворе, но это требует проведения специальных исследований.

4.1.3 Морфология SIV

Синтетические титаносиликаты группы иванюкита были получены в виде белых кристаллических порошков, в которых размер отдельных частиц составляет несколько микрон.

Установлено, что SIV может представлять собой продукт различной морфологической формы (рисунок 4.5).

На рисунке 4.5 видно, что SIV может быть образован плоскими частицами размером до 2 мкм, срастающимися в агломераты (морфологический тип D-dust-like, рисунок 4.5a, б), а также крупными агрегатами (морфологический тип P-porcelain-like, рисунок 4.5в, г), состоящими из плоских частиц размером меньше 150 нм, размер таких агрегатов может составлять более 1 см. Поверхностные свойства полученных продуктов представлены в таблице 4.5.

Оба морфологических типа SIV могут быть представлены как кубической, так и тригональной модификациями при ожидаемо близкой микропористости, определяемой строением титаносиликатного каркаса, SIV типа $P\left(\mathrm{SIV}_{P}\right)$ обладает значительно более развитой поверхностью и вдвое большим диаметром макропор, чем SIV типа $D\left(\mathrm{SIV}_{D}\right)$ (таблица 4.5).

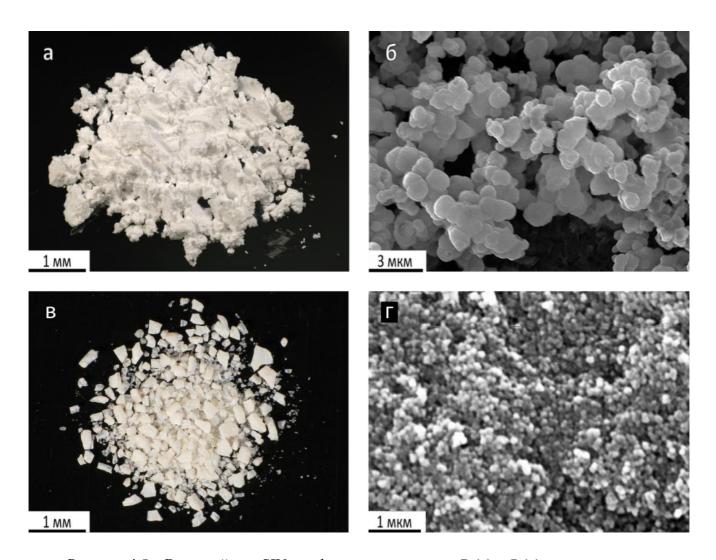


Рисунок 4.5 — Внешний вид SIV морфологического типа D (а) и P (в) и увеличенное изображение частиц, их слагающих, во вторичных электронах (б и г соответственно)

Таблица 4.5 – Поверхностные свойства SIV

	SIV_D	SIV_P
Удельная поверхность, м ² /г	101.33	156.92
Общий объем пор, см ³ /г	0.21	0.61
Объем микропор, см ³ /г	0.002989	0.002673
Площадь микропор, M^2/Γ	7.2489	7.4504
Ширина пор, нм	7.33	14.82
Средний диаметр пор, нм	9.65	14.75

Изотермы адсорбции-десорбции азота на SIV_D и SIV_P (рисунок 4.6) имеют S-образный вид с характерной гистерезисной петлёй IV типа, однако SIV_D обладает значительно меньшим

объемом пор по сравнению с SIV_P , поровая система которого представлена крупными мезопорами. Вместе с тем, SIV_P обладает достаточно равномерным распределением объема пор по их радиусам (рисунок 4.7). Кривая распределения для SIV_P имеет один пик в области 15-25 нм, средний диаметр пор составляет 22 нм. Кривая распределения для SIV_D имеет два пика в области 3 нм и 20-40 нм. Наличие пика в области 3-4 нм является артефактом, поскольку не наблюдается на его изотерме адсорбции, и говорит о наличие пор продольного вида с перетяжкой.

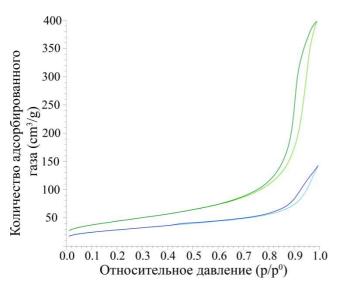


Рисунок 4.6 – Изотермы адсорбции-десорбции азота для SIV_D (синяя) и SIV_P (зелёная)

Рисунок 4.7 – Дифференциальные кривые распределения объёма пор в зависимости от их радиуса для SIV_D (синяя) и SIV_P (зелёная)

Таким образом, SIV_P имеет более высокий показатель удельной поверхности, чем SIV_D , его поровая система является однородной и преимущественно представлена крупными мезопорами, что позволяет предсказать лучшую кинетику сорбции различных катионов именно на SIV_P .

4.1.4 Coctab SIV

Результаты химического анализа SIV-T и SIV-C (таблица 4.6) приводят к следующим эмпирическим формулам SIV (Ti + Si = 7 *a.p.f.u.*, содержание воды определено по данным ТГ-анализа, представленным в таблице 4.7):

$$\begin{split} &(Na_{2.84}K_{0.92})_{\sum 3.76}Ti_{4.05}Si_{2.95}O_{15.88}\cdot 6.94\text{-}7.41H_2O-SIV\text{-}T,\\ &(Na_{2.59}K_{1.06})_{\sum 3.65}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.64}(OH)_{0.36}\cdot 6.63\text{-}7.08H_2O-SIV\text{-}C. \end{split}$$

Таблица 4.6 - Химический состав SIV-T, SIV-C, SIV-Cu, SIV-K_I, SIV-K_H и $TC\Phi T$ -K_H (мас.%)

Фаза	Na ₂ O	K ₂ O	CuO	TiO ₂	SiO ₂
SIV-T	10.8±0.6	5.3±0.7		40±1	21.7±0.9
SIV-C	10.3±0.4	6.4±0.3		41±2	23±3
SIV-Cu		3.6	14.8	39.8	19.6
SIV-K _H		17.6		40.0	31.6
SIV-K _I		17.5		42.6	26.0
ТСФТ-Кн*		21.1		35.4	27.8

Примечание. * – по данным [45]

Таблица 4.7 - Средняя потеря массы SIV различной структуры и морфологии при нагревании

Фаза	T, °C	Потеря массы, %	Содержание воды, m.p.f.u.
SIV_D - C	495	15.30	6.63
SIV_D - T	-	-	6.94
SIV _P -C	609	16.30	7.08
SIV _P -T	-	-	7.41

Видно, что содержание натрия в SIV-T незначительно превышает содержание натрия в SIV-C, что оказывается достаточным для появления соответствующих напряжений (см. рисунок 1.5) и ромбоэдрического R3m-искажения титаносиликатного каркаса (см. таблицу 4.2 и рисунок 4.1). То есть, с уменьшением содержания натриевого щелочного компонента в исходной композиции происходит переход SIV-T в SIV-C, полностью идентичный переходу в природе (см. раздел 1.2.2). Напротив, увеличение содержания NaOH в исходной композиции приводит к возрастанию концентрации катионов Na⁺ в составе SIV и соответствующему ромбоэдрическому искажению его кристаллической структуры. Упрощённые кристаллохимические формулы SIV соответствуют формулам иванюкита-Na-T и -Na-C: Na₃K[Ti₄O₄(SiO₄)₃]·7H₂O — SIV-T; Na₂K[Ti₄(OH)O₃(SiO₄)₃]·7H₂O — SIV-C.

Следует отметить, что в работах [37,39,45] зафиксировано постоянное завышение содержания кремния относительно титана в составе Na-TC Φ T (SiO₂/TiO₂ = 0.66). Нами получены образцы SIV стехиометричного состава с отношением SiO₂/TiO₂ = 0.55, полностью соответствующим таковому в минералах группы иванюкита, хотя в дальнейшем нам удалось получить структурно близкие к SIV (но не идентичные) Na-TC Φ T с соотношением SiO₂/TiO₂ = 0.66.

На инфракрасных спектрах SIV (рисунок 4.8), присутствуют все полосы поглощения, характерные для соответствующих образцов иванюкита. Полоса, связанная с колебаниями связи Si-O, наблюдается при 865 см $^{-1}$ для SIV-T и 869 см $^{-1}$ для SIV-C. Интенсивный триплет в области 406-552 см $^{-1}$ относится к колебаниям связи Ti-O. Слабое поглощение при 1348 см $^{-1}$, обусловленное колебаниями связей Si-OH, зафиксировано только на спектре SIV-C. Валентные колебания O-H в молекулах воды и группах (OH) $^{-1}$ обусловливают появление дублета поглощения при 3193 и 3452 см $^{-1}$ на спектре SIV-C и значительно менее интенсивной сглаженного дублета при 3209 и 3452 см $^{-1}$ на спектре SIV-C. Острый пик колебаний H₂O при 1625 см $^{-1}$ в SIV-C становится заметно шире в SIV-C, что вызвано высоким содержанием и упорядоченным положением молекул воды внутри каналов SIV-C [8].

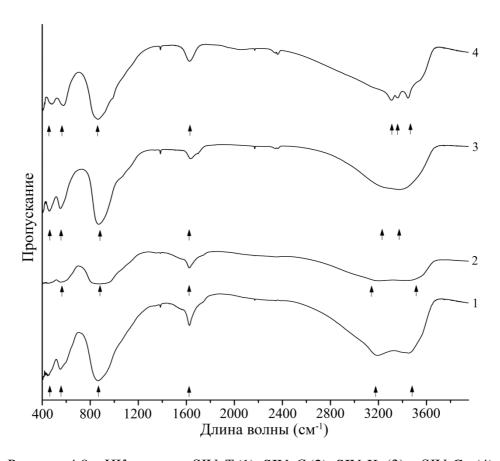


Рисунок 4.8 - ИК-спектры SIV-T (1), SIV-C (2), SIV- $K_{\rm I}$ (3) и SIV-C (4)

4.2 SIV-K

Получение кубического SIV-К с полностью заполненной позицией калия проводилось посредством гидротермального синтеза из безнатриевой композиции на основе КОН (SIV-K_H),

а также посредством катионного обмена между SIV и раствором KCl (SIV- K_I). При гидротермальном синетзе SIV- K_H использовалось следующее экспериментально подобранное мольное соотношение основных компонентов: $9.0K_2O:TiO_2:5.7SiO_2:557H_2O$, где $\omega(KOH)=10\%$, – в остальном методика была идентична методике получения SIV (см. раздел 4.1.2).

Для осуществления обменной реакции $300 \, \mathrm{mr}$ SIV-C были помещены в $30 \, \mathrm{mn}$ 1M раствора KCl при $T = 40\text{-}50^{\circ}\mathrm{C}$ и выдержаны в нём в течение суток при периодическом перемешивании, после чего навеску отделяли от раствора центрифугированием и повторно обрабатывали в течение часа $30 \, \mathrm{mn}$ 1M раствора KCl до полного завершения обменной реакции. Далее навеска промывали в $30 \, \mathrm{mn}$ 0.01M раствора KOH, $30 \, \mathrm{mn}$ 0.001 M раствора KOH и $90 \, \mathrm{mn}$ дистиллированной воды с отделением твердой фазы на каждом этапе центрифугированием, и высушивали при температуре $65^{\circ}\mathrm{C}$.

Результаты РФА SIV-К_Н приведены в таблице 4.8 в сравнении с данными РФА иванюкита-К, результаты химического анализа SIV-К_н и SIV-К_I – в таблице 4.6 в сравнении с составом ТСФТ-К_н, полученного методом гидротермального синтеза [45]. Из таблицы 4.6 SIV-K_H характерно завышение содержания видно, что ДЛЯ кремния относительно титана (SiO₂/TiO₂=0.79, эмпирическая формула при Ti=4 a.p.f.u. – $K_{2.96}$ $Ti_{3.97}Si_{3.03}O_{14.94}(OH)_{1.06} \cdot 1.14SiO_2 \cdot nH_2O)$, однако сколько-нибудь существенного изменения кристаллической структуры этого соединения по сравнению со структурой SIV $(SiO_2/TiO_2 = 0.55)$ не происходит (см. таблицу 4.8). Вместе с тем, полученные результаты хорошо согласуются с данными химического анализа ТСФТ-К_Н [45], в составе которого также наблюдали завышенное содержание кремния: SiO₂/TiO₂=0.78. Такое завышение может быть связано с присутствием аморфного кремнезёма, наличие которого постоянно фиксируется в ТСФТ [37,39]. Однако изучение SIV-К_н на электронном микроскопе с EDS-микроанализатором не обнаружило отличных от SIV-K_H фаз, включая SiO₂·nH₂O₂, – т.е., вероятно, аморфный кремнезём присутствует в образце в виде коллоидных частиц в каналах титаносиликатного каркаса.

В отличие от SIV- K_H , его обменный аналог SIV- K_I имеет стехиометричный состав: $K_{2.69}Ti_{3.87}Si_{3.13}O_{14.70}(OH)_{1.30}\cdot nH_2O$ (см. таблицу 4.6), — практически полностью идентичный составу калиевой обменной формы иванюкита (неопубликованные данные Γ . Ю. Иванюка). ИКспектр SIV- K_I (см. рисунок 4.8) идентичен спектрам SIV и минералов группы иванюкита [9], расшифровка которых приведена в разделе 4.1.4.

Таблица 4.8 – Результаты РФА SIV-K_H, SIV-Cu, иванюкита-К и иванюкита-Cu

SIV-K _H		Природный иванюкит-К [9] hkl		hkl	SIV-Cu		Природный иванюкит-Си [9]		hkl
d, Å	I, %	d, Å	I, %		d, Å	I, %	d, Å	I, %	
7.65	100	7.85	100	100	7.70	100.00	7.87	100	100
6.36	2.97				5.43	27.97			110
5.74	2.16				4.513	7.18	4.53	10	111
5.41	4.15			110	3.896	2.57	3.94	20	200
4.430	15.79	4.49	10	111	3.192	26.70	3.205	80	211
3.847	14.20	3.91	20	200	2.880	3.35			
3.438	1.74	3.53	10	210	2.754	10.98	2.774	20	220
3.138	62.66	3.201	80	211	2.601	6.63	2.616	30	221, 300
2.937	1.67				2.469	4.83	2.481	30	310
2.885	0.63				2.343	2.85	2.365	10	311
2.817	0.81				2.265	6.25			222
							2.096	10	321
2.721	17.99	2.765	20	220	1.951	4.90	1.960	30	400
2.567	11.17	2.602	30	221, 300	1.891	3.99	1.903	20	322, 410
2.437	16.01	2.471	40	310	1.835	1.61	1.843	30	330, 411
2.326	4.82	2.356	10	311	1.745	1.19	1.752	10	420
2.227	4.10			222	1.705	3.17			421
2.060	4.23			321	1.594	0.90	1.599	10	422
1.929	5.78	1.951	30	400	1.562	2.68	1.561	20	430, 500
1.872	6.40	1.895	20	410	1.506	0.99			511
1.819	6.33	1.839	30	411	1.426	0.60	1.430	10	521
1.725	5.35			420	1.376	3.91			440
1.576	2.33	1.592	20	422					
1.539	9.74	1.561	20	430					
1.487	1.91			511					
1.409	4.46	1.423	10	521					
1.365	6.25	1.380	10	440					

Примечание. Жирным шрифтом выделены 6 наиболее интенсивных линий

4.3 SIV-Cu

Получение SIV-Cu было проведено посредством ионного обмена SIV с растворами солей меди. Для этого 200 мг SIV-C были помещены в 80 мл 0.01 M раствора CuCl₂. Обмен проводился в течение суток при периодическом перемешивании, после чего навеску отделяли от раствора центрифугированием, промывали 3-кратным объемом дистиллированной воды и высушивали при температуре 65° C.

В результате был получен ярко-зелёный порошок обменного SIV-Cu (рисунок 4.9), результаты РФА которого (см. таблицу 4.8) показывают близость кристаллической структуры данного соединения к структуре иванюкита-Cu [9], а результаты химического анализа — сходство их состава: $(Cu_{1.58}K_{0.65})_{\Sigma 2.23}[Ti_{4.23}Si_{2.77}O_{15.80}(OH)_{0.20}]\cdot nH_2O$ (SIV-Cu) и $(Cu_{0.62}K_{0.43}Na_{0.04}Ca_{0.03})_{\Sigma 1.12}[(Ti_{3.48}Nb_{0.16}Fe_{0.07}Mn_{0.03})_{\Sigma 3.74}(Si_{2.99}Al_{0.01})_{\Sigma 3.00}O_{12.88}(OH)_{2.88}(SO_4)_{0.02}]\cdot 7.21H_2O$ (иванюкит-Cu).

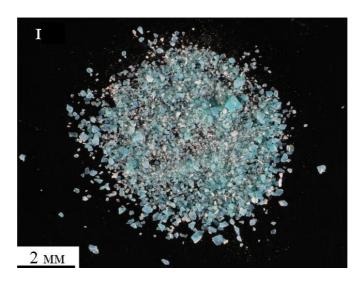


Рисунок 4.9 – SIV-Cu, полученный путём ионного обмена между SIV и 0.01 М раствором CuCl₂

Упрощённая формула SIV-Cu: $Cu_2K[Ti_4(OH)O_3(SiO_4)_3]$ · nH_2O . ИК-спектр SIV-Cu (см. рисунок 4.8) подобен спектрам SIV и минералов группы иванюкита [9], расшифровка которых приведена в разделе 4.1.4, различие наблюдается в области валентных колебаний O-H в молекулах воды и группах $(OH)^-$, обусловливающих появление триплета поглощения при 3306, 3361 и 3444 см⁻¹.

4.4 SIV-Cs

Подобно SIV-K, получение Cs-аналога SIV осуществлено непосредственно при гидротермальном синтезе из композиции на основе CsOH (SIV-Cs_H), а также с помощью реакции ионного обмена SIV с растворами солей цезия (SIV-Cs_I).

Гидротермальный синтез SIV-Cs_H проводили в системе с экспериментально подобранным соотношением компонентов 10.0Cs₂O:TiO₂:4.4SiO₂:557H₂O по описанной в разделе 4.1.2 методике. Для синтеза использовали свежеприготовленный хлоридный раствор пероксокомплексов Ті (IV) и щелочной кремнийсодержащий раствор, приготовленный растворением аморфного кремнезема В растворе гидроксида цезия. Исходные титанокремниевые композиции выдерживали в автоклаве с 40 см³ тефлоновым вкладышем, заполненным на 55%, при температуре 180°C и автогенном давлении в течение 48 часов без перемешивания. Полученный SIV-Cs_н промывали дистиллированной водой, отделяли центрифугированием и высушивали при температуре 65°C.

Для получения обменного SIV-Cs_I 50 мг SIV-C были помещены в 20 мл раствора CsCl с концентрацией 1.69 г/л по цезию. Обмен проводили в течение 1 часа при периодическом встряхивании. После чего навеску отделяли от раствора фильтрованием под вакуумом, промывали 3-кратным объемом дистиллированной воды и высушивали при температуре 65°C.

По данным РФА (рисунок 4.10) полученные продукты имеют идентичную кубическую структуру $TC\Phi T$, которая полностью соответствует структуре $TC\Phi T$ -Cs состава $Cs_3HTi_4O_4(SiO_4)_3\cdot H_2O$ [34,38,39]. При этом $SIV-Cs_1$ более кристалличен, чем $SIV-Cs_H$.

Результаты химического анализа SIV-Cs_H, SIV-Cs_I и данные о составе ТСФТ-Cs_H из работы [39] представлены в таблице 4.9. Для SIV-Cs_H и ТСФТ-Cs характерно завышенное по сравнению со стехиометрией ТСФТ содержание кремния, SiO₂/TiO₂=0.78, аналогичное завышению в SIV-K_H (см. раздел 4.2), а также более высокое, что недопустимо по структурым соображениям, содержание цезия. По мнению Е. А. Беренс [39], данный эффект связан с присутствием в полученных гидротермальных продуктах аморфного кремнезема и неидентифицированных соединений цезия, однако изучение частиц SIV-Cs_H при помощи электронного микроскопа с EDS-микроанализатором (рисунок 4.11, таблица 4.10) показало отстутствие фаз с большим, чем в SIV содержанием кремния и стехиометричное соотношение Ti^{4+} и Si^{4+} в SIV-Cs_H. Из примесных фаз присутствует титаносиликат цезия состава $Cs_2SiTi_3O_9$ (фаза 2 на рисунке 4.11б и в таблице 4.10), отвечащий за завышенное содержание Сs в рассматриваемом продукте.

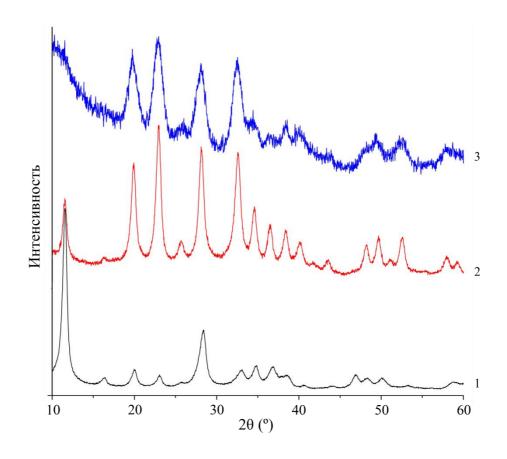


Рисунок 4.10 - Дифрактограммы SIV-C(1), SIV- $Cs_I(2)$ и SIV- $Cs_H(3)$

Таблица 4.9 – Химический состав SIV-Cs_I, SIV-Cs_H и ТСФТ-Cs_H

Фаза	Средний состав, мас.%							
Фаза	Cs ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SiO ₂	H ₂ O*		
SIV-Cs _I	42.19	0.14	0.13	41.12	21.18	10.4 (635°C)		
SIV-Cs _H	48.24	_	_	30.19	23.53	-		
ТСФТ-Сs _H [39]	45.24	_	_	27.84	18.40	8.2-8.3 (500°C)		

Примечание. Содержание воды определено по данным ТГ-анализа (в круглых скобках указана максимальная температура, до которой происходит потеря воды)

Таким образом, получение SIV- Cs_H при данных условиях синтеза возможно в виде смеси с титанатом цезия состава $Cs_2SiTi_3O_9$. Для получения монофазного стехиометричного SIV- Cs_H высокой кристалличности необходимо дальнейшее исследование системы с изменением таких параметров, как температура, давление, время выдержки, концентрация гидроксида цезия в исходном растворе. Получение кристалличного монофазного SIV- Cs_H легко осуществить посредством ионного обмена между SIV и водными растворами солей цезия.

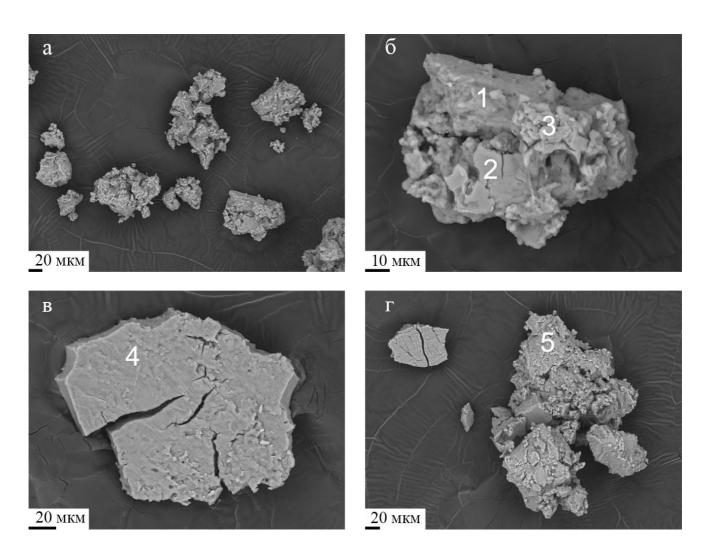


Рисунок 4.11 — SE-изображения частиц SIV-Cs $_{\rm H}$ (зёрна 1, 3-5) с корочками титаната Cs $_{\rm 2}$ SiTi $_{\rm 3}$ O $_{\rm 9}$ (фаза 2)

Таблица 4.10 – Результаты EDS-микроанализа частиц SIV-Сs_н, показанных на рисунке 4.11

Оксид	1	2	3	4	5
Al ₂ O ₃	0.24	-	0.20	0.20	0.31
SiO ₂	23.04	11.75	22.90	21.25	23.21
SO_4	0.21	ı	_	0.14	0.23
Cl	0.18	0.30	0.16	0.20	0.16
CaO	0.23	0.22	0.23	0.20	0.27
TiO ₂	34.88	40.10	34.15	35.48	34.50
Cs ₂ O	41.22	47.64	42.36	42.51	41.32
Σ	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
SiO ₂ /TiO ₂	0.66	0.29	0.67	0.60	0.67

Примечание. Наличие Al^{3+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} и Cl^- связано с их присутствием в аморфном кремнеземе, используемом при синтезе $SIV\text{-}Cs_H$

4.5 SIV:Nb-T

Частичная замена титана на ниобий в октаэдрической позиции ТСФТ возможна при их гидротермальном синтезе [33] из Ті-Nb композиции. В данной работе получение SIV:Nb с различным содержанием ниобия осуществлено по методике синтеза SIV (см. раздел 4.1.2), для чего соответствующее количество щелочного ниобиевого раствора вводили в кремнийсодержащий щелочной раствор при перемешивании с последующим смешением с титансодержащим раствором. Время гомогенизации титанокремниевой смеси составляло 10-30 минут. Затем ниобийсодержащие титанокремниевые композиции выдерживали при температуре 230°С и автогенном давлении в течение 72 часов без перемешивания в автоклаве с 40 мл тефлоновым вкладышем, заполненным на 55%.

Эксперименты показали, что введение небольшого количества ниобия ($TiO_2:Nb_2O_5=0.99:0.005$ и 0.98:0.01) в систему $Na_2O:K_2O:TiO_2:SiO_2:H_2O$ позволяет получить монофазный SIV:Nb-T с содержанием Nb_2O_5 2.6-3.0 мас.% (таблицы 4.11 и 4.12), соответствующий следующим эмпирическим формулам (Ti+Nb+Si=7 a.p.f.u.): ($Na_{2.78}K_{0.85}$) $_{\Sigma 3.63}$ ($Ti_{4.03}Nb_{0.16}$) $_{\Sigma 4.19}Si_{2.82}O_{15.89}\cdot nH_2O$ — при соотношении $0.99TiO_2:0.005Nb_2O_5$ и ($Na_{2.74}K_{0.77}$) $_{\Sigma 3.51}$ ($Ti_{4.06}Nb_{0.17}$) $_{\Sigma 4.23}Si_{2.76}O_{15.84}\cdot nH_2O$ — при соотношении $0.98TiO_2:0.01Nb_2O_5$.

Таблица 4.11 – Продукты синтеза из К-Na ниобийсодержащих композиций

№ син-	Mo			ение комп		ВВ	Синетзированные фазы
теза	Na ₂ O	K_2O	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	SiO_2	H ₂ O	ψ w σ 2 m m σ 2 m σ 2 m m σ 2 m σ 2 m m σ 2 m σ 2 m m σ 2 m σ 2 m m σ 2 m σ 2 m m σ 2 m σ 2 m m σ 2 m σ 2 m m σ 2 m
1	7.8	1.0	1.0	_	5.7	585.6	SIV-C
2	7.8	1.0	0.99	0.005	5.7	585.6	SIV:Nb-T
3	7.8	1.0	0.98	0.01	5.7	585.6	SIV:Nb-T
4	7.8	1.0	0.95	0.025	5.7	585.6	ситинакит + неидентифицированная фаза
5	7.8	1.0	0.90	0.05	5.7	585.6	ситинакит + титанониобосиликат $Na_{12}(Ti_2O_2)(SiNb_{12}O_{40})\cdot 4H_2O$
6	7.8	1.0	0.80	0.10	5.7	585.6	ситинакит + титанониобосиликат $Na_{12}(Ti_2O_2)(SiNb_{12}O_{40})\cdot 4H_2O$
7	7.8	1.0	0.50	0.25	5.7	585.6	ситинакит $+$ титанониобосиликат $Na_{12}(Ti_2O_2)(SiNb_{12}O_{40})\cdot 4H_2O + $ натрокомаровит
8	7.8	1.0	_	0.50	5.7	585.6	ниобат натрия Na ₂ Nb ₂ O ₆ ·H ₂ O + ниобосиликат Na ₆₄ (SiNb ₁₂ O ₄₀) ₄ ·16H ₂ O + неидентифицированная фаза

Таблица 4.12 – Химический состав SIV:Nb

№ синтеза	Фаза	Состав, мас.%							
	Фаза	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	SiO ₂			
1	SIV-T	10.77	5.30	39.59	_	21.67			
2	SIV:Nb- <i>T</i> (0.99TiO ₂ :0.005Nb ₂ O ₅)	10.69	4.94	39.95	2.57	20.99			
3	SIV:Nb- <i>T</i> (0.98TiO ₂ :0.01Nb ₂ O ₅)	11.08	4.73	42.40	3.02	21.69			

При большем количестве Nb^{5+} в исходной композиции формируется ниобийсодержащий CST (аналог IE-911, см. раздел 1.3.3), а также другие ниобо- и титаносиликаты и ниобаты натрия (таблица 4.12, рисунок 4.12).

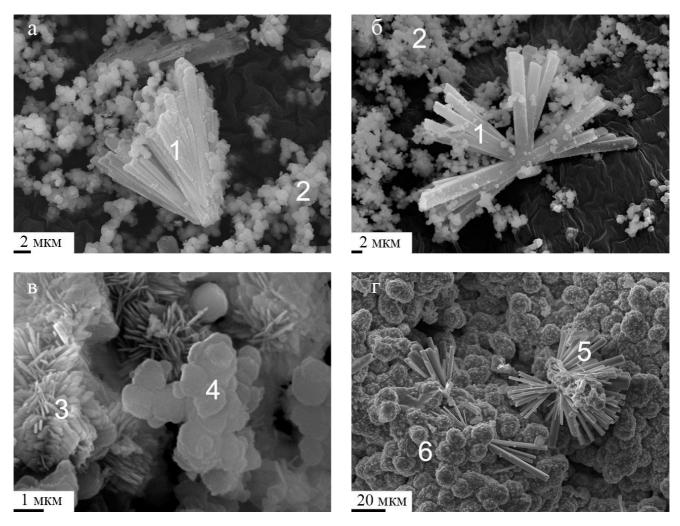


Рисунок 4.12 – SE-изображения продуктов, полученных в системе $7.8\text{Na}_2\text{O}:1.0\text{K}_2\text{O}:a\text{TiO}_2:$ bNb₂O₅:5.7SiO₂:585.6H₂O, где a=0.90, b=0.05 (a), a=0.80, b=0.10 (б), a=0.50, b=0.25 (в) и a=0, b=0.50 (г); $1-\text{Na}_{12}(\text{Ti}_2\text{O}_2)(\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40})\cdot 4\text{H}_2\text{O}; 2-\text{CST}$ (Nb-содержащий аналог ситинакита); $3-\text{натрокомаровит}; 4-\text{титанониобосиликат}; <math>5-\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}; 6-\text{Na}_{64}(\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40})\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

По данным РФА (рисунок 4.13) полученные титано- и ниобосиликаты относятся к классу полиоксометаллатов, представляющих собой полиядерные комплексы ниобия и/или титана, а также кремния и кислорода. Структуры данных гетерополисоединений основаны на кластерах Кеггина и являются его фазами-производными [12,142]. На данный момент проводятся широкие исследования в области химии данных соединений, изучаются теоретические аспекты их получения и, в особенности, их области применения. Полиоксометаллаты уже нашли применения в катализе, аналитической химии, биохимии, супрамолекулярной химии, медицине и др. [142-144]. Водный ниобат натрия, $Na_2Nb_2O_6\cdot H_2O$, селективный сорбент 90 Sr из ЖРО и сточных вод (K_d по $Sr^{2+} - 10^5$ мл/г, по $K^+ - 95$ мл/г), который при нагревании трансформируется в стабильную химически устойчивую перовскитовую керамику [145].

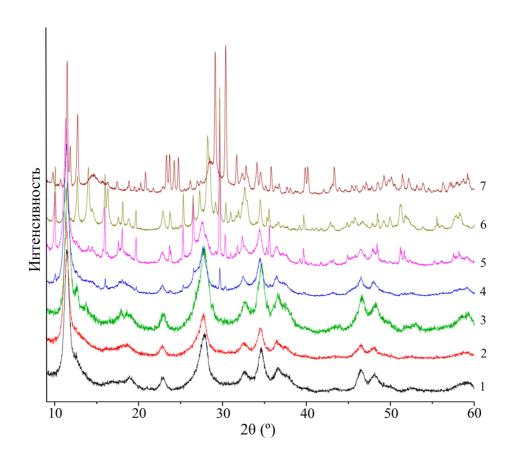


Рисунок 4.13 — Дифрактограммы продуктов, полученных в системе $7.8\mathrm{Na_2O:}1.0\mathrm{K_2O:}a\mathrm{TiO_2:}$ $b\mathrm{Nb_2O_5:}5.7\mathrm{SiO_2:}585.6\mathrm{H_2O}$, где $0 \le a \le 0.99$, $0.005 \le b \le 0.5$. Номер продукта соответствует таковому в таблице 4.11

Поскольку в рассматриваемой системе $Na_2O:K_2O:Nb_2O_5:TiO_2:SiO_2:H_2O$ нам не удалось получить SIV:Nb со сравнительно высоким содержанием ниобия из-за формирования более стабильных ниобо-титаносиликатов и ниобатов натрия, на следующем этапе синтез SIV:Nb проводили в безнатриевой системе.

4.6 SIV:Nb-K

Эксперименты показали, что в системе $K_2O:TiO_2:Nb_2O_5:SiO_2:H_2O$ возможно получение SIV:Nb с содержанием ниобия до 10 мас.% (таблицы 4.13 и 4.14), состав которых соответствует следующим эмпирическим формулам (Ti+Nb+Si=7 *a.p.f.u.*):

$$\begin{split} &K_{3.29}(Ti_{3.54}Nb_{0.19})_{\sum 3.73}Si_{3.27}O_{15.74}\cdot nH_2O - \text{при соотношении }Nb_2O_5:TiO_2 = 0.025:0.95 \text{ и} \\ &K_{3.48}(Ti_{3.09}Nb_{1.00})_{\sum 4.09}Si_{2.92}O_{16.24}\cdot nH_2O - \text{при соотношении }Nb_2O_5:TiO_2 = 0.10:0.80. \end{split}$$

Таблица 4.13 – Продукты синтеза из безнатриевых ниобийсодержащих композиций

No	Мольное	соотношен комп	ие компон озиции, мо		исходной	Фаза		
синтеза	K ₂ O	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	H_2O	¥ u3u		
1	9.0	1.0	_	5.7	557	SIV-K		
2	9.0	0.95	0.025	5.7	557	SIV:Nb-K		
3	9.0	0.90	0.05	5.7	557	SIV:Nb-K + неизвестный ниобо-титаносиликат калия		
4	9.0	0.80	0.10	5.7	557	SIV:Nb-K + неизвестный ниобо-титаносиликат калия		
5	9.0	0.60	0.20	5.7	557	SIV:Nb-K + неизвестный ниобо-титаносиликат калия		
6	9.0	_	0.50	5.7	557	Неизвестный ниобо- титаносиликат калия + аморфная фаза		

Таблица 4.14 – Химический состав SIV:Nb-K

Фаза	Состав, вес.%							
Фаза	K ₂ O	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	SiO ₂				
SIV-K	17.59	40.03	_	31.55				
SIV:Nb-K (0.95TiO ₂ :0.025Nb ₂ O ₅)	21.82	39.82	3.48	27.70				
SIV:Nb-K (0.80TiO ₂ :0.1Nb ₂ O ₅)	18.14	27.31	14.63	19.38				

Примечание. Состав фазы SIV:Nb-K (0.80TiO₂:0.1Nb₂O₅) получен EDS-микроанализом

Постепенное увеличение содержания ниобия в исходном растворе ведет к образованию всё большего объёма неизвестного (частично аморфного) слоистого ниобо-титаносиликата калия (рисунки 4.14 и 4.15).

Уточнение методом Ритвельда структуры SIV:Nb-K, полученного из композиции с соотношением TiO_2 :Nb₂O₅ = 0.95:0.025, подтвердило её соответствие структуре иванюкита-K (рисунок 4.16): P-43m, a = 7.783(2) Å, V = 484.2(5) Å³, R_B (%) = 2.570.

ИК-спектр SIV:Nb-K, полученного из композиции с соотношением $TiO_2:Nb_2O_5=0.95:0.025$ (см. рисунок 4.17) идентичен спектрам SIV и минералов группы иванюкита [9], расшифровка которых приведена в разделе 4.1.4.

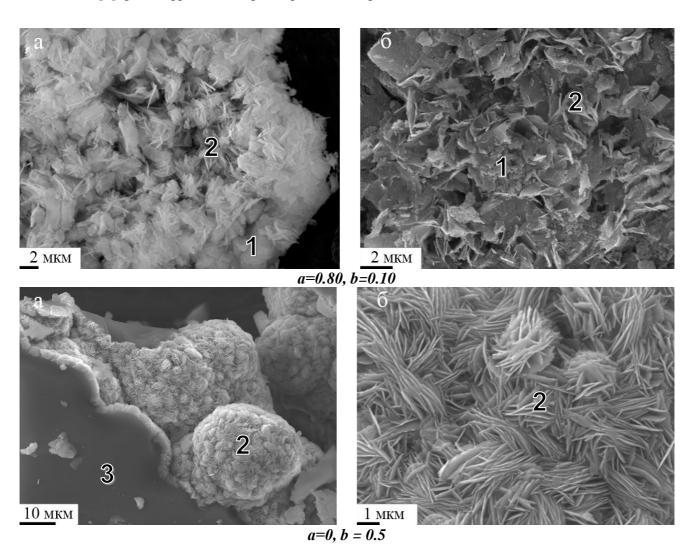


Рисунок 4.14 — Общие (а) и увеличенные (б) SE-изображения продуктов, полученных в системе $9.0\text{K}_2\text{O}$: $a\text{TiO}_2$: $b\text{Nb}_2\text{O}_5$: 5.7SiO_2 : $557\text{H}_2\text{O}$ с соответствующими значениями a и b. 1-SIV:Nb-K, 2-неизвестный ниобо-титаносиликат калия, 3-аморфная фаза

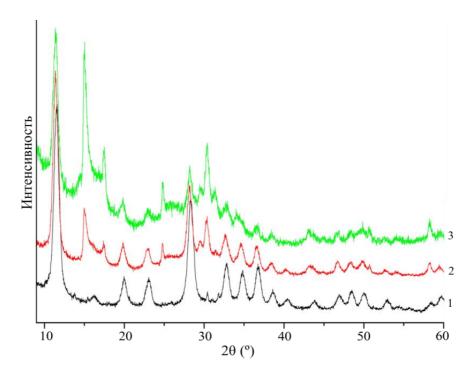


Рисунок 4.15 — Дифрактограммы продуктов, полученных в системе $9.0\text{K}_2\text{O}:a\text{TiO}_2:b\text{Nb}_2\text{O}_5$: 5.7SiO_2 : $557\text{H}_2\text{O}$, где $0 \le a \le 0.95$, $0.025 \le b \le 0.5$. Номер продукта соответствует номеру в таблице 4.13

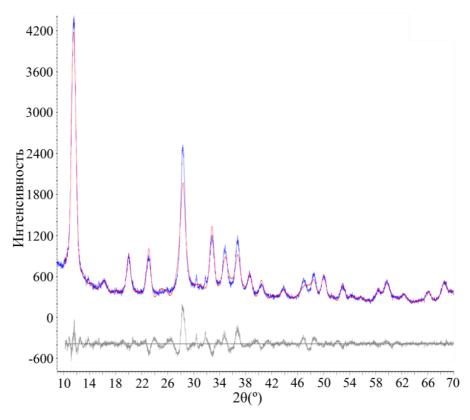


Рисунок 4.16 — Результаты уточнения методом Ритвельда структуры SIV:Nb-K, из композиции с соотношением TiO_2 :Nb₂O₅ = 0.95:0.025: экспериментальный профиль (синяя линия), рассчитанный профиль (красная линия) и разностный профиль (черная линия)

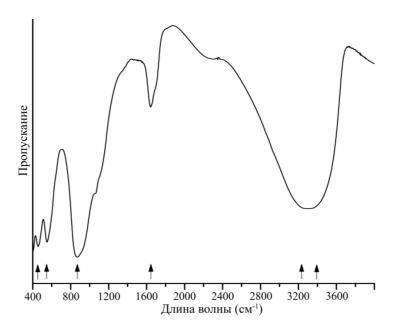


Рисунок 4.17 – ИК-спектр SIV:Nb-K, полученного из композиции с соотношением $TiO_2:Nb_2O_5=0.95:0.025$

Таким образом, проведенные в данной работе исследования систем $Na_2O-K_2O-TiO_2-SiO_2-H_2O$, $K_2O-TiO_2-SiO_2-H_2O$, $Cs_2O-TiO_2-SiO_2-H_2O$, $Na_2O-K_2O-TiO_2-Nb_2O_5-SiO_2-H_2O$ и $K_2O-TiO_2-Nb_2O_5-SiO_2-H_2O$, с использованием в качестве исходных компонентов недорогих реагентов и прекурсоров на основе минерального и техногенного сырья Кольского полуострова, позволили определить условия синтеза иванюкита-Na-T и иванюкита-Na-C (SIV), иванюкита-K (SIV-K), иванюкита-K (SIV-K), иванюкита-K (SIV-K), установить зависимость морфологии и степень совершенства их структуры от концентрации и состояния основных компонентов в исходной титанокремниевой композиции, времени и PT-параметров синтеза.

Представленные в главе 4 данные позволяют выдвинуть второе защищаемое положение: гидротермальный синтез монофазных SIV из композиций на основе титансодержащих продуктов хлорной переработки ловозёрского лопарита и кремнеземных техногенных отходов комбината «Печенганикель» осуществим при Т≥160°С 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.

Глава 5. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ SIV И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ

В связи с отставанием отечественной науки и промышленности в области изучения, синтеза и применения ТСФТ существует задача развития данных направлений с учетом накопленных знаний за рубежом и опережающих успехов российских минералогов в открытии редких минералов из группы ТСФТ на Кольском полуострове. Поэтому получение и изучение областей использования новых титаносиликатных материалов (ТСФТ) — аналогов минералов являются приоритетными направлениями научной и инновационной деятельности, важными для предприятий горно-химического комплекса России в целом и Мурманской области в частности.

Правительством Российской Федерации принята Государственная программа развития науки и технологий, включающая в себя федеральную целевую программу «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» [146], предусматривающую мероприятия по расширению ресурсной базы Арктического региона, способной в значительной степени обеспечить потребности Российской Федерации в разных видах стратегического сырья и соответствующей продукции. При этом одним из приоритетных направлений научно-технического развития страны должна стать глубокая переработка природных ресурсов [147,148].

На Кольском полуострове сосредоточены крупнейшие месторождения титана (Хибинские титанит-апатит-нефелиновые, Ловозёрское лопаритовое, Африкандское ниобия перовскитовое, Гремяха-Вырмес), титаномагнетит-ильменитовое (Ловозёрское лопаритовое), кремния, натрия калия (Хибинские титанит-апатит-нефелиновые) [128,148,149], которые способны в полной мере обеспечить предприятия по производству титаносиликатных функциональных материалов доступным и недорогим исходным сырьём [65,128,148,150]. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН является основным разработчиком базового пакета технологических схем переработки указанного выше сырья с получением высокотехнологических видов товарной продукции и, включая многие виды титаносиликатных сорбентов [65,125,148,150-156]. Одна из возможных схем комплексной переработки сырья с получением широкой номенклатуры титансодержащих продуктов показана на примере Хибинских титанит-апатит-нефелиновых руд (рисунок 5.1).

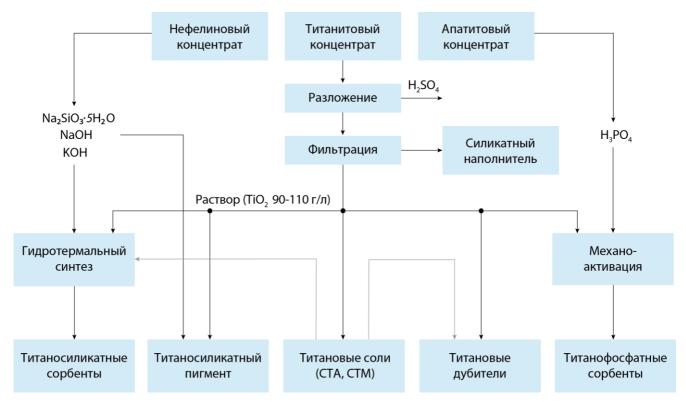


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема получения функциональных материалов из хибинских титанит-апатит-нефелиновых руд [65,148]

В данной работе для получения SIV в качестве источника титана использован тетрахлорид титана, TiCl₄, производимый по хлорной технологии из лопарита на Соликамском магниевом заводе (OAO «CM3»), г. Соликамск, Россия (рисунок 5.2). Также в качестве источника титана при синтезе титаносиликатных функциональных материалов, включая SIV, может быть использован трихлорид титана, $TiCl_3$ и полупродукт сернокислотной переработки хибинского титанита — технический титанилсульфат аммония (ACOT/CTA), (NH₄)₂ $TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ [65,109,125,154,157-161].

В качестве источника ниобия при синтезе Nb-содержащих ТСФТ может быть использован пентахлорид ниобия, NbCl₅ [33], получаемый на OAO «СМЗ» одновременно с тетрахлоридом титана. Однако нами для этой цели применён пентаоксид ниобия, Nb₂O₅, полученный при переработке ловозёрского лопаритового концентрата по сернокислотной схеме на AO Силмет (г. Силламяэ, Эстония). Дальнейший перевод пентаоксида ниобия в пригодный для синтеза щелочной раствор осуществлен по технологии ИХТРЭМС КНЦ РАН [129].

Также потенциальным источником ниобия может выступать Nb_2O_5 , выделенный из пирохлорового (Вуориярви) или перовскитового (Африканда) концентратов [128,151]. Следует отметить, что в перовскитовом концентрате Африкандского месторождения титан и ниобий выделяются совместно в виде их гидратированных оксидов. Соотношение TiO_2/Nb_2O_5 в полученном продукте оказывается близким к требуемому для синтеза SIV:Nb.

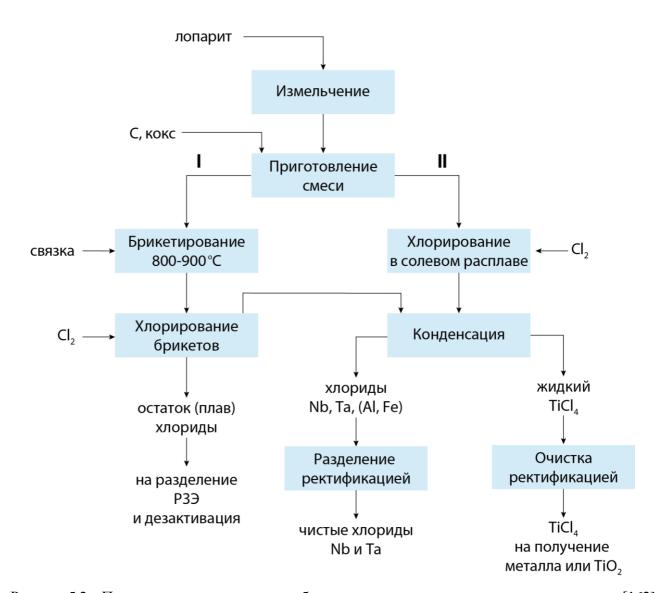


Рисунок 5.2 – Принципиальная схема переработки лопаритового концентрата хлорированием [162]

Важным потенциальным источником кремния для производства SIV является нефелин хибинских титанит-апатит-нефелиновых руд (см. рисунок 5.1), которые выгодно отличаются своей доступностью и возможностью получения как апатитового, так и титанитового и титаномагнетитового концентратов [128]. Известно, что нефелин полностью разлагается неорганическими и органическими кислотами, при этом в раствор переходят не только алюминий и щелочные металлы, но и диоксид кремния в виде ортокремниевой кислоты [163]. Сотрудниками ИХТРЭМС КНЦ РАН, ГоИ КНЦ РАН и АО «Апатит» разработана и внедрена АНОФ-2 AO «Апатит» технология получения обогащенного кремнеземом алюмокремниевого коагулянта-флокуляна (АККФ) посредством обработки нефелинового концентрата серной кислотой заданной концентрации. Часть растворенного кремнезёма выделяется в виде аморфного диоксида кремния с незначительной примесью Al₂O₃ и Fe₂O₃ (0.001-0.008% и 0.01-0.03% соответственно) [163], который может быть успешно использован в качестве источника кремния для синтеза SIV. Состав и физико-химические характеристики аморфного диоксида кремния, образующегося при сернокислотной переработке хибинского нефелина, определены М.В. Масловой [65]. Широко используемым в промышленности кремнийсодержащим продуктом являются растворы натриевого и калиевого жидкого стекла. Этот продукт в настоящее время испытывается при синтезе SIV.

В данной работе в качестве источника кремния использован аморфный диоксид (78.3 мас.% SiO_2) с высокоразвитой поверхностью (710 M^2/Γ), полученный В.В. Тюкавкиной с соавторами [130] при сернокислотном выщелачивании магнезиально-железистого шлака комбината «Печенганикель», содержащего до 40 мас.% SiO_2 в стеклокристаллической фазе.

5.1 Технология SIV

Технология получения SIV из композиции на основе указанных выше технических продуктов переработки сырья месторождений Мурманской области включает следующие операции:

- 1. Приготовление титансодержащего раствора;
- 2. Приготовление щелочного раствора;
- 3. Приготовление титанокремниевого прекурсора;
- 4. Гидротермальный синтез с получением суспензии титаносиликатного полупродукта;
- 5. Охлаждение суспензии;
- 6. Фильтрование суспензии;
- 7. Промывка осадка;
- 8. Сушка с получением готового продукта (SIV).

Принципиальная технологическая схема получения SIV представлена на рисунке 5.3. Технологию производства разработанных сорбентов (SIV) целесообразно организовать на основе получения SIV-T, получение которого возможно с использованием меньшего количества воды (по сравнению с SIV-C), и сопровождается образованием более концентрированного фильтрата, что необходимо для обеспечения более эффективного его использования в обороте доукреплением только титансодержащим реагентом. Использование в качестве титансодержащего прекурсора тетрахлорида титана без добавления пероксида водорода в качестве стабилизатора экономически выгоднее, поскольку не требует дополнительного оборудования ДЛЯ операции приготовления раствора пероксокомплексов представляющую собой экзотермическую реакцию. Помимо высокой пожарной опасности пероксид водорода является самым дорогим реагентом в синтезе SIV. Однако использование тетрахлорида титана баз добавки пероксида водорода увеличивает время синтеза SIV и не

позволяет получить монофазные продукты, имеющие перспективу их использования в медицине. Ообразующиеся продукты с примесью титаносиликатной аморфной фазы являются высокоэффективными сорбентами радионуклидов цезия и стронция и могут использоваться для переработки ЖРО наравне с монофазным SIV.

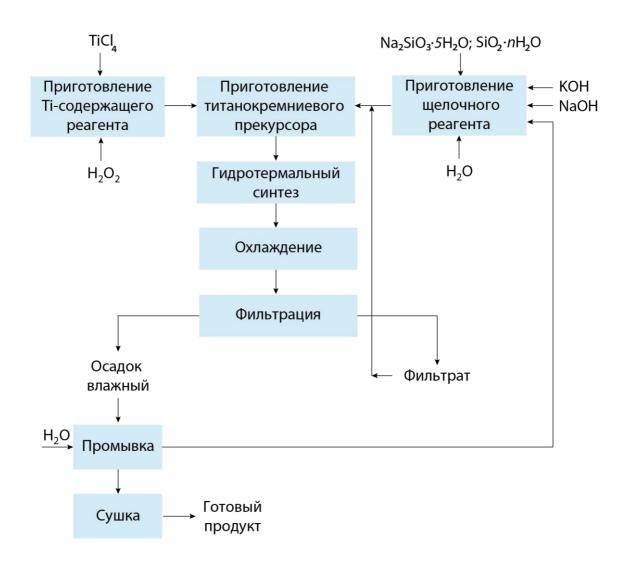


Рисунок 5.3 — Принципиальная технологическая схема получения SIV на основе продуктов хлорной переработки ловозёрского лопарита (TiCl₄) и сернокислотной переработки магнезиально-железистого шлака комбината «Печенганикель» (SiO₂). Состав фильтрата после синтеза, $\Gamma/\pi = 38.4 \text{ Na}_2\text{O}$, 6.7 K₂O, 0.0011 TiO₂, 25.7 SiO₂, 5.3 Cl⁻; состав промывных вод, $\Gamma/\pi = 1.3 \text{ Na}_2\text{O}$, 0.2 K₂O, 0.8 SiO₂, 0.2 Cl⁻

5.2 Описание технологических операций и рекомендации по оборудованию

Аппаратурно-технологическая схема получения SIV представлена на рисунке 5.4. Приготовление титансодержащего раствора Операция проводится в емкости (см. рисунок 5.4, поз. 1), изготовленной из материала, устойчивого в кислых средах. Емкость снабжена приводом с мешалкой для перемешивания компонентов, выполненной из материала устойчивого к кислым средам (тефлон, полипропилен и др.). В емкость заливается пероксид водорода и постепенно при одновременном охлаждении и перемешивании загружается тетрахлорид титана. Процесс смешения является экзотермическим и желательным является использование оборудования, работающего при температуре меньше 0°С без доступа воздуха.

Приготовление щелочного реагента

Операция проводится в емкости (см. рисунок 5.4, поз. 2), изготовленной из материала, устойчивого в щелочных средах (полипропилен или сталь). Емкость снабжена приводом с мешалкой для перемешивания компонентов, которые загружаются в емкость через загрузочные штуцера. Процесс протекает без принудительного нагревания. В емкость заливается вода и постепенно при перемешивании загружается вначале натриевая и калиевая щелочь, а затем силикат натрия (или раствор жидкого стекла).

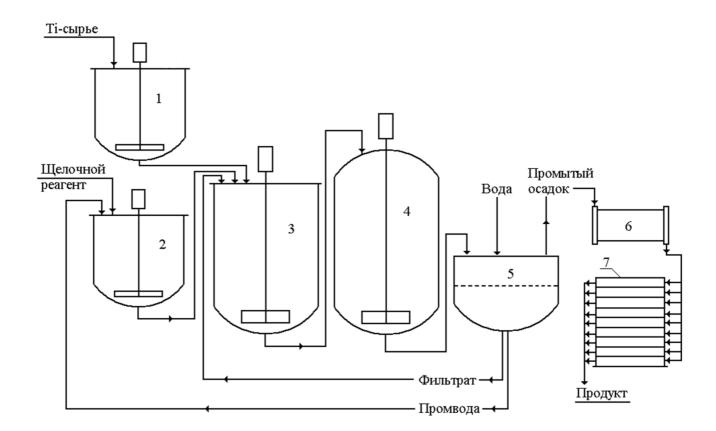


Рисунок 5.4 – Аппаратурно-технологическая схема

1 — емкость для приготовления титанового раствора (кислотостойкая), 2 — емкость для приготовления щелочного реагента (среда щелочная), 3 — реактор приготовления титаносиликатного прекурсора (кислотостойкая), 4 — автоклав, 5 — нутч-фильтр, 6 — гранулятор, 7 — сушильная камера

Приготовление титанокремниевого прекурсора

Операция проводится в емкости (см. рисунок 5.4, поз.3), изготовленной из материала, работающего в щелочных средах (полипропилен или сталь). Емкость снабжена приводом с мешалкой для перемешивания компонентов, которые загружаются в емкость с помощью загрузочных штуцеров. Процесс протекает без принудительного нагревания. Число оборотов мешалки 45-60 об/мин. Вначале в реактор заливается щелочной реагент и в него дозируется постепенно в течение 1 ч титановый реагент в виде TiCl₄ или смеси TiCl₄ и H₂O₂. При этом происходит «естественный» разогрев смеси до температуры 45-50°С. По окончании смешения растворов полученная смесь перемешивается в течение 2 ч.

Гидротермальный синтез

Гидротермальный синтез осуществляется в стальном автоклаве (см. рисунок 5.4, поз.4) с электрообогревом, мешалкой и приборами контролирующими температуру и давление. В автоклав самотеком заливается титанокремниевый прекурсор. Степень заполнения не более 70%. В процессе достижения заданной температуры производится перемешивание реакционной массы. Число оборотов мешалки — 45 об/мин. Далее процесс нагревания протекает без перемешивания. Заданная температура реакционной массы 160-180°C, давление — 6-10 атм. Продолжительность процесса — 11-72 ч.

Охлаждение титаносиликатной суспензии

Охлаждение проводится в емкости с мешалкой, которая служит накопителем щелочной титаносиликатной суспензии перед её фильтрованием. Число оборотов мешалки 45-60 об/мин. Объем емкости должен быть рассчитан для накопления суспензии от нескольких автоклавных операций.

Фильтрование титаносиликатной суспензии и промывка осадка

Фильтрование проводится с помощью фильтров (фильтр-пресс или фильтрующая центрифуга) (см. рисунок 5.4, поз.5). На фильтрование поступает охлажденная титаносиликатная суспензия.

Из перечисленного выше оборудования предпочтение следует отдать фильтрующей центрифуге, поскольку она обеспечивает снижение расхода промывной воды. Вода на промывку берется очищенная — дистиллированная или деионизированная. Промытый от маточного раствора (щелочной фильтрат) влажный осадок (влажность — 20%) направляется на последующую стадию обработки (сушка). Расход промводы для отмывки осадка от маточника зависит от эффективности используемого фильтрующего оборудования и составляет 5 л в расчете на 1 кг SIV.

Сушка продукта

Сушка с получением конечного продукта проводится в сушильных печах полочного или ленточного типа, что исключает их разрушение в процессе удаления воды, не входящей в состав SIV. Температура сушки — 70-90°C. Потери при сушке составляют 20% от массы влажного осадка.

5.3 Данные по материальному потоку

В настоящей работе данные по материальному потоку приведены без учета потерь продукта в процессе его получения. Материальный баланс получения 1 кг SIV-*T* представлен в сводных таблицах 5.1-5.4 с использованием тетрахлорида титана без добавки пекроксида водорода.

Таблица 5.1 – Материальный баланс стадии синтеза SIV-*T*

	Приход		Расход			
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	
1	Четыреххлористый титан	1.0		Суспензия SIV-T	24.5	
2	Метасиликат натрия (пятиводный)	5.0	1			
3	Гидроксид натрия	0.9	1			
4	Гидроксид калия	0.6				
5	Вода	17.0				
Итого	0:	24.5		Итого:	24.5	

Таблица 5.2 – Материальный баланс стадии фильтрации и промывки SIV-T

	Приход		Расход				
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг		
1	Суспензия SIV-T	24.5	1	SIV- <i>T</i> (влажный)	1.2		
2	Вода	5.0	2	Фильтрат	23.3		
_	Бода	2.0	3	Промвода	5.0		
Итого:		29.5		Итого:	29.5		

Таблица 5.3 – Материальный баланс стадии сушки SIV-T

	Приход		Расход				
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг		
1	1 SIV- <i>T</i> (влажный)	1.2	1	SIV-T	1.0		
	STV T (BRUMHBIT)	1.2	2	Конденсат	0.2		
Итого:		1.2		Итого:	1.2		

Ориентировочные затраты на сырье и материалы для получения $1\ \rm kr\ SIV\text{-}T\ c}$ учетом использования оборотных фильтратов (2 цикла) представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Ориентировочные затраты на сырье и материалы для получения 1 кг SIV- T^*

№	C		Стоимость	Кол-во компонента	Затраты на сырье и		
п/п	Сырье, материа	алы	руб. за 1 кг	для синтеза, кг	материалы, руб.		
1	Четыреххлористый титан		500	1.0	500		
2	Метасиликат натрия (пятиводный)		135	2.9	391.5***		
3	Гидроксид нат	Гидроксид натрия		0.5	39.5		
4	Гидроксид калия		Гидроксид калия 215		86.0		
5	Вода	Вода		Вода 1.5		19.8**	29.7
			Итого:		1047		
Го			одные нормы на	Цена за 1 кг готового продукта, тыс. руб	Сумма от реализации 1 т, млн. руб		
	1		1.05	3.00	3.00		

Примечание. *При использовании дополнительно пероксида водорода стоимость SIV увеличится на 30%; **Потребуется 9.8 кг на синтез и 10 кг на 2 промывки (2 цикла); ***При использовании жидкого стекла вместо реактивного метасиликата натрия расходы на кремниевый реагент сокращаются примерно в 3 раза (с 390 до 130 руб. на 1 кг SIV)

Разница в стоимости 1 т SIV и затрат на реагенты для его получения составляет порядка 1.95 млн руб., что позволяет предполагать высокую экономическую эффективность такого производства. 1 т SIV позволит переработать порядка 100 м³ ЖРО, накопленных в хранилище Андреевой Губы (Мурманская обл.). При этом радиоактивные продукты переводятся в керамические трудноразлагаемые материалы с уменьшением объема РАО на 2-3 порядка. Основные данные по изучению сорбционных свойств SIV и его модификаций, в том числе по использованию их для переработки ЖРО, приведены в главе 6 и 7.

Глава 6. ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА SIV И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ

6.1 Сорбция ионов цезия

Условия проведения экспериментов по сорбции цезия на SIV-C представлены в разделе 2.3.2, а их результаты — в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Сорбция ионов Cs^+ на SIV-C (Т:Ж=1:400)

№	Исходная концентрация Cs^+ в растворе, мг/л	рНисх	Равновесная концентрация Cs ⁺ в жидкой фаза, мг/л	рН _{равн}	СОЕ,	Концен катиона в после сорб	R, %	
1	5.27	5.90	0.0074	9.52	2.09	22.3	3.8	99.9
2	9.27	5.60	0.0018	9.40	3.69	25.2	3.6	99.9
3	20.82	6.10	0.04	10.81	8.35	27.3	4.4	99.8
4	51.98	5.92	0.09	10.38	20.67	31.6	5.3	99.8
5	113.9	5.69	0.28	10.36	46.00	40.8	8.0	99.8
6	216.7	6.30	1.2	10.40	86.03	56.2	13.3	99.4
7	431.1	5.77	4.68	9.77	168.88	88.4	22.5	98.9
8	890.5	5.63	77	9.61	328.02	143.6	51.8	91.4
9	1690	5.82	610	10.07	415.38	148.0	84.0	63.9
10	3950	6.04	2890	10.22	414.06	150.2	85.8	26.8

На основании полученных данных построена изотерма сорбции цезия на SIV (рисунок 6.1), на которой можно наблюдать резкий подъем в области малых равновесных концентраций Cs^+ и предел насыщения, позволяющий оценить статическую емкость SIV. По мере возрастания содержания Cs^+ в исходном растворе до 1.69 г/л, количество сорбированного Cs^+ закономерно увеличивается, а затем остается неизменным и составляет ~ 415.5 мг/г (3.13 мг-экв/г). Молекулярная масса иванюкита-Na- $CM_r = 698.7$ г/моль, а его теоретическая обменная ёмкость -3.32 мг-экв/г (при условии, что все катионы натрия 1.17 Na $^+$ (1.68 мг-экв/г) и калия 0.94 К $^+$ (1.64 мг-экв/г) обмениваются в процессе сорбции). Молекулярная масса SIV-C составляет 761.06 г/моль, а его теоретическая обменная емкость -4.79 мг-экв/г (полный обмен 2.59 катионов Na $^+$ (3.40 мг-экв/г) и 1.06 катионов К $^+$ (1.39 мг-экв/г)). Таким образом, максимальная COE SIV-C по Cs^+ составила 65% от его теоретической обменной ёмкости.

Как видно из представленных результатов (таблица 6.1) SIV обеспечивает практически полную очистку от ионов $Cs^+(R \sim 99\%)$ в растворах с исходной концентрацией до 431.1 мг/л.

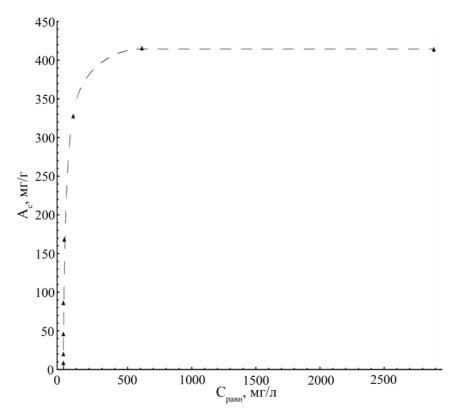


Рисунок 6.1 – Изотерма сорбции ионов Cs^+ на SIV-C

Из данных таблиц 6.2 и 6.3 следует, что обмен на катионы цезия происходит за счет катионов натрия и калия, содержащихся в SIV-C, что подтверждает ионнообменный механизм сорбции.

Таблица 6.2 – Обмен катионов натрия и калия на цезий на SIV-C

	Содержание катионов в исходном SIV-	Исходная концентрация Cs^+ в растворе, мг/л									
Катион		5.2	9.2	20.8	51.9	113.9	216.7	431.1	890.5	1690	3950
	C , м Γ -экв $/\Gamma$	Содержание катионов в SIV-C после сорбции, мг-экв/г									
Na ⁺	3.40	3.02	2.97	2.93	2.85	2.68	2.43	1.88	0.88	0.93	0.85
\mathbf{K}^{+}	1.39	1.35	1.36	1.35	1.34	1.31	1.26	1.16	0.86	0.57	0.54
Cs ⁺	0	0.02	0.03	0.06	0.16	0.35	0.65	1.27	2.47	3.12	3.12
$\sum (Kt^+)$	4.79	4.39	4.35	4.33	4.35	4.34	4.33	4.31	4.21	4.62	4.50

Примечание. Разницу между начальным и конечным значениями $\sum (Kt^{\scriptscriptstyle +})$ можно отнести на счёт протонов

Таблица 6.3 – Зависимость состава SIV-C от исходной концентрации Cs^+ в растворе

Исходная концентрация Cs ⁺ в растворе, мг/л	Cостав SIV-C			
0	$(Na_{2.59}K_{1.06})_{\sum 3.65}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.64}(OH)_{0.36}\cdot 7.08H_2O$			
5.2	$(Na_{2.34}K_{1.06}Cs_{0.01})_{\sum 3.41}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.71} \cdot nH_2O$			
9.2	$(Na_{2.32}K_{1.06}Cs_{0.02})_{\sum 3.40}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.70} \cdot nH_2O$			
20.8	$(Na_{2.29}K_{1.06}Cs_{0.05})_{\sum 3.40}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.70} \cdot nH_2O$			
51.9	$(Na_{2.22}K_{1.04}Cs_{0.12})_{\sum 3.38}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.69} \cdot nH_2O$			
113.9	$(Na_{2.09}K_{1.03}Cs_{0.27})_{\sum 3.39}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.70} \cdot nH_2O$			
216.7	$(Na_{1.89}K_{0.98}Cs_{0.50})_{\sum 3.37}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.69} \cdot nH_2O$			
431.1	$(Na_{1.46}Cs_{0.99}K_{0.91})_{\sum 3.36}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.68} \cdot nH_2O$			
890.5	$(Cs_{1.93}Na_{0.68}K_{0.66})_{\Sigma 3.27}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.64} \cdot nH_2O$			
1690	$(Cs_{2.44}Na_{0.73}K_{0.45})_{\sum 3.62}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.81} \cdot nH_2O$			
3950	$(Cs_{2.44}Na_{0.66}K_{0.41})_{\sum 3.51}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.75} \cdot nH_2O$			

Обмен Na⁺ и K⁺ на Cs⁺ в SIV-C проходит аналогично обмену в иванюките-Na-C (см. главу 3): возрастание содержания цезия проходит, в первую очередь, за счет катионов натрия, а далее, по мере удаления последних из структуры, начинают обмениваться и катионы калия. Для цезия максимальное значение обменной ёмкости составляет 3.13 мг-экв/г и близко к $2.5 \, a.p.f.u \, \text{Cs}^+$ в формуле SIV-Cs. Как следует из таблиц 6.2 и 6.3, в выбранных условиях сорбции (1 час) даже при достижении полной обменной емкости SIV по цезию часть катионов натрия и, особенно, калия не обменивается. При этом, суммарная ёмкость структуры в отношении внекаркасных катионов $\Sigma(\text{Kt}^+)$ после сорбции не достигает теоретической обменной ёмкости, что, по-видимому, связано с частичным протонированием SIV-C в ходе обменной реакции.

Масс-спектрометрический анализ раствора, полученного разложением навески образовавшегося SIV-Cs (при исходных концентрациях ионов $Cs^+ \ge 1.69 \text{ г/л}$) показал, что содержание цезия в образце достигает 40% (мас.). EDS-микроанализ состава отдельных участков SIV-Cs после сорбции показал, что цезий распределяется равномерно и в каждой точке его концентрация составляет 38-42% (мас.).

На рисунке 6.2а представлена зависимость содержания ионов Cs^+ в SIV-C от времени (исходная концентрация ионов Cs^+ в растворе составляла 1.69 г/л). Обмен катионов натрия и калия на Cs^+ в SIV-C протекает интенсивно, и уже через 30 секунд содержание ионов Cs^+ в

SIV-C достигает 2.81 мг-экв/г. В течение следующих 8 минут SIV-C достигает своей полной обменной ёмкости 3.13 мг-экв/г. В соответствии с указанной кинетикой обмена, уже через 30 с концентрация Na^+ и K^+ составляет соответственно 0.12 и 0.09 г/л, а после 15 минут соответствует 0.13 и 0.10 г/л (протонирование SIV-C при его обработке 0.5 н раствором HCl высвобождает 0.19 мг/л натрия и 0.14 мг/л калия). В ходе взаимодействия pH раствора увеличивается с 5.82 до 10.15 вследствие обмена катионов Cs^+ на Na^+ и K^+ , а также гидролиза SIV-C.

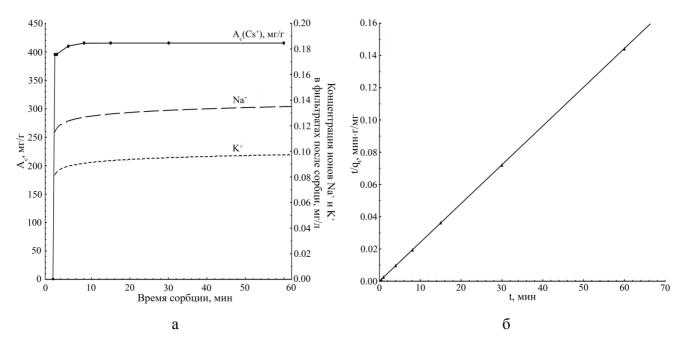


Рисунок 6.2 – Зависимость содержания ионов Cs^+ в SIV-C и концентраций ионов Na^+ и K^+ в фильтратах от времени сорбции (а) и кинетическая модель псевдо-второго порядка для сорбции ионов Cs^+ на SIV-C (б). Исходная концентрация ионов Cs^+ в растворе – 1.69 г/л

Дальнейшая сорбция в течение 24 часов приводит к почти полному обмену катионов натрия и калия в структуре SIV-C на протоны, не повышая содержание в ней крупных катионов цезия, вследствие отсутствия свободных позиций в каналах.

Из линейной зависимости, полученной на основании экспериментальных данных и построенной в соответствии с уравнением псевдо-второго порядка (см. раздел 2.3.2) (рисунок 6.2б), следует, что данный процесс с высокой достоверностью ($r^2 = 0.9999$) описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка [131,132] и лимитирующей стадией является вхождение ионов цезия в каналы титаносиликатного какаса SIV. Величина константы скорости сорбции k_2 составляет 0.10164 г/мг·мин. Полученные данные согласуются с данными представленными выше и подтверждают, что сорбция катионов Cs^+ на SIV носит

сложный характер и, вероятно, сопровождается несколькими одновременно протекающими процессами:

$$\begin{split} &Na_{3}K[Ti_{4}O_{4}(SiO_{4})_{3}]_{TB} + nH^{+}_{p} \leftrightarrow Na_{2}K[Ti_{4}(OH)O_{3}(SiO_{4})_{3}]_{TB} + Na^{+}_{p} + (n-1)H^{+}_{p} \\ &Na_{2}K[Ti_{4}(OH)O_{3}(SiO_{4})_{3}]_{TB} + Cs^{+}_{p} \leftrightarrow NaKCs[Ti_{4}(OH)O_{3}(SiO_{4})_{3}]_{TB} + Na^{+}_{p} \\ &NaKCs[Ti_{4}(OH)O_{3}(SiO_{4})_{3}]_{TB} + Cs^{+}_{p} \leftrightarrow KCs_{2}[Ti_{4}(OH)O_{3}(SiO_{4})_{3}]_{TB} + Na^{+}_{p} \\ &KCs_{2}[Ti_{4}(OH)O_{3}(SiO_{4})_{3}]_{TB} + 0.5Cs^{+}_{p} \leftrightarrow K_{0.5}Cs_{2.5}[Ti_{4}(OH)O_{3}(SiO_{4})_{3}]_{TB} + 0.5K^{+}_{p} \\ &K_{0.5}Cs_{2.5}[Ti_{4}(OH)O_{3}(SiO_{4})_{3}]_{TB} + (n-1)H^{+}_{p} \leftrightarrow Cs_{2.5}[Ti_{4}(OH)_{1.5}O_{2.5}(SiO_{4})_{3}]_{TB} + 0.5K^{+}_{p} + (n-2)H^{+}_{p} \end{split}$$

Прослеживающаяся стадийность обмена щелочных катионов, содержащихся в SIV, на цезий связана с более сильным электростатическим взаимодействием катионов калия с титаносиликатным каркасом, чем катионов натрия, а также с последовательным уменьшением энергии гидратации в ряду $Na^+ - 423$, $K^+ - 339$, $Cs^+ - 280$ кДж/моль. Учитывая тот факт, что движущей силой катионного обмена является разница энергий электростатического взаимодействия и гидратации, имеем экспериментально наблюдаемый ряд селективности SIV: $Cs^+ > K^+ > Na^+$.

В таблице 6.4 и на рисунке 6.3 представлены результаты исследования зависимости СОЕ SIV-C в отношении Cs от pH среды (исходная концентрация ионов Cs $^+$ в растворе составляла 1.63 г/л или 0.24 мг-экв/0.02 л).

Таблица 6.4 – Изменение состава SIV и взаимодействующего с ним Cs-содержащего раствора в зависимости от pH последнего

рНисх	Содержание катионов в SIV-С до сорбции, мг-экв/0.05 г Содержание катионов в растворе после сорбции, мг-экв/0.02 л		катионов в SIV- <i>C</i> до сорбции,		рН _{равн}	SIV-0	жание кат С после со мг-экв/0.0	рбции,
	Na ⁺	\mathbf{K}^{+}	Na ⁺	K ⁺		Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
1.2	0.17	0.07	0.17	0.07	1.5	0.00	0.00	0.04
2.0	0.17	0.07	0.14	0.06	5.0	0.03	0.01	0.06
4.0	0.17	0.07	0.10	0.03	5.0	0.07	0.03	0.12
6.3	0.17	0.07	0.12	0.04	7.5	0.05	0.03	0.12
8.5	0.16	0.07	0.11	0.04	8.5	0.05	0.03	0.11
11.4	0.17	0.07	0.04	0.05	-	0.12	0.02	0.12

Видно, что SIV-C эффективно сорбирует катионы цезия в области 4.0 < pH < 11.5. При значении pH<1 COE SIV-C в отношении Cs⁺ составляет менее 0.75 мг-экв/г (100 мг/г), что в сравнении с альтернативными сорбентами является высоким показателем [85,88].

При рН ≈ 1.2 доминирует процесс протонирования, ионы Na⁺ и K⁺, содержащиеся в SIV-C полностью обмениваются на протоны и катионы Cs⁺ (0.75 мг-экв/г), а концентрация ионов Na⁺ и K⁺ в фильтратах после сорбции достигает своего максимума (0.19 и 0.14 г/л соответственно). При увеличении рН раствора до 4 происходит постепенное уменьшение содержания катионов Na⁺ и K⁺ в растворе (их обмен на протоны замедляется) и увеличение содержания Cs⁺ в SIV-C (обмен натрия и калия на цезий начинает доминировать над протонированием), так что при рН=4 содержание ионов Cs⁺ составляет 2.4 мг-экв/г. При рН = 5.82 по-прежнему преобладает катионный обмен натрия и калия на цезий и в растворе после сорбции наблюдается незначительное повышение содержания десорбированных ионов Na⁺ и K⁺.

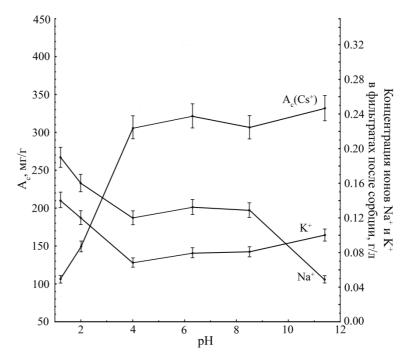


Рисунок 6.3 – Зависимость COE SIV-C по цезию и концентрации десорбированных ионов Na^+ и K^+ в фильтратах от pH среды ($T: \mathcal{K} = 1:400$)

При дальнейшем увеличении pH происходит незначительное (до 2.2 мг-экв/г) снижение содержания ионов Cs^+ в составе SIV-C, вследствие блокирования процесса протонирования и стабилизации катионов Na^+ и K^+ в структуре. При pH = 11.4 в исходном растворе, соответствующем концентрации натрия равной 0.01 моль/л, ионы Cs^+ , содержащиеся в растворе, обмениваются в большей степени с ионами K^+ , содержащимися в SIV-C, чем с катионами Na^+ . Стоит отметить, что максимальное значение COE для ионов Cs^+ , равное

3.13 мг-экв/г, достигается только в слабокислой среде (pH = 5.82) при отстутствии каких-либо конкурирующих катионов.

Согласно приведенным в разделе 1.3 данным, технологические растворы ЖРО содержат макропримеси натрия и кальция, которые могут конкурировать за сорбционные центры с радионуклидами Cs^+ и Sr^{2+} . Полученные данные по сорбции ионов Cs^+ из модельных растворов $NaNO_3$ различной концентрации в нейтральной среде (рисунок 6.4) говорят о постепенном снижении сорбционной способности SIV с повышением концентрации конкурирующих катионов. Для пары катионов Cs^+ - Na^+ значение K_d по цезию составляет $2.3\cdot 10^3$ мл/г при содержании макропримеси 0.5 моль/л (рисунок 6.4a). Дальнейшее повышение солевого фона ведет к снижению сорбционной способности SIV-C по отношению к Cs^+ , и при концентрации макрокомпонента 3 моль/л величина K_d составляет 602 мл/г.

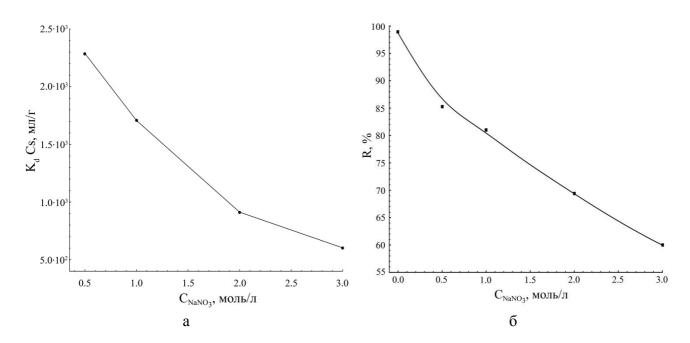


Рисунок 6.4 — Зависимость K_d (a) и степени сорбции (б) катионов цезия в системе Cs^+ - Na^+ от концентрации макрокомпонентов в растворе (время сорбции — 1 час)

При отсутствии солевого фона сорбируется 99% ионов Cs⁺ (рисунки 6.4б), первоначально находившихся в растворе, K_d по цезию составляет $3.8 \cdot 10^4$ мл/г. При солесодержании 3 моль/л ионы Na⁺ оказывают конкуренцию ионам Cs⁺, и степень сорбции уменьшается до 60% (см. рисунок 6.4б). При контакте SIV-C с раствором NaNO₃ концентрацией 0.3 моль/л, содержащим 10^{-3} моль/л Cs⁺, в течение 24 и 72 часов значение K_d остается равным таковому при контакте в течение часа, и составляет $\sim 2 \cdot 10^3$ мл/г. Полученные результаты позволяют прогнозировать перспективы использования SIV в системах очистки среднесолевых технологических растворов ЖРО.

Согласно закону действующих масс обмен ионов натрия и калия на цезий в концентрированных растворах электролитов выражается уравнением [65,164]:

$$\lg K_{\rm d} = B - n \lg C, \tag{6.1}$$

где C — равновесная концентрация электролита, B — константа, включающая максимальную обменную емкость SIV и константу обмена; n — тангенс угла наклона прямой, численно равный отношению зарядов обменивающегося иона и иона макрокомпонента.

В случае идеального обмена коэффициент распределения при изменении концентрации электролита должен выражаться прямой линией с наколоном $n\approx 1$ при обмене Na^+-Cs^+ [65,164]. Анализ логарифмических зависимостей lgK_d-lgC позволил рассчитать константу B и коэффициент n, равные соответственно 3.24 и 0.931 ($r^2=0.9425$). Можно сделать вывод, что обмен ионов Cs^+ в диапазоне концентраций электролита 0.5-3.0 М носит близкий к идеальному характер. По значению параметра B можно рассчить константу обмена ($K_{oбм}$):

$$\lg K_{\text{обм}} = B - \lg Q, \tag{6.2}$$

где Q – полная обменная ёмкость сорбента, в случае SIV-C равная 4.79 мг-экв/г (см. выше).

Для рассматриваемого сорбента величина $K_{\text{обм}}$ составляет 377.3.

В работе [33] показано, что частичная замена титана на ниобий в ТСФТ приводит к повышению его сорбционной способности в высокосолевой щелочной среде. С учетом полученных данных при исследовании влияния рН на сорбцию цезия на SIV-C нами была поставлена серия экспериментов по сорбции ионов Cs⁺ из модельных щелочных растворов с концентрацией натрия выше 0.01 моль/л на SIV-C и SIV:Nb-K (рисунок 6.5). Полученные в ходе данного исследования результаты говорят о том, что содержание натрия выше 0.01 моль/л в щелочной среде постепенно снижает сорбционную способность всех использованных титаносиликатов в отношении Cs⁺. Так, значение K_d при концентрации 0.01 моль/л NaOH составляет 9.7·10³ мл/г для SIV-C, при концентрации 0.1 моль/л NaOH — 6.1·10² мл/г, однако уже при 0.5 моль/л NaOH показатель K_d составляет 195 мл/г для SIV-C и в пределах 220-240 мл/г для Nb-модификаций SIV-K (рисунок 6.5а). Повышение концентрации натрия в щелочной среде ведет к дальнейшему снижению сорбционной способности SIV-C и Nb-модификацией SIV-K по отношению к Cs⁺ и при концентрации NaOH 1 моль/л величина K_d составляет 155 мл/г для SIV-C и ~160-180 мл/г для Nb-модификацией SIV-K.

При отсутствии NaOH, SIV-C с K_d по Cs^+ 2.1·10⁴ мл/г и SIV:Nb-K (Ti:Nb = 0.80:0.20) с K_d по цезию $7.1\cdot10^3$ мл/г, сорбируют более 90% изначально находившегося в растворе цезия (рисунок 6.5a,б), причем во втором случае SIV:Nb-K является эффективным сорбентом в смеси с новым ниобо-титаносиликатом калия — ещё одним перспективным сорбентом цезия. Для прочих модификаций SIV:Nb-K степень извлечения Cs^+ из нейтрального раствора существенно ниже (см. рисунок 6.5a,б).

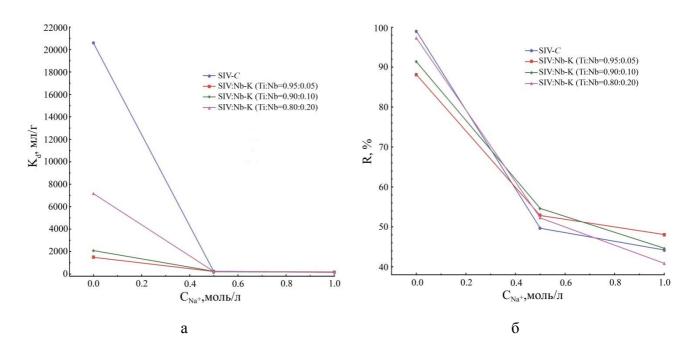


Рисунок 6.5 — Зависимость $K_{\rm d}$ и степени сорбции катионов цезия от концентрации ${\rm Na^+}$ в щелочной среде для SIV-C и его K-Nb-модификаций

 $(C_{Cs}^{+} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, T:Ж = 1:200)$

Повышение концентрации NaOH до 1 моль/л приводит к резкому уменьшению степени сорбции цезия для всех изученных титаносиликатов, включая SIV (см. рисунок 6.5б).

Эксперименты по определению устойчивости SIV:Nb-K показали, что они более устойчивы в сильнощелочных средах, чем SIV-C. Так, выщелачивание катионов Ti^{4+} и Nb^{5+} из SIV-C и SIV:Nb-K (Ti:Nb=0.95:0.05) при контакте с раствором NaOH с концентрацией 3 моль/л в течение 7 дней не происходит, однако степень выщелачивания Si^{4+} из SIV-C при концентрации NaOH 3 моль/л составляет 29.3%, а для SIV:Nb-K – 10.4%. Это означает, что сорбция (особенно в течение долгого времени в динамическом режиме) ионов Cs^{+} из сильнощелочных растворов с концентрацией NaOH 3 моль/л и более на SIV:Nb-K будет более эффективна, чем на SIV. Представляет интерес дополнительное изучение выявленной повышенной устойчивости SIV и особенно SIV:Nb во времени в сильнощелочных растворах.

Ещё большая разница в устойчивости рассматриваемых сорбентов зафиксирована в кислых средах. В $0.5~\rm M$ растворе $\rm HNO_3~\rm SIV$ - $\it C$ теряет значительную часть титана (25.5%) при сохранении кремния, а в $3~\rm M$ растворе $\rm HNO_3~\rm OH$ полностью разрушается (степень выщелачивания $\rm Ti^{4+}$ из $\rm SIV$ - $\it C$ составляет 88.0%) с образованием кремнезёма (одна линия на дебаегремме для $\rm d$ = $4.23~\rm Å$). В отличие от $\rm SIV$ - $\it C$, его $\rm K$ - $\rm Nb$ модификация устойчива в кислых средах и медленно разлагается даже в концентрированной фтороводородной кислоте.

Таким образом, частичная замена титана на ниобий в структуре SIV-К приводит к незначительному снижению его сорбционных свойств в нейтральной среде, однако

существенно увеличивает устойчивость в кислых и сильнощелочных средах, – и это позволяет прогнозировать использование SIV:Nb-K преимущественно в системах очистки нестандартных технологических растворов ЖРО.

С учётом приведённых выше данных, полученных в ходе ионобменных экспериментов с нерадиоактивными растворами CsCl, были осуществлены опыты по сорбции 137 Cs на SIV из модельных растворов, имитирующих ЖРО реакторов ВВЭР- и РБМК-типов (Приложения 2 и 3). Эксперименты проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:200-1:400 и времени контакта 48 часов. В качестве жидкой фазы использовали модельные растворы нитрата натрия с концентрацией 0.1 и 1.0 моль/л, рН=6.0, а также модельные растворы, имитирующие кубовые остатки АЭС с реактором типа ВВЭР (NaNO₃ = 146; KNO₃ = 14.1; $H_3BO_3 = 100 \text{ г/л}$; pH=12.0) и РБМК (NaNO₃ = 298; $KNO_3 = 14.1$; NaOH = 4.0 г/л, pH=13.0). Перед началом экспериментов в исходные растворы вносили индикаторные количества радионуклида 137 Cs в количестве $\approx 10^5$ Бк/л.

Удельную активность радионуклидов 137 Cs в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», г. Москва), после чего рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d):

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, \qquad (6.3)$$

где A_0 , A_p — соответственно исходная и равновесная удельная активность радионуклидов, Бк/л; V_p — объем жидкой фазы, мл; m_c — масса сорбента, г.

Для получения сравнительных характеристик SIV в аналогичных условиях проводили сорбцию ¹³⁷Cs на сорбентах ФНС-10 (ферроцианид никеля-калия, нанесённый на силикагель, ТУ 2641-003-51255813-2007); термоксид-35 (сферогранулированный сорбент на основе ферроцианида никеля и гидроксида циркония, ТУ 6200-305-12342266-98); природный клиноптилолит фракции 0.25-1.0 мм, (месторождение «Сокирница», Украина, ТУ У14.5-00292540.001-2001), а также ТіЅі-БС (полукристаллический силикотитанат натрия, синтезированный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев), SL3 (слоистый титаносиликат, синтезированный в Центре наноматериаловедения Кольского научного центра РАН (ЦНМ КНЦ РАН), г. Апатиты) и LHT-9 (слоистый титанат гидразиния, синтезированный в СПбГУ, г. Санкт-Петербург).

Результаты проведённых экспериментов (таблица 6.5) подтверждают сделанное нами заключение, что SIV обладает сорбционно-селективными характеристиками по отношению к 137 Cs и может быть использован в качестве эффективного сорбента для извлечения радионуклидов цезия из среднесолевых растворов ЖРО.

Таблица 6.5 – Коэффициенты распределения $K_{\rm d}$ ¹³⁷Cs на различных сорбентах для модельных растворов ЖРО и кубовых остатков АЭС

	$K_{\rm d}$ ¹³⁷ Cs, мл/г в растворе:					
Наименование образца	0.1M NaNO ₃ 1.0M NaNO ₃		Кубовый остаток РБМК	Кубовый остаток ВВЭР		
SIV	4.1×10^4	1.9×10 ⁴	1.7×10^3	120		
SL3		3.9×10^4	2.3×10 ⁴	-		
LHT-9		502	-	<1		
TiSi-БС	1.7×10^5	6.2×10 ⁴	-	620		
ФНС-10	8.4×10^4	7.3×10 ⁴	30	550		
Термоксид-35	1.2×10 ⁵	8.1×10^4	8.2×10 ³	1.9×10^3		
Клиноптилолит	2.1×10^3	113				

Сопоставление селективности SIV в отношении радионуклидов цезия с испытуемыми 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).

График зависимости $K_{\rm d}$ ¹³⁷Cs на SIV от pH равновесной жидкой фазы при постоянной концентрации ионов натрия в растворе, равной 0.5 моль/л, приведён на рисунке 6.6.

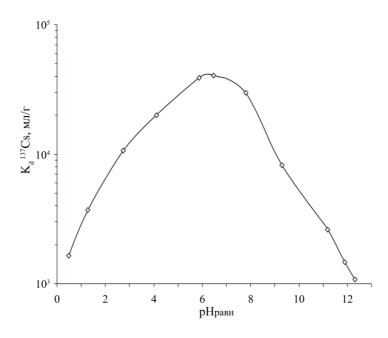


Рисунок 6.6 – Зависимость коэффициента распределения $K_{\rm d}$ ¹³⁷Cs на SIV от pH равновесной жидкой фазы [165]

Варьирование рН проводили путем добавления в раствор нитрата натрия разбавленных растворов HNO_3 или NaOH. Эта зависимость имеет параболический вид, заметно отличающийся от полученной нами для растворов CsCl-NaOH и CsCl-HCl (см. рисунок 6.3) в области высоких значений рН из-за блокирования сорбции цезия ионами натрия в данном эксперименте, что согласуется с данными, полученными в ходе исследования влияния катионов натрия в растворе на извлечение цезия (рисунок 6.4a). Максимальная сорбция 137 Cs на SIV в обоих случаях наблюдается при рН = 5-7, что необходимо учитывать при использовании SIV для очистки реальных ЖРО.

6.2 Сорбция ионов стронция

Результаты экспериментов по сорбции катионов стронция на SIV-C из растворов SrCl₂ различной концентрации приведены в таблице 6.6, а построенная по ним изотерма сорбции Sr²⁺, отражающая максимально достигаемую обменную емкость SIV по стронцию, на рисунке 6.7а. Соотношение сорбента и жидкой фазы – $T: \mathcal{K}=1:400$.

Таблица 6.6 — Сорбция ионов Sr^{2+} на SIV -C

№	Исходная концентрация Sr^{2+} в растворе, $M\Gamma/\Pi$	рНисх	Равновесная концентрация Sr^{2+} в жидкой фаза, мг/л	рН _{равн}	СОЕ,	Концентраци в раствор сорбции Na ⁺	е после	R, %
1	20.83	5.89	0.002	10.00	8.5	40.7	5.13	100.0
2	45.21	6.00	0.0596	9.96	18.4	43.6	5.95	99.9
3	89.63	6.92	0.121	9.70	35.9	55.6	8.45	99.9
4	190.7	5.16	0.958	8.76	76.1	109.8	21.5	99.5
5	389.4	5.59	42.72	7.54	136.8	157.9	41.3	89.0
6	708	5.71	369	7.50	135.6	157.1	53.0	47.9
7	1735	-	1389	-	137.6	158.7	54.9	19.9

Примечание. Стронций не выпадает в осадок в виде $Sr(OH)_2$ до pH = 11.2

Согласно полученным данным максимальная СОЕ SIV-C по $Sr^{2+} \sim 3.14$ мг-экв/г (137.6 мг/г), что составляет 65% от его теоретической обменной ёмкости. В рассматриваемой системе также происходит обмен ионов Na^+ и K^+ , содержащихся в SIV-C, на ионы Sr^{2+} , о чем

свидетельствует зависимость концентрации ионов Na^+ и K^+ в фильтратах после сорбции от исходной концентрации ионов Sr^{2+} в растворе (рисунок 6.7б).

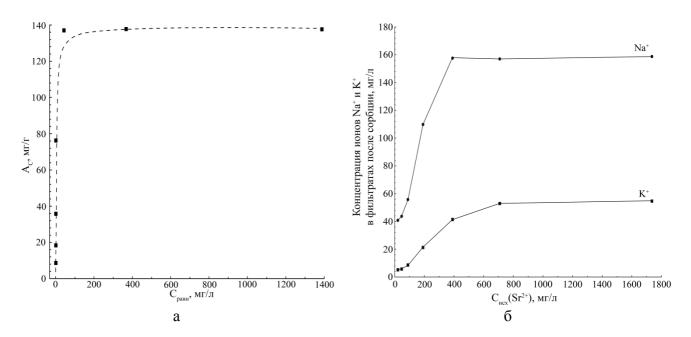


Рисунок 6.7 – Изотерма сорбции ионов Sr^{2+} на SIV-C (а) и зависимость концентраций ионов Na^+ и K^+ в фильтратах после 1-часовой сорбции от исходной концентрации ионов Sr^{2+} (б)

Именно, при увеличении концентрации ионов Sr^{2+} в исходном растворе возрастает концентрация ионов Na^+ и K^+ в фильтратах после сорбции, а начиная с $C_{ucx}(Sr^{2+}) \approx 708$ мг/л, концентрация ионов Na^+ и K^+ в фильтратах остается постоянной. Как видно из представленных результатов (таблица 6.6) SIV обеспечивает практически полную очистку от ионов Sr^{2+} ($R \sim 99\%$) в растворах с исходной концентрацией до 190.7 мг/л.

Масс-спектрометрический анализ раствора, полученного разложением навески образовавшегося SIV-Sr (при исходных концентрациях ионов $Sr^{2+} \ge 708$ мг/л) показал, что содержание стронция в образце достигает 14 мас.%, без сколько-нибудь существенного изменения морфологии частиц SIV (EDS-микроанализ состава отдельных участков) (рисунок 6.8).

Изучение кинетики сорбции стронция из раствора с исходной концентрацией ионов Sr^+ 0.16 г/л (Т:Ж=1:800) на SIV-C (рисунок 6.9а) показало, что содержание ионов Sr^{2+} через 30 с достигает 2.57 мг-экв/г и далее остаётся практически постоянным. Обмен ионов Sr^{2+} происходит, в основном, за счет ионов Na^+ (таблица 6.7), что приводит к изменению pH раствора с 5.95 до 8.90.

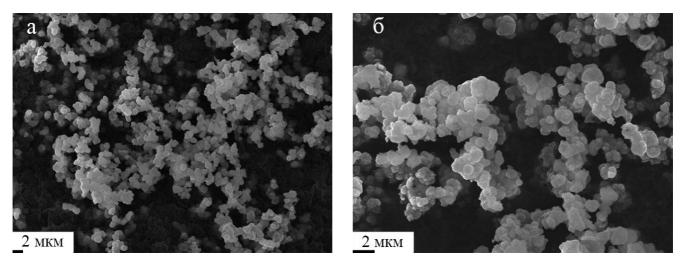


Рисунок 6.8 - SE-изображения частиц SIV-C (a) и SIV-Sr (б)

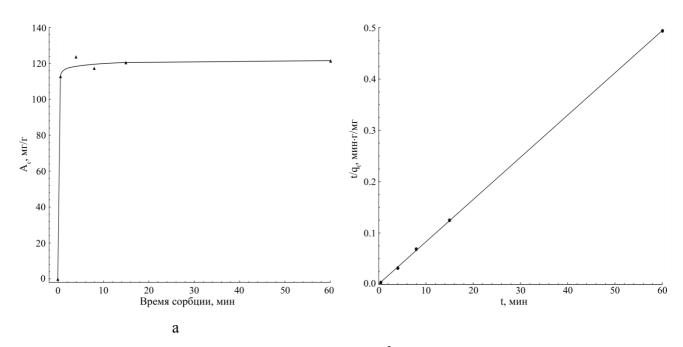


Рисунок 6.9 — Зависимость содержания ионов Sr^{2+} в SIV-C от времени сорбции (a) и кинетическая модель псевдо-второго порядка сорбции ионов Sr^{2+} на SIV-C (б) при исходной концентрации ионов Sr^{2+} в растворе 0.16 г/л

Как и в случае с цезием (см. рисунок 6.2), процесс обмена щелочных катионов на Sr^{2+} на SIV с высокой достоверностью ($r^2 = 0.9996$) описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка (рисунок 6.9б) с константой скорости реакции k_2 равной 0.34445 г/мг·мин. Общая модель сорбции ионов Sr^{2+} на SIV-C соответствует модели, представленной на с. 96.

Таблица 6.7 – Изменение состава исходного SIV-Sr в ходе обменной реакции

Время контакта, мин	Кристаллохимическая формула			
0	$(Na_{2.59}K_{1.06})_{\sum 3.65}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.64}(OH)_{0.36}\cdot 7.08H_2O$			
0.5	$(Sr_{1.01}Na_{0.83}K_{0.78})_{\sum 2.62}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.64}(OH)_{0.36}\cdot nH_2O$			
4	$(Sr_{1.10}Na_{0.80}K_{0.76})_{\sum 2.66}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.64}(OH)_{0.36}\cdot nH_2O$			
8	$(Sr_{1.05}K_{0.79}Na_{0.70})_{\sum 2.54}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.64}(OH)_{0.36}\cdot nH_2O$			
30	$(Sr_{1.07}K_{0.73}Na_{0.48})_{\sum 2.28}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.64}(OH)_{0.36}\cdot nH_2O$			
60	$(Sr_{1.08}K_{0.63}Na_{0.46})_{\sum 2.17}Ti_{4.02}Si_{2.98}O_{15.64}(OH)_{0.36}\cdot nH_2O$			

На рисунке 6.10 представлена зависимость COE SIV-C от pH раствора с исходной концентрацией ионов Sr^{2+} 0.7 г/л, которая показывает, что SIV-C эффективно сорбирует катионы стронция в интервале pH от 4.0 до 8.5.

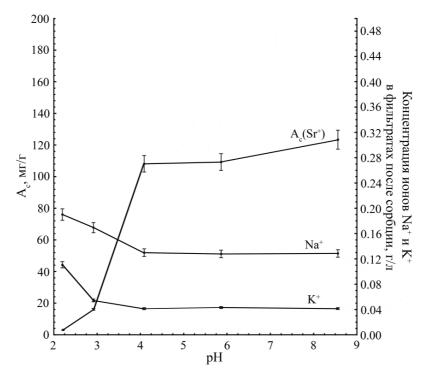


Рисунок 6.10 – Зависимость СОЕ SIV-C по Sr^{2+} и концентрации ионов Na^+ и K^+ в фильтратах от pH среды ($T: \mathcal{K} = 1:400$)

При рH < 2.3, ионы Na⁺ и K⁺, содержащиеся в SIV-C не обмениваются на ионы Sr²⁺ вследствие подавления обмена процессом протонирования. Более детальный анализ представленных на рисунке 6.10 графиков показывает, что при рH≈2.3 ионы Na⁺ и K⁺, изначально содержащиеся в SIV-C, практически полностью переходят в раствор, достигая

максимальной концентрации 0.19~г/л для Na (100% от возможного) и 0.11~г/л (78% от возможного значения 0.14~г/л) вследствие протонирования.

При увеличении значения рН до 4 начинается обмен катионов калия и натрия на катионы стронция, так что при рН=4.15 содержание Sr^{2+} составляет 2.47 мг-экв/г. При рН > 5 наблюдается дальнейшее уменьшение содержания ионов Na^+ и K^+ в составе раствора, связанное с эффективностью извлечения ионов Sr^{2+} в данной области рН. При исходном значении рН равном 11.2 происходит значительное – до 4.22 мг-экв/г – увеличение содержания ионов Sr^{2+} в SIV-C, превышающее максимальную обменную ёмкость SIV по стронцию на 35% вследствие поверхностной сорбции стронция на SIV-C в виде $Sr(OH)_2$ и рентгеноаморфных титаносиликатов стронция (рисунок 6.11, таблица 6.8), протекающей одновременно с катионным обменом.

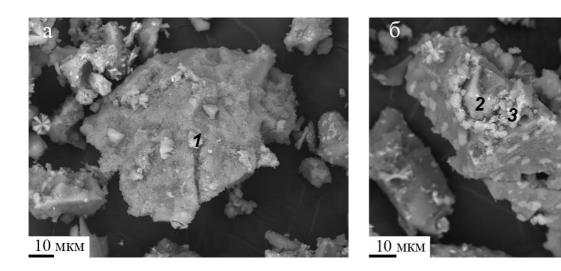


Рисунок 6.11 — SE-изображения частиц Sr-содержащего SIV-C, образовавшихся в растворе с pH = 11.2, на которые нарастают рентгеноаморфные фазы состава SrNaKSi₃Ti₆O₂₀ (1 и 2) и Sr₉NaKSi₃Ti₆O₂₈ (3) (см. таблицу 6.8)

Таблица 6.8 – Результаты EDS-микроанализа рентгеноаморфных титаносиликатов Sr^{2+} , нарастающих на частицы Sr-содержащего SIV-C в растворе с pH = 11.2

Оксид	1	2	3
SiO ₂	23.18	20.42	11.32
TiO ₂	57.46	56.96	29.48
Na ₂ O	4.03	2.67	2.05
K ₂ O	5.13	4.98	2.91
SrO	10.20	14.98	54.23
Σ	100.00	100.00	100.00

Примечание. Номера фаз соответствуют таковым на рисунке 6.11

Отсюда следует, что для извлечения Sr^{2+} из щелочных растворов с помощью SIV-C, необходим контроль pH равновесного раствора, значение которого не должно превышать 11.2. При этом максимальное значение COE для ионов Sr^{2+} , равное 3.14 мг-экв/г, достигается только в слабокислой среде (pH = 5.71) в отсутствие конкурирующих катионов.

Полученные данные по сорбции ионов Sr^{2+} из нейтральных растворов $CaCl_2$ различной концентрации на SIV (рисунок 6.12) говорят о том, что присутствие конкурирующих ионов заметно снижает сорбционную способность данного сорбента в отношении Sr^{2+} .

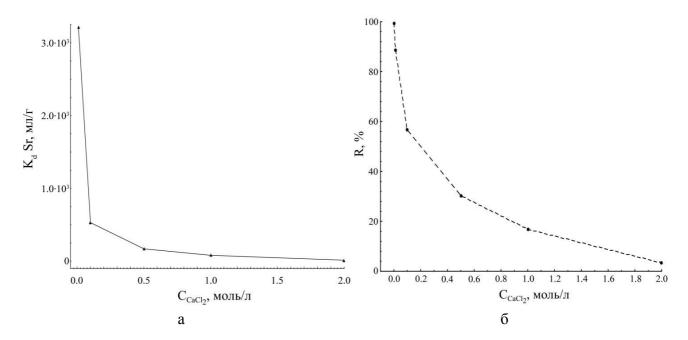


Рисунок 6.12 — Зависимость коэффициента распределения K_d (a) и степени сорбции ионов стронция (б) в системе Sr^{2+} - Ca^{2+} от концентрации макрокомпонентов в растворе (время сорбции — 1 час)

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 (рисунок 6.12а). Дальнейшее повышение солевого фона ведет к достаточно резкому снижению сорбционной способности SIV по отношению к Sr^{2+} , так что при концентрации ионов Ca^{2+} 0.1 моль/л величина K_d составляет 530 мл/г.

В отсутствие солевого фона SIV сорбирует 99.5% (рисунок 6.12б) первоначально находившегося стронция, так что показатель $K_{\rm d}$ Sr составляет $7.6\cdot10^4$ мл/г. Степень сорбции ионов Sr²⁺ снижается с увеличение концентрации ионов Ca²⁺ и уже при солесодержании 0.1 моль/л составляет 57%.

Анализ логарифмических зависимостей $\lg K_d - \lg C$ позволил рассчитать константу B и коэффициент n в уравнении (6.1), составляющие соответственно 4.1969 и 0.7521 ($r^2 = 0.969$).

Величина $K_{\text{обм}}$ составила 43.5. Полученные данные подтверждают преимущественную сорбцию ионов Cs^+ в присутствии натрия ($K_{\text{обм}} = 377.3$) (раздел 6.1).

Полученные результаты позволяют прогнозировать использование SIV в системах очистки малосолевых технологических растворов ЖРО.

Проверка сорбционных свойств SIV в отношении 90 Sr выполнена в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз (Т:Ж) = 1:200 и времени контакта фаз 48 часов (Приложение 2 и 3).

В качестве жидкой фазы использовали раствор $CaCl_2$ с концентрацией 0.01 моль/л и pH=6.0, а также модельный раствор, имитирующий морскую воду ($Na^+=10.29$; $K^+=0.38$; $Mg^{2+}=1.23$; $Ca^{2+}=0.39$; $Sr^{2+}=0.0074$; $Cl^-=18.51$; $SO_4^{2-}=2.59$; $HCO^{3-}=0.123$; $Br^-=0.064$; $H_3BO_3=0.024$ г/л, pH=7.5) (Приложение 3). Перед началом экспериментов в раствор вносили индикаторные количества радионуклида 90 Sr в количестве около 10^5 Бк/л. Удельную активность радионуклидов 90 Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М. По результатам анализов рассчитывали значения K_d 90 Sr по формуле 6.1 и COE по кальцию:

$$COE = (C_0 - C_p) \cdot V_p / m_c,$$
 (6.4)

где C_0 и C_p – исходная и равновесная концентрация ионов Ca^{2+} в растворе, г-экв/л; V_p – объем жидкой фазы, мл; m_c – масса сорбента, г. Концентрацию ионов кальция в растворе определяли объемным комплексонометрическим методом.

В качестве объектов сравнения использовали стандартные сорбенты стронция: КУ-2×8 (сильнокислотный сульфокатионит); МДМ (сорбент на основе модифицированного диоксида марганца, ТУ 2641-001-51255813-2007); СРМ-Sг (экспериментальный сорбент на основе силиката бария, разработанный в Институте химии ДВО РАН); NаA (синтетический цеолит марки А, ТУ 2163-003-15285215-2006), природный клиноптилолит Шивертуйского месторождения, а также ТіSі-БС (полукристаллический силикотитанат натрия, синтезированный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев), SL3 (слоистый титаносиликат, синтезированный в Центре наноматериаловедения Кольского научного центра РАН (ЦНМ КНЦ РАН), г. Апатиты) и LНТ-9 (слоистый титанат гидразиния, синтезированный в СПбГУ, г. Санкт-Петербург).

Полученные значения K_d ⁹⁰Sr и COE по Ca²⁺ (таблица 6.9) подтвердили наличие у SIV хороших сорбционных показателей по отношению к радионуклидам ⁹⁰Sr в присутствии незначительного количества конкурирующих ионов Ca²⁺, превосходящих в совокупности свойства испытанных альтернативных сорбентов (Приложения 2 и 3).

Таблица 6.9 — Значения $K_{\rm d}$ ($^{90}{
m Sr}$) и статической обменной ёмкости по ${
m Ca}^{2+}$ на различных сорбентах

Conform	Раствор СаС12		Морская вода	
Сорбент	<i>K</i> _d (⁹⁰ Sr), мл/г	СОЕ, мг-экв/г	<i>K</i> _d (⁹⁰ Sr), мл/г	
SIV	8.6×10 ³	2.30	61±3	
SL3			29±2	
LHT-9			95±5	
КУ-2×8	216	3.60		
МДМ	1.4×10^3	1.20	590±30	
CPM-Sr			6400±330	
TiSi-БС	2.5×10 ⁴		520±20	
NaA	4.4×10 ³	3.30		
Клиноптилолит	310	0.68		

Полученные результаты также подтвердили сделанное нами заключение о том, что сорбция 90 Sr снижается при увеличении концентрации ионов Ca^{2+} в растворе (рисунок 6.13). Присутствие ионов Na^+ до концентрации 0.5 моль/л практически не влияет на сорбцию 90 Sr.

Результаты экспериментов (таблица 6.9) по сорбции 90 Sr из модельного раствора, имитирующего состав морской воды показали, что наиболее эффективным при сорбции стронция из морской воды является CPM-Sr, тогда как селективность SIV в отношении Sr^{2+} проявлена слабо вследствие высокой конкуренции между катионами Na^+ , K^+ и Sr^{2+} .

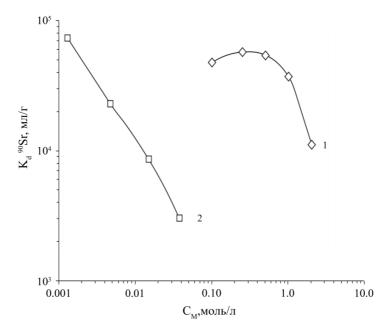


Рисунок 6.13 – Зависимость $K_{\rm d}$ $^{90}{\rm Sr}$ на SIV от равновесной концентрации ионов натрия (1) и кальция (2) [165]

6.3 Сорбция Ва²⁺, Со²⁺, Ni²⁺, Eu³⁺, Се³⁺ и других ионов

По аналогии с иванюкитом-Na, можно ожидать, что SIV обладает высокой сорбционной способностью не только по отношению к Cs^+ и Sr^{2^+} , но и к другим одно-, двух- и трёхвалентным катионам. Для проверки данного предположения были проведены соответствующие обменные эксперименты (рисунок 6.14), результаты которых суммированы в таблице 6.10. На основании полученных результатов ряд максимально достигаемой СОЕ для данных катионов можно представить как $Ba^{2+} > Cd^{2+} > Ce^{3+} > La^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Mg^{2+} > Eu^{3+}$. Таким образом, SIV может быть использован для очистки нерегламентных ЖРО, а также промышленных растворов и стоков – от тяжелых, цветных и редкоземельных металлов.



Рисунок 6.14 - SIV - C (a) и его обмененные формы: SIV-Co (б), SIV-Ni (в) и SIV-Ce (г)

Таблица 6.10 – Сорбционные свойства SIV-C

Извлекаемый катион	Исходная концентрация металла в растворе, г/л	*	
Mg^{2+}	0.46	10.9	20.1
Ca ²⁺	0.84	22.6	76.0
Co ²⁺	0.21	50.1	82.0
Ni ²⁺	0.43	44.8	75.7
Cu ²⁺	0.48	58.3	107.7
Zn^{2+}	0.71	39.4	112.0
Cd ²⁺	0.51	83.5	170.4
Ba ²⁺	0.71	83.1	236.0
La ³⁺	1.22	30.0	147.5
Ce ³⁺	0.92	43.0	158.2
Eu ³⁺	0.12	9.8	4.6

Представленные данные позволяют сформулировать *темпоровать претье защищаемое положение*: сорбция Cs⁺ и Sr²⁺ на SIV из растворов различного катионного состава происходит в широком диапазоне рН за 2-10 минут, что позволяет использовать данный сорбент в технологии селективного извлечения ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr 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 Н-, К-, Са-, Мд-, Ва-, Со-, Ni-, Сu-, Zn-, La-, Се-, Еu-содержащие модификации.

Глава 7. МИНЕРАЛОПОДОБНАЯ ТИТАНАТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОБМЕННЫХ ФОРМ SIV

7.1 Керамика на основе SIV, SIV-Cs, SIV-Sr и SIV-CsSr

Как было показано в предыдущих разделах, по мере обмена катионов Na⁺ и K⁺ на Cs⁺ или Sr^{2+} , кристаллическая структура SIV переходит в более стабильное состояние и это позволяет рассматривать SIV не только как сорбент, но и как матрицу для иммобилизации радионуклидов цезия и стронция. Однако наиболее выгодным по степени сокращения объёма РАО и самым безопасным вариантом иммобилизации радионуклидов является их локализация в составе минералоподобной титанатной керамики Synroc-типа (см. раздел 1.3.2). Для оценки возможности использования SIV в качестве прекурсора титанатной керамики проведено исследование процесса преобразования его Cs-, Sr-, и Cs-Sr-форм при нагревании до 1000°C методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического дифференциального анализа $(T\Gamma A)$, термогравиметрического $(\Pi T\Gamma)$ анализа терморентгенографии.

На рисунках 7.1-7.4 представлены результаты ДСК и ТГА исходного SIV-*C* и его обменных форм: SIV-Cs, SIV-Sr и SIV-CsSr. Из приведённых графиков видно, что SIV и его обменные формы при нагревании претерпевают множество изменений от потери цеолитной воды из каналов титаносиликатного каркаса до полного разрушения его кристаллической структуры и образования новых титанатов и титаносиликатов из её фрагментов.

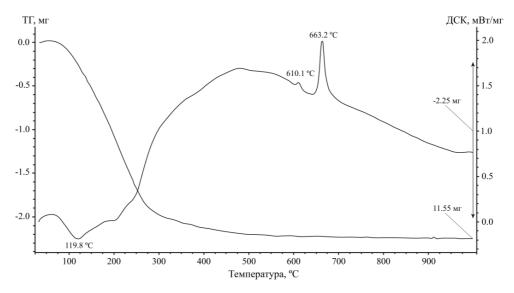


Рисунок 7.1 – Результаты ДСК и ТГ-анализа SIV-C

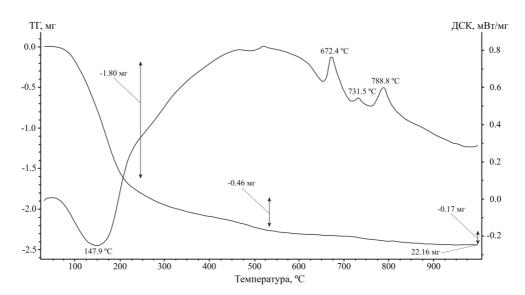


Рисунок 7.2 – Результаты ДСК и ТГ анализа SIV-Cs

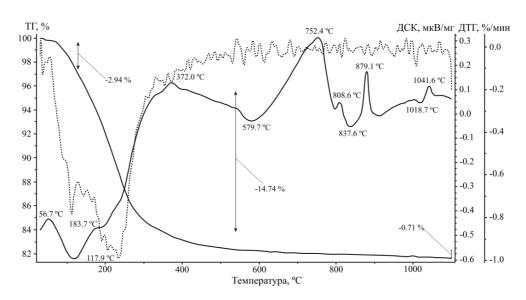


Рисунок 7.3 – Результаты ДСК, ДТГ и ТГ анализа SIV-Sr

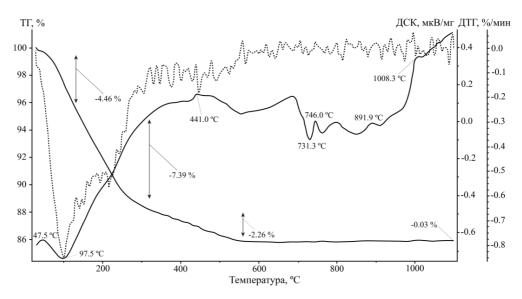


Рисунок 7.4 — Результаты ДСК, ДТГ и ТГ анализа SIV-CsSr

По данным терморентгенографии SIV-C (рисунок 7.5), его нагревание до 400°C приводит к разрушению кристаллической структуры с образованием рентгеноаморфной фазы. При 675°C из неё начинает кристаллизоваться Na-K титанат со структурой джеппеита, $K_2Ti_6O_{13}$, количество и кристалличность которого возрастают при дальнейшем нагревании. В работе [34] показано, что прокаливание K-TCФT также приводит к образованию джеппеита.

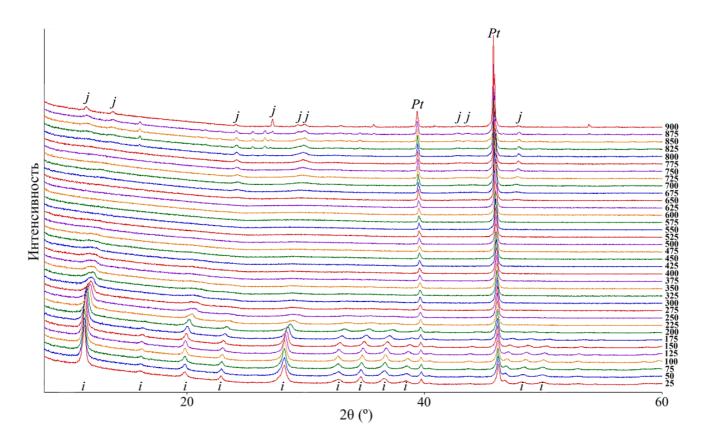


Рисунок 7.5 – Терморентгенограмма SIV-C в области 25-900°C (Pt – платина, j – джеппеит)

Терморентгенограмма SIV-Cs прокаленного до 1000°C значительно сложнее (рисунок 7.6). Её сопоставление с кривыми ДСК и ТГА (см. рисунок 7.2) а также данными EDS-микроанализа (таблица 7.1) позволило полностью описать процесс перехода рассматриваемого соединения в титанатную керамику (рисунок 7.7а), состоящую из реликтового пирохлора и новообразованных идиоморфных вкрапленников лейцита и рутила, °C:

- 20-250 плавная потеря цеолитной воды;
- 650 разрушение кристаллической структуры SIV-Cs;
- 690 − начало кристаллизации титаната CsTi₈O₁₆ со структурой голландита;
- 720 − начало кристаллизации титаната Cs₄Si₂Ti₃O₁₂ со структурой пирохлора;
- 750 начало кристаллизации титаносиликата Cs₂Si₄Ti₂O₁₃ со структурой лейцита;
- 780 завершение кристаллизации голландита;
- 810 завершение кристаллизации пирохлора;

- 810-960 замещение пирохлора и, особенно, голландита лейцитом;
- 870 исчезновение голландита;
- 900-960 замещение пирохлора рутилом.

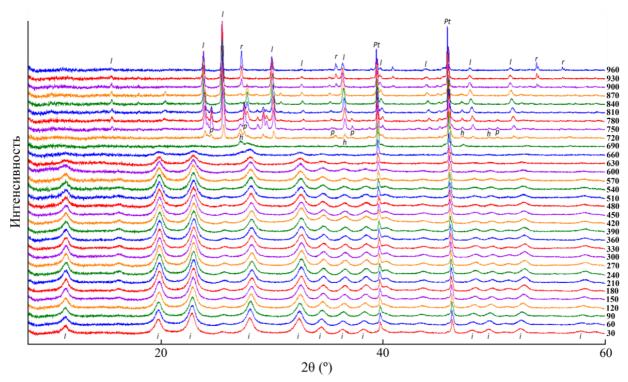


Рисунок 7.6 — Терморентгенограмма SIV-Cs в области 30-960°С (Рt — платина, h — голландит, l — лейцит, p — пирохлор, r — рутил)

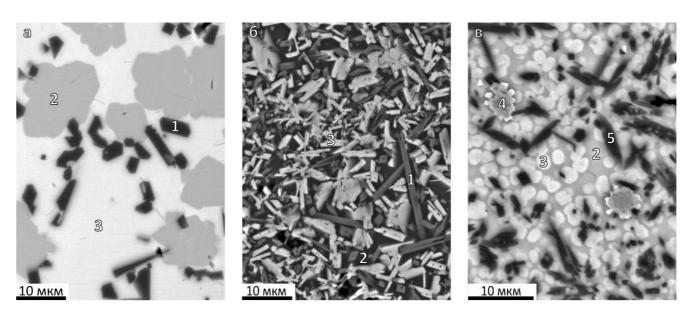


Рисунок 7.7 — Минералоподобные керамики, полученные прокаливанием SIV-Cs (a), SIV-Sr (б) и SIV-CsSr (в) при 1000° С в течение 6 часов. Изображения в обратно-рассеянных электронах. 1 — рутил; 2 — лейцитоподобная фаза (Cs, K, Sr)₁₋₂Si₄Ti₂O₁₃; 3 — пирохлороподобная фаза (Cs, Sr)₂₋₄Si₂Ti₃O₁₂; 4 — таусонит; 5 — голландитоподобная фаза CsTi₈O₁₆ [11]

Таблица 7.1 – Результаты энергодисперсионного микрозондового анализа фаз, слагающих керамику на основе Cs-, Sr- и Cs-Sr-обменных форм SIV (мас.%) [11]

	Рутил	«Голландит»	Таусонит	«Лейцит»	«Пирохлор»
Na ₂ O	_	0.09	0.33	0.12	0.30
Al ₂ O ₃	_	0.14	0.08	3.08	0.16
SiO ₂	0.29	7.77	9.02	27.44	16.87
K ₂ O	_	0.45	0.96	0.35	1.72
CaO	_	0.31	5.62	0.17	2.41
TiO ₂	97.64	75.91	42.59	27.22	36.17
FeO	_	0.19	0.12	0.38	0.18
SrO	_	1.43	26.51	0.46	18.11
Cs ₂ O	2.07	13.71	14.77	40.77	24.07
Σ	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	Кристаллохимические формулы, рассчитанные на основе О=2-16				
Cs	0.02	0.70	0.18	2.04	1.14
Sr	_	0.10	0.43	0.04	1.17
Ca	_	0.04	0.17	0.02	0.29
K	_	0.07	0.03	0.06	0.24
Na	_	0.02	0.02	0.02	0.07
Ti	0.99	6.79	0.89	2.40	3.02
Fe	_	0.02	0.25	0.03	0.02
Si	_	0.92	_	3.22	1.87
Al		0.02	_	0.42	0.02
O	2	16	3	13	12

На терморентгенограмме SIV-Sr (рисунок 7.8) и соответствующих графиках ДСК и ТГА (см. рисунок 7.3) зафиксировано значительно более быстрое разрушение кристаллической структуры стронциевой обменной фазы, чем это происходило в SIV-Cs. По сути, аморфизация SIV-Sr происходит с потерей цеолитной воды при 250° C, а характерные пики новообразованных рутила (TiO₂), кристобалита (β -SiO₂), ортосиликата стронция (β -Sr₂SiO₄) и титанатов со структурой лейцита (Sr₂TiSi₂O₈) и пирохлора (Sr₂Si₂Ti₃O₁₂) массово появляются при температуре порядка 800° C (см. рисунок 7.76 и таблицу 7.1).

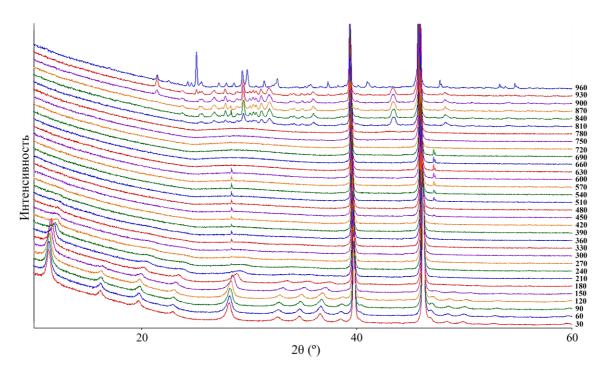


Рисунок 7.8 – Терморентгенограмма SIV-Sr в области 30-960°C

При температуре 960° С к ним присоединяется карбид стронция Sr_2Si . Кроме того, на терморентгенограмме в области температур от 250 до 700° С присутствуют рефлексы, которые можно соотнести с метастабильным голландитом, $Sr_{0.5}Ti_8O_{16}$.

При отжиге SIV-CsSr, полученного посредством сорбции катионов цезия и стронция из смешанного 1M раствора солей цезия, стронция, калия и кальция сформировалась минералоподобная титанатная керамика (см. рисунок 7.7в и таблица 7.1), состоящая из лейцитоподобного титаната (Cs, K, Sr)₁₋₂Si₄Ti₂O₁₃, пирохлороподобного титаната (Cs, Sr)₂₋₄Si₂Ti₃O₁₂, таусонита (Sr, Cs)TiO₃ и голландита CsTi₈O₁₆.

7.2 Переработка ЖРО ВВР ЯПЛ в титанатную керамику Synroc-типа

Полученные результаты инициировали совместные с ФГУП РосРАО научно-исследовательские работы по переработке реальных ЖРО ВВР одной из ЯПЛ Северного флота при помощи SIV [11,166,167]. Изученные регламентные ЖРО по своему радионуклидному составу являлись 137 Cs- 90 Sr содержащими отходами (удельная γ -активность по 137 Cs – $1.1\cdot10^6$ Бк/л, удельная β -активность по 90 Sr – $8.5\cdot10^4$ Бк/л), но их реальный ионный состав был не извесен в силу специфики функционирования реакторов ЯПЛ. Поэтому для проведения испытаний по очистке ЖРО была разработана универсальная методика, которая сводится к простому добавлению водной суспензии SIV к ЖРО, отстаиванию полученной смеси в течение 2-24 часов (до полного разделения на прозрачный раствор и осадок) и последующему спеканию предварительно высушенного радиоактивного осадка в муфельной печи при 900-100°C. Концентрация

SIV в суспензии адсорбента составляла 1 г воздушно-сухого порошка на 100 мл суспензии на основе дистиллированной воды.

Однако на первом этапе эксперимента предстояло определить, возможно ли производить очистку ЖРО при помощи суспензии SIV в маточном растворе, т.е. минуя стадии фильтрации, промывки и сушки SIV после синтеза, или следует использовать воздушно-сухой материал, приготовленный по представленной в главе 4 методике. При синтезе SIV образуется суспензия SIV в маточном растворе — сильнощелочной (рН=14) жидкости, обогащенной ионами Na, Si и, в меньшей степени, К. Предварительные эксперименты с модельными растворами солей Сs и Sr показали, что эту суспензию можно непосредственно использовать для сорбции, что позволяет избежать технологических потерь SIV в ходе его промывки и фильтрации. Для решения указанной задачи к 50 мл ЖРО добавляли равное по объёму количество суспензии SIV в маточном растворе или в дистиллированной воде. В обоих случаях концентрация иванюкита составляла 1 г в 100 мл суспензии.

Было установлено, что суспензия SIV в маточном растворе при взаимодействии с ЖРО образует хлопьевидный осадок, быстро (за 10 мин) опускающийся на дно стакана (рисунок 7.9а). Суспензия SIV в дистиллированной воде при взаимодействии с ЖРО даёт мутный раствор с равномерно распределенными по всему объему мельчайшими частицами SIV-CsSr (рисунок 7.9б), процесс осаждения которых проходит чуть медленнее, чем в предыдущем случае. В обоих случаях после разделения ЖРО на слабоактивный прозрачный раствор и высокоактивных осадок SIV-CsSr и декантации прозрачного раствора, последний перед проведением радиометрических измерений был профильтрован для удаления наночастиц SIV-CsSr.





Рисунок 7.9 – Взаимодействие ЖРО с суспензиями SIV в маточном растворе (a) и дистиллированной воде (б)

Результаты измерения гамма-активности продуктов взаимодействия обеих суспензий с ЖРО (таблица 7.2) показали, что суспензия SIV в дистиллированной воде является более эффективным сорбентом, чем суспензия SIV в маточном растворе, и что использованный объем обеих суспензий не достаточен для полной очистки соответствующего объёма ЖРО от радионуклидов.

Таблица 7.2 – Результаты лабораторных экспериментов по очистке 40 мл проб ЖРО реакторов ВВЭР-типа от радионуклидов при помощи водных суспензий SIV

Постине	Активность, Бк/л		Суммарная бета
Продукт	¹³⁷ Cs,	⁹⁰ Sr	активность, Бк
40 мл ЖРО-II	1.1×10 ⁶	8.5×10 ⁴	1.2×10 ⁶
Суспензия SIV в маточном растворе			
40 мл прозрачного нефильтрованного раствора	1.8×10 ⁵		2.4×10 ⁵
40 мл прозрачного фильтрованного раствора	1.5×10^5		1.6×10 ⁵
Осадок, выпаренный на подложке	8.9×10 ⁷ Бк/кг		9.3×10 ⁷ Бк/кг
Суспензия SIV в дистиллированной воде			
40 мл прозрачного нефильтрованного раствора	7.1×10 ³		2.2×10 ⁴
40 мл прозрачного фильтрованного раствора	3.2×10^3		1.8×10 ⁴
Осадок, выпаренный на подложке	2.6×10 ⁷ Бк/кг		4.5×10 ⁷ Бк/кг

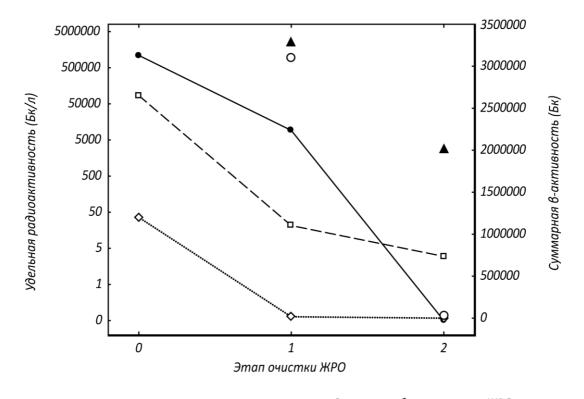
С учётом результатов этого эксперимента очистка 300 мл этих же ЖРО осуществлялась при помощи суспензии SIV в дистиллированной воде в 2 этапа. В ходе каждого из них к ЖРО добавлялось равное по объёму количество суспензии, а после выпадения осадка и декантации прозрачного очищенного раствора из него отбиралась аликвота объёмом 40 мл для проведения радиометрических измерений. На второй стадии декантированный прозрачный раствор перед измерениями был отфильтрован от остаточных частиц SIV. Результаты эксперимента представлены в таблице 7.3 и на рисунке 7.10. Остаточная гамма-активность по 137 Cs оказалась ниже предела обнаружения прибора (<5 Бк), остаточная бета-активность по 90 Sr – 3 Бк/л, что составляет 0 и 3.5×10^{-5} % от соответствующей исходной активности и в целом соответствует уровню неактивных отходов.

Полученные результаты позволили нам [11,166] сделать вывод о возможности эффективной очистки исследованных ЖРО ВВР ЯПЛ до категории неактивных отходов при соотношении суспензия/ЖРО = 1.5-2 или 10-20 г SIV на 1 л ЖРО. По этой же схеме было переработано ещё 1200 мл этих же ЖРО, а весь образовавшийся радиоактивный осадок

SIV-CsSr был помещён в корундовый тигель объёмом 55 мл и высушен с целью проведения экспериментов по дальнейшей иммобилизации радионуклидов, извлечённых из ЖРО, в составе титанатной керамики.

Таблица 7.3 – Результаты эксперимента по очистке среднеобъёмной пробы ЖРО реакторов ВВЭР-типа от радионуклидов при помощи суспензии SIV в дистиллированной воде

Продукт	¹³⁷ Сs, Бк/л	⁹⁰ Sr, Бк/л	Суммарная бета- активность, Бк	
300 мл ЖРО	1.1×10 ⁶	8.5×10 ⁴	1.2×10 ⁶	
Первая стадия				
40 мл нефильтрованного раствора	9.2×10^{3}	21.31	1.7×10^4	
Высушенный осадок	2.6×10 ⁶ Бк/кг		3.1×10 ⁶ Бк/кг	
Вторая стадия				
40 мл фильтрованного раствора	Ниже ПрО	3.0		
Высушенный осадок	2.8×10 ³ Бк/кг		3.9×10 ⁴ Бк/кг	



- **—** Удельная активность ЖРО по ¹³⁷Сs
- **–**□– Удельная активность ЖРО по ⁹⁰Sr
- ▲ Удельная активность сорбента по ¹³⁷Cs
- → Суммарная в-активность ЖРО
- О Суммарная в-активность сорбента

Рисунок 7.10 – Результаты экспериментов по двустадийной очистке среднеобъёмной пробы ЖРО реакторов ВВЭР-типа при помощи иванюкита

Для этого илистый осадок SIV-90Cs¹³⁷Sr, помещённый в керамический тигль объёмом 55 мл (рисунок 7.11а), был тщательно высушен под сушильной лампой с целью предотвращения вскипания остатков ЖРО и выброса пара с радиоактивными наночастицами сорбента в атмосферу (рисунок 7.11б). После высыхания осадка тигль накрывался крышкой и помещался в муфельную печь, температура в которой плавно увеличивалась до 1000°С. После отжига при температуре 1000°С в течение 2 часов печь выключалась, и последующее охлаждение тигля проходило самопроизвольно в течение 12 часов. Температура и время прокаливания были выбраны на основании полученных результатов, описанных в разделе 7.1.

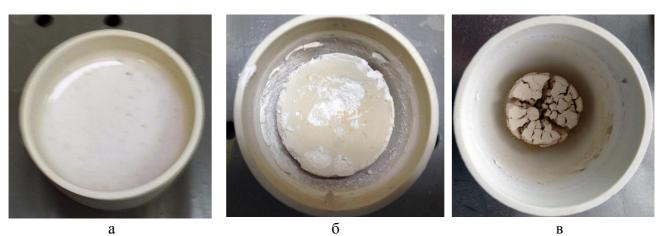


Рисунок 7.11 — Последовательные продукты перевода радиоактивного осадка, образовавшегося при очистке ЖРО сорбентом на основе SIV, в титанатную керамику

При отжиге SIV-CsSr сформировалась твёрдая высокоактивная масса, разбитая на несколько крупных фрагментов контракционными трещинками (рисунок 7.11в). По аналогии с нерадиоактивной керамикой из продуктов переработки модельного Cs-Sr-раствора, в состав этой массы входят рутил, таусонит SrTiO₃, голландитоподобный титанат CsTi₈O₁₆, лейцитоподобная фаза (Cs,Sr)₁₋₂Si₄Ti₂O₁₃ и пирохлороподобное соединение (Sr,Cs)₂₋₄Si₂Ti₃O₁₂. Объём образовавшейся керамики составляет 2.5 мл (таблица 7.4), т. е. объём РАО был сокращён в 250 раз.

Для оценки потерь Cs^+ при образовании титанатной керамики была определена разница отношений Ti:Cs в исходной обменной форме SIV и полученной на ее основе керамике. Методика разложения SIV-Cs и много более устойчивой керамики представлена в разделе 2.3.3. Химический состав SIV-Cs и соответствующей керамики (таблица 7.5) оказался идентичным в пределах погрешности измерения, что позволило нам сделать заключение об отсутствии ощутимых потерь Cs^+ в процессе спекания Cs-замещённых форм SIV [167].

Таким образом, в ходе проведенных исследований, подтверждена высокая эффективность SIV при переработке обогащённых радионуклидами цезия и стронция ЖРО водоводяных реакторов.

Таблица 7.4 – Объём и масса исходных ЖРО, радиоактивных осадков и керамики на их основе

Объём ЖРО, переработанных до состояния НАО, л	1.5
Объём высушенного радиоактивного осадка SIV-CsSr, мл	30
Масса высушенного радиоактивного осадка SIV-CsSr, г	14.1
Объём титанатной керамики*, мл	6
Масса титанатной керамики, г	9.9
Уменьшение объёма без учёта пористости керамики, разы	250

Примечание. * Оценка без учёта пористости керамики

Таблица 7.5 – Отношение титана к сорбируемым катионам в Cs-замещённой форме SIV и полученной на его основе титанатной керамики

	Ti:Cs
До прокаливания	0.6761
После прокаливания	0.7126
Потери сорбируемых катионов, %	5.1

Требуемое количество воздушно-сухого SIV составляет 10-20 г на 1 л CAO. 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 высокорадиоактивной осадок может быть переведён в более устойчивую титанатную керамику, близкую по составу к керамикам типа Synroc, посредством отжига при температуре 1000°С в течение 2 часов, с минимальной потерей радионуклидов Сs и Sr. Такая керамика устойчива к воздействию горячих концентрированных кислот и щелочей (полное растворение достигается только в процессе сплавления с LiBO₃ и последующего выщелачивания плава при помощи HNO₃ и HF) [90].

Следует отметить, что сорбент для извлечения широкого спектра радионуклидов из ЖРО, ориентированный на формирование радиоактивных керамических материалов может быть представлен SIV и LHT-9, использованными по отдельности, последовательно или совместно [90,166]. Продукты твердофазного превращения прекурсоров на основе композиции

SIV-CsSr+LT:CsSr, также как и керамика на основе SIV-CsSr, представлена рутилом, таусонитом и титанатами со структурой пирохлора, голландита и лейцита (рисунок 7.12).

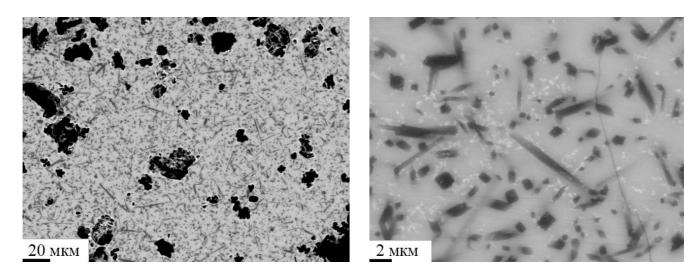


Рисунок 7.12 — Керамика на основе композиции SIV-CsSr+LT:CsSr. Изображения в обратнорассеянных электронах. Чёрное — рутил, TiO_2 , серое — лейцитоподобная фаза $(Cs,Sr)_{1-2}Si_4Ti_2O_{13}$, светлое — пирохлороподобная фаза $(Sr,Cs,Eu)_{2-4}Si_2Ti_3O_{12}$

Полученные результаты позволяет выдвинуть *четвертое защищаемое положение*: переход SIV-(Cs,Sr) в устойчивую титанатную керамику, состоящую из рутила, таусонита и сложных титанатов со структурой пирохлора, голландита и лейцита, происходит в температурном интервале 600-900°C, что позволяет использовать SIV в технологии прямой переработки ЖРО в титанатную керамику Синрок-типа с сокращением объёма отходов в 250 раз.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

- 1. Изучена кристаллическая структура природных иванюкита-Na-*T*, иванюкита-К 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 TiO₂/SiO₂. 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 $K_{\rm d}$ ¹³⁷Cs на SIV сопоставим с таковым, полученным на ферроцианидных сорбентах. Величина $K_{\rm d}$ ⁹⁰Sr 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 пирохлора, 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.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

- 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. 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. \mathbb{N} 4. P. 599-607.
- 4. 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. No. 1. P. 65-69.

Статьи в сборниках трудов и материалах конференций

- 1. **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.
- 2. 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.
- 3. **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.
- 4. **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 & M, 2015. С. 380-383.
- 5. 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.
- Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О., Ганичева Я.Ю. Гидротермальный синтез иванюкита-Nа 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.
- 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.
- 8. 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 LHT-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.
- 9. **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 LHT-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.

- 10. 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.
- 11. Ганичева Я.Ю., **Яничева Н.Ю.**, Калашникова Г.О. Перспективные области применения титаносиликатных материалов, разработанных в КНЦ РАН // Матер. X Межрег. научнотехн. конф. «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», г. Апатиты. 20-22 апреля 2016 г. Апатиты: КНЦ РАН. 2016. С. 34-35.
- 12. **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 ХХ Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г. Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. С.211.
- 13. 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 LHT-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.
- 14. Паникоровский Т.Л., **Яничева Н.Ю.**, Кривовичев С.В. Кристаллическая структура Сззамещенного иванюкита // Первый российский кристаллографический конгресс, г. Москва, 21-26 ноября 2016 г. – СПб : ООО «Издательско-полиграфический комплекс «НП-Принт», 2016. – С.391.

Патенты

- 1. Пат. 2568699 РФ, МПК В01Ј 20/02, С01В 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., Быченя 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 С01G 23/00, С01В 33/32, С30В 29/34, В01Ј 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. McCarthy, G. J. Interactions between nuclear wastes and surrounding rock / G. J. McCarthy, W. White, R. Roy [et al.] // Nature. 1978. V. 273. P. 217.
- 2. Ringwood, A. E. The Synroc process: a geochemical approach to nuclear waste immobilization / A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware [et al.] // Geochem. J. 1979. V. 13. P. 141-165.
- 3. Donald, I. W. The immobilization of high level radioactive waste using ceramics and glasses (Review) / I. W. Donald, R. N. Metcalfe, R. N. J. Taylor // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 5851-5887.
- 4. Hatch, L. P. Ultimate disposal of radioactive wastes / L. P. Hatch // Am. Sci. 1953. V. 41. P. 410-421.
- 5. Clarke, D. R. Ceramic materials for the immobilization of nuclear waste / D. R. Clarke // Annual Reviews on Material Science. 1983. V. 13. P. 191-218.
- 6. Ewing, R. C. High-level nuclear waste immobilization with ceramics / R. C. Ewing, W. Lutze // Ceramics International. 1991. V. 17. P. 287-293.
- 7. Ringwood, A. E. Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC / Ringwood, A. E., S. E. Kesson, N. G. Ware, [et al.] // Nature. 1978. V. 278. P. 219-223.
- 8. Yakovenchuk, V. N. First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties / V. N. Yakovenchuk, E. A. Selivanova, G. Yu. Ivanyuk [et al] // Minerals as advanced matherials I; edited by S.V. Krivovichev. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. P. 27-35.
- 9. Yakovenchuk, V. N. Ivanyukite-Na-*T*, ivanyukite-Na-*C*, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T / V. N. Yakovenchuk, A. P. Nikolaev, E. A. Selivanova [et al] // American Mineralogist. 2009. V. 94. P. 1450-1458.
- 10. Yakovenchuk, V. N. Ivanyukite-Group Minerals: Crystal Structure and Cation-Exchange Properties / V. N. Yakovenchuk, E. A. Selivanova, S. V. Krivovichev [et al] // Minerals as Advanced Materials II; edited by S.V. Krivovichev. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. P. 205-211.
- 11. Бритвин, С. Н. Применение титансодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа SYNROC / С. Н. Бритвин, Л. Г. Герасимова, Г. Ю. Иванюк [и др.] // Химическая технология. 2015. № 4. С. 229-238.

- 12. Бритвин, С. Н. Сложные оксиды и силикаты титана, ниобия и тантала в щелочных системах: кристаллохимия, методы получения, свойства и области применения: дис. . . . дра. геол. минер. наук: 25.00.05 / Бритвин Сергей Николаевич. СПб., 2012. 328 с.
- 13. Baur, W.H. Rigid frameworks of zeolite-like compounds of the pharmacosiderite structure-type / W.H. Baur // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 151. P. 13-25.
- 14. Heide, F. Über eine hydrothermale Paragenesis von Quarz und Arsenmineralien im veränderten Quarzporphyr vom Saubach i. V. und über einige Eigenschaften des Pharmakosiderits und des Symplesits / F. Heide // Z. Kristallogr. 1928. V. 67. P. 33-90.
- Hagele, G. Syntheses des Alumopharmakosiderits; Formel und Struktur des Pharmakosiderits /
 G. Hagele, F. Machatschki // Fort.Min. 1937. V. 21. P. 77-81.
- 16. Zemann, J. Formel und strukturtyp des pharmakosiderits / J. Zemann // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1948. V. 1. P. 1-13.
- 17. Спиридонова, Д. В. Кристаллохимия и ионообменные свойства природных титаносиликатов групп зорита и иванюкита и их синтетических аналогов: дисс. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.05 / Спиридонова Дарья Валерьевна. СПб., 2010. 222 с.
- 18. Zemann, J. Isotypie zwischen Pharmakosiderit und zeolithischen Germanaten / J. Zemann // Acta Crystallographica. 1959. V. 12. P. 252.
- Buerger, M.J. The structure and composition of the mineral pharmacosiderite / M.J. Buerger,
 W.A. Dollase, I. Garaycochea-Wittke // Zeitschrift für Kristallographie. 1967. V. 125. P.
 92-108.
- 20. Yi, Z. Formation of a 3D porous ferric arsenate containing novel cubane-like Fe₄F₄ building units /Z. Yi, C. Yang, W. Xia, X. Xu, X. Zhang // Inorg. Chem. 2009. V. 48 (21). P. 9959-9961.
- 21. Mills, S. J. Hydroniumpharmacosiderite, a new member of the pharmacosiderite supergroup from Cornwall: structure and description / S. J. Mills, A. R. Kampf, P.A. Williams [et al.] // Mineral. Mag. 2010. V. 74. P. 863-869.
- 22. Hager, S.L. The single-crystal X-ray structures of bariopharmacosiderite-C, bariopharmacosiderite-Q and natropharmacosiderite / S.L. Hager, P. Leverett, P.A. Williams [et al.] // Can. Mineral. 2010. V. 48. P. 1477-1485.
- 23. Rumsey, M. S. Natropharmacoalumite, NaAl₄[(OH)₄(AsO₄)₃] ·4H₂O, a new mineral of the pharmacosiderite supergroup and the renaming of aluminopharmacosiderite to pharmacoalumite / M. S. Rumsey, S. J. Mills, J. Spratt // Mineralogical Magazine. 2010. V. 74. P. 929-936.

- Sturua, G. I. Kristallicheskaya struktura Ge-tseolita K(H₃O)₃(Ge₇O₁₆) = KH₃(Ge₇O₁₆)(H₂O)₃ / G.
 I. Sturua, E. L. Belokoneva, M. A. Simonov, N. V. Belov // Dokl. Akad. Nauk SSSR (Engl. Transl.). 1978. V. 242. P. 1078-1081.
- 25. Roberts, M. A. The crystal structures of Ag₄Ge₇O₁₆·6D₂O and Na₃(ND₄)Ge₇O₁₆·6D₂O refined from high resolution synchrotron radiation and neutron powder diffraction data / M. A. Roberts, A. N. Fitch // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. I. 10. P. 1209-1218.
- 26. Bialek, R. The superstructure of $K_3HGe_7O_{16}\cdot 4H_2O$ / R. Bialek, V. Gramlich // Z. Kristallogr. 1992. Vol. 198. P. 67-78.
- 27. Feng, S. Preparation, characterization, and ionic conductivity of novel crystalline, microporous germanates, $M_3HGe_7O_{16}\cdot xH_2O$ (M, = NH^{4+} , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ; x = 4-6) / S. Feng, M. Greenblatt // Chem. Mater. 1992. V. 4. I. 2. P. 462-468.
- 28. Nenoff, T. M. Na₃H_x(H₂PO₄)_x[(GeO)₄(GeO₄)₃]·4H₂O: A rhombohedrally-distorted germanium pharmacosiderite analog with anion cation exchange capabilities / T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, G. D. Stucky // Chem. Mater. 1994. V. 6. P. 525-530.
- 29. Roberts, M. A. The crystal structures of (NH₄)₃HGe₇O₁₆·nH₂O and Li_{4-x}H_xGe₇O₁₆·nH₂O determined from powder diffraction data using synchrotron radiation / M. A. Roberts, A. N. Fitch, A.V. Chadwick // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. P. 1353-1358.
- 30. Roberts, M. A. The crystal structures of hydrated and partially dehydrated M₃HGe₇O₁₆·nH₂O (M = K, Rb, Cs), determined from powder diffraction data using synchrotron radiation / M. A. Roberts, A. N. Fitch // Z. Kristallogr. 1996. V. 211. P. 378-387.
- 31. Roberts, M. A. Na₄Ge₇O₁₆· $^{\circ}$ 6H₂O and Na_{2.6}Rb_{0.8}H_{0.6}Ge₇O₁₆· $^{\circ}$ 6H₂O refined from powder synchrotron X-ray diffraction data / M. A. Roberts, A. N. Fitch // Z. Kristallogr. 2001. V. 216. I. 4. P. 225-229.
- 32. Xu, Y. Hydrothermal synthesis and structural characterizations of two new germanates with a novel topological framework and unusual Ge₄(OH)₄ cubane / Y. Xu, L.Cheng, W. You // Inorganic Chemistry. 2006. V. 45. P. 7705-7708.
- 33. Tripathi, A. Optimizing Cs-exchange in titanosilicate with the mineral pharmacosiderite topology: framework substitution of Nb and Ge / A. Tripathi, D. G. Medvedev, J. Delgado, A. Clearfield // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 2903-2915.
- 34. Xu, H. Crystal chemistry and energetics of pharmacosiderite-related microporous phases in the (K_2O) – (Cs_2O) – (SiO_2) – (TiO_2) – (H_2O) system / H. Xu, A. Navrotsky, M. Nyman, T. M. Nenoff // Micropor. Mesopor. Mat. 2004. V. 72. P. 209-218.

- 35. Haushalter, R.C. $Mo_4O_4^{6+}$ cubes in $Cs_3Mo_4P_3O_{16}$ / R. C. Haushalter // J. Chem. Soc. 1987. P. 1566-1568.
- 36. King, H. E. A synchrotron single crystal X-ray structure determination of (NH₄)₃Mo₄P₃O₁₆: a microporous molybdenum phosphate with Mo₄O₄⁶⁺ / H. E. King, L.A. Mundi, K.G. Strohmaier, R.C. Haushalter // J. Solid State Chem. 1991. V. 92. P. 154-158.
- 37. Chapman, D.M. Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials / D. M. Chapman, A. L. Roe // Zeolites. 1990. V. 10. P. 730-741.
- 38. Harrison, W.T.A. Single-crystal structure of Cs₃HTi₄O₄(SiO₄)₃·4H₂O, a titanosilicate pharmacosiderite analog / W.T.A. Harrison, T.E. Gier, G.D. Stucky // Zeolites. 1995. V. 15. P. 408-412.
- 39. Behrens, E.A. Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicates, $HM_3Ti_4O_4(SiO_4)_3\cdot 4H_2O$ ($M=H^+,K^+,Cs^+$), structural analogues of the mineral pharmacosiderite / E.A. Behrens, D. M. Poojary, A. Clearfield // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1236-1244.
- 40. Dadachov, M.S. Synthesis and crystal structure of Na₄TiO₄(SiO₄)₃·6H₂O, a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue / M.S. Dadachov, W.T.A. Harrison // J. Solid State Chem. 1997. V. 134. P. 409-415.
- 41. Spiridonova, D. V. Crystal structures of the Rb- and Sr-exchanged forms of ivanyukite-Na-*T* / D.V. Spiridonova, S. V. Krivovichev, V. N. Yakovenchuk, Y. A. Pakhomovsky // Geology of Ore Deposits. 2011. V. 53. P. 670-677.
- 42. Якубович, О. В. Новый представитель в структурном типе фармакосидерита $\{[Rb_{1.94}(H_2O,OH)_{3.84}](H_2O)_{0.1}\}\{Al_4(OH)_4[PO_4]_3\}$ / О. В. Якубович, В. Масса, О. В. Димитрова // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 442-449.
- Shin, J. Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Aluminogermanate Pharmacosiderites with Different Crystal Symmetries / J. Shin, D. S. Bhange, M. A. Camblor, S. B. Hong // Microporous Mesoporous Mater. – 2010. – V. 139. – P. 148-157.
- 44. Behrens, E.A., Syntheses, X-ray powder structures, and preliminary ion-exchange properties of germanium-substituted titanosilicate pharmacosiderites: HM₃(AO)₄(BO₄)₃·4H₂O (M = K, Rb, Cs; A = Ti, Ge; B = Si, Ge) / E.A. Behrens, D. M. Poojary, A. Clearfield // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 959-967.
- 45. Behrens, E.A.. Titanium silicates, M₃HTi₄O₄(SiO₄)₃·4H₂O (M=Na⁺, K⁺), with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions / E.A. Behrens, A. Clearfield // Microporous Materials. 1997. V. 11. P. 65-75.

- 46. Krivovichev, S. V. Topology of Microporous Structures. Reviews in Mineralogy and Geochemistry // S. V. Krivovichev. 2005. V. 57. P. 17-68.
- 47. Tarasevich, Yu. I. Selectivity of ion exchange on clinoptilolite / Yu. I. Tarasevich, M. B. Kardashova, V. E. Polyakov // Colloid Z. 1997. V. 59(6). P. 813-818.
- 48. Пополитов, В. И. Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях / Пополитов В. И., Литвин Б. Н. М.: Наука, 1986. 192 с.
- 49. Byrappa, K. Handbook of hydrothermal technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing / K. Byrappa, M.Yoshimura. United States: Noyes Publications, 2001. 870 p.
- 50. Литвин, Б. Н. Гидротермальный синтез неорганических соединений / Б. Н. Литвин, В. И. Пополитов; отв. ред. И. В. Тананаев. М.: Наука, 1984. 185 с.
- 51. Елисеев, А. А. Функциональный наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин ; под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456с.
- 52. Xu, H. Thermochemistry of microporous silicotitanate phases in the Na₂O-Cs₂O-SiO₂-TiO₂-H₂O system / H. Xu, A. Navrotsky, M. Nyman, T. M. Nenoff // J. Mater. Res. 2000. V. 15. P. 815-823.
- 53. Dyer, A. Ion exchange of caesium and strontium on a titanosilicate analogue of the mineral pharmacosiderite / A. Dyer, M. Pillingera, S. Amin // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 2481-2487.
- 54. Ferdov, S. Photoluminescence of Eu³⁺⁻doped nanosized microporous titanosilicate A structural analogue of the mineral pharmacosiderite / S. Ferdov, R. A. S. Ferreira, Z. Lin // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 451. P. 125-127.
- 55. Kostov-Kytin, V. New data on crystal chemistry of nano-sized microporous titanosilicates with pharmacosiderite structure / V. Kostov-Kytin, R. Nikolova, N. Nakayama, S. Simova, P. Tzvetkova // Compt. rend. Acad. bulg. Sci. − 2011. − T. 64. − № 5. − P. 683-692.
- Калашникова, Г. О. Получение новых сорбентов цезия, серебра и иода путем обратимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.01 / Калашникова Галина Олеговна. Апатиты, 2016. 158 с.
- 57. Kostov-Kytin, V. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates / V. Kostov-Kytin, S. Ferdov, Y. Kalvachev, B. Mihailova, O. Petrov // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. V. 105. P. 232-238.
- 58. Яничева, Н.Ю. Синтетический иванюкит перспективный ионообменный материал /
 Н.Ю. Яничева, Г.О. Калашникова // Вестник МГТУ. 2014. Т. 17. № 1. С. 106-111.

- 59. Ferdov, S. A rapid method for low-temperature synthesis of the Na analogue of the microporous titanosilicate GTS-1 / S. Ferdov, C. Lengauer, O. Petrov, V. Kostov-Kytin // Journal of materials science. 2004. V. 39. P. 4343-4344.
- 60. Селиванова, Е. А. Обменные процессы и эволюция титаносиликатов в Хибинском и Ловозёрском щелочных массивах : автореф. дис. ... канд. геол. минер. наук : 25.00.05 / Е. А. Селиванова. СПб. : Изд-во ГИ КНЦ РАН, 2012. 19 с.
- 61. Паникоровский, Т.Л. Кристаллическая структура Сs-замещенного иванюкита / Т.Л. Паникоровский, Н.Ю. Яничева, С.В. Кривовичев // Первый российский кристаллографический конгресс, г. Москва, 21-26 ноября 2016 г. СПб : ООО «Издательско-полиграфический комплекс «НП-Принт», 2016. С.391.
- 62. Спиридонова, Д. В. Кристаллическая структура иванюкита-Na-T / Д. В. Спиридонова, С. В. Кривовичев, Г. Ю. Иванюк, В. Н. Яковенчук // Межд. симп. «Минералогические музеи-2008», г. Санкт-Петербург, 17-20 июня 2008 г. СПб., 2008. С. 144-146.
- 63. Спиридонова, Д. В. Кристаллические структуры Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита- Na-T / Д. В. Спиридонова, С. В. Кривовичев, В. Н. Яковенчук, Я. А. Пахомовский // 3РМО. -2010. № 5. C. 79-88.
- 64. Спиридонова, Д. В. Сравнение кристаллических структур иванюкита-Na-T и его Rb- и Sr- замещенных форм. Понижение симметрии в иванюките-Na-T / Д. В. Спиридонова, С. В. Кривовичев, В. Н. Яковенчук, Я. А. Пахомовский // Тез. докл. Фед. сессии 2010, г. Санкт- Петербург, 12-15 октября 2010 г. СПб., 2010. С. 149-151.
- 65. Маслова, М. В. Физико-химическое обоснование и разработка технологии титансодержащих сорбентов из сфенового концентрата: дисс. ... д-ра. техн. наук: 05.17.01 / Маслова Марина Валентиновна. Апатиты, 2015. 404 с.
- 66. Российская атомная промышленность. Необходимость реформ [Электронный ресурс] : доклад объединения Bellona № 4, 2004 г. / И. Кудрик, Ч. Диггес, А. Никитин [и др.] ; Экол. правозащитный Центр «Bellona». СПб. : Объединение Bellona, 2004. 207 с. Режим доступа : http://network.bellona.org/content/uploads/sites/4/2015/07/fil_redrepru.pdf.
- 67. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами [Электронный ресурс]: серия учебных курсов № 27 / Международное агентство по атомной энергии. Вена: МАГАТЭ, 2005. Режим доступа: http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TCS-27_R_web.pdf.

- 68. Верещагина, Т. А. Микросферические сорбенты на основе ценосфер для иммобилизации жидких радиоактивных отходов в минералоподобной форме: дис. ... д-ра хим. наук: 05.17.01 / Верещагина Татьяна Александровна Красноярск, 2013. 375 с.
- 69. Соболев, И. А. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах / И. А. Соболев, Л. М. Хомчик. М..: Энергоатомиздат, 1983. 128 с.
- 70. Никифоров, А. С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А. С. Никифоров, В. В. Куличенко, М. И. Жихарев. М.: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
- 71. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности: НП-020-2000: утв. Госатомнадзором России 27.09.2000 г. №7: ввод в действие с 01.01.2001. Ростехнадзор, 2000 г. 14 с.
- 72. ГОСТ Р 50926-96. Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования. Введ. 1997-01-01. М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. 8 с.
- 73. Бураков, Б. Е. Кристаллические минералоподобные матрицы для иммобилизации актиноидов: дис. . . . д-ра геол. минер. наук: 25.00.05 / Бураков Борис Евгеньевич. СПб, 2012. 186 с.
- 74. Ионизирующее излучение и радиационная безопасность. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009): СП 2.6.1.2523-09 : утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 07.07.2009 г. : ввод в действие с 01.09.2009 г. М. : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 100 с.
- 75. Милютин, В.В. Современные методы переработки жидких радиоактивных отходов: учеб. пособие для студентов, обуч. по спец. «Химическая технология материалов современной энергетики» / В. В. Милютин, Б. Е. Рябчиков, П. В. Козлов; М-во науки и образования Российской Федерации, Озерский технологический ин-т (фил.) ФГАОУ ВПО «Нац. исследовательский ядерный ун-т «МИФИ». Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2015. 126 с.
- 76. Ключников, А. А. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними / А. А. Ключников, Э. М. Пазухин, Ю. М. Шигера, В. Ю. Шигера. К.: Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2005. 487 с.
- 77. Семак, Е. Ю. Перспективный метод захоронения долгоживущих радиоактивных отходов // Молодёжь и наука: Сборник матер. VIII Всерос. науч.-техн. конф. 19-27 апреля 2012 г. [Электронный ресурс] / Сибирский федеральный ун-т. Красноярск, 2012. Режим доступа: http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section04.html.

- 78. Андрюшин, И. А. Обзор проблем обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом / И. А. Андрюшин, Ю. А. Юдин. Саров : Типография ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2010. 119 с.
- 79. Waste forms technology and performance: Final Report [Электронный ресурс] / Committee on Waste Forms Technology and Performance; Nuclear and Radiation Studies Board Division of Earth and Life Studies; National Research Council of the National Academies. Washington D.C.: The National Academies Press, 2011. 308 p. Режим доступа: http://events.energetics.com/NuclearSeparationsTechnologyWorkshop/pdfs/NAS_Waste_Form s Performance 2011.pdf.
- 80. Ожован М. И. Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов [Электронный ресурс] / М. И. Ожован, П. П. Полуэктов. Режим доступа: http://www.atomic-energy.ru/technology/33037.
- 81. Ojovan, M. I. Glassy waste forms for nuclear waste immobilization / M. I. Ojovan, W. E. Lee // Metall. Mater. Trans. A. 2011. V. 42A. P. 837-851.
- 82. Ringwood. A. E. Immobilization of high level nuclear reactor wastes in Synroc: a current appraisal / A. E. Ringwood, V. M. Oversby, S. E. Kesson [et al.] // Nuclear and Chemical Waste Management. 1981. V. 2. P. 287-305.
- 83. Lutze, W. Comparison of glass and crystalline nuclear waste forms [Электронный ресурс] / W. Lutze, R. C. Ewing // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII; edited by R. C. Ewing, W. Lutze. 1988. V. 127. Р. 13-24. Режим доступа: http://dx.doi.org/10.1557/PROC-127-13.
- 84. Кочкин, Б. Т. Геоэкологический подход к выбору районов захоронения радиоактивных отходов / Б. Т. Кочкин. М. : Наука, 2005. 116 с.
- 85. Мясоедова, Г. В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г. В. Мясоедова, В. А. Никашина // Рос. хим. ж. − 2006. Т. L. №5. С.55-61.
- 86. Яничева, Н. Ю. Перспективы использования иванюкита для извлечения цезия и стронция / Н. Ю. Яничева, Г. О. Калашникова // 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.
- 87. Britvin, S. N. Application of Titanium-Containing Sorbents for Treating Liquid Radioactive Waste with the Subsequent Conservation of Radionuclides in Synroc Titanate Ceramics / S. N. Britvin, L. G. Gerasimova, G. Yu. Ivanyuk [et al] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. −2016. − V. 50. − № 4. − P. 599-607.

- 88. Ярославцев, А. Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах / А. Б. Ярославцев // Успехи химии. 1997. Т.66. № 7. С.641-660.
- 89. Clearfield, A. Inorganic ion exchangers, past, present, and future / A. Clearfield // Solvent Ixtract.

 Ion Exc. − 2000. − V. 18. − №4. − P. 655-678.
- 90. Яничева, Н. Ю. Титанатная керамика на основе Cs-Sr обменных форм LHT-9 и иванюкита / Н. Ю. Яничева, А. И. Николаев, Г. Ю. Иванюк [и др.] // 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.
- 91. Milyutin, V. V. Sorption of Cesium and Strontium Radionuclides onto Crystalline Alkali Metal Titanosilicates / Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Yanicheva N. Yu. [et al] // Radiochemistry. − 2017. − V. 59. − № 1. − P. 65-69.
- 92. Lynch, R. The Sandia Solidification Process a Broad Range Aqueous Solidification Method / R. Lynch, R. Dosch, B. Kenna, J. Johnstone, E. Nowak // IAEA Symposium on the Management of Radioactive Waste. 1976. Vienna. Austria. P. 360-372.
- 93. Luca, V. The immobilization of cesium and strontium in ceramic materials derived from tungstate sorbents / V. Luca, E. Drabarek, C. S. Griffith [et al.] // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII. 2004. V. 807. P. 303-308. DOI: http://dx.doi.org/10.1557/PROC-807-303.
- 94. Mimura, H. Processing of radioactive waste solutions with zeolites (I). Thermal transformations of Na, Cs and Sr forms of zeolites / H. Mimura, T. Kanno // Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A. 1980. V. 29. P. 102-111.
- Su, Y. Evaluation of cesium silicotitanates as an alternate waste form / Y. Su, M. L. Balmer, B.
 C. Bunker // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX; edited by W. J. Gray, I. R.
 Traiy. 1997. V. 465. P. 457-464.
- 96. Su, Y. Evaluation of thermally converted silicotitanate waste forms / Y. Su, M.L. Balmer, L. Wang [et al.] // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII; edited by D. J. Wronkiewicz, J. H. Lee. Warrendale, PA. 1999. V. 556. P. 77-84.
- 97. Nyman, M. New Crystalline Silicotitanate (CST) Waste Forms: Hydrothermal Synthesis and Characterization of Cs–Si–Ti–O Phases / M. Nyman, T. M. Nenoff, Y. Su [et al] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. V. 556. P. 71-76.

- 98. Garino, T. J. The crystallization of Ba-substituted CsTiSi₂O_{6.5} pollucite using CsTiSi₂O_{6.5} seed crystals / T. J. Garino, T. M. Nenoff, T. J. Park [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. − 2009. − V. 92, № 9. − P. 2144-2146.
- 99. New silicotitanate waste forms: development and characterization: Project ID: 60345 [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.osti.gov/em52/1999projsum/60345.pdf.
- 100. Pavel, C. C. Contrasting immobilization behaviour of Cs⁺ and Sr²⁺ cations in a titanosilicate matrix / C. C. Pavel, M. Walter, P. Poml [et al.] // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 3831-3837.
- 101. Жданов, С. П. Химия цеолитов / С. П. Жданов, Е. Н. Егорова. Ленинград : Наука, Ленинградское отд., 1968. 158 с.
- 102. Baerlocher, Ch. Atlas of zeolite framework types / Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson.
 Amsterdam: Elsevier, 2007. 405 p.
- 103. Бушуев, Ю. Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов / Ю. Г. Бушуев; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2011. 104 с.
- 104. Ma, W. P. Characterization and cation exchange properties of zeolite synthesized from fly ashes / W. P. Ma, P. W. Browm, S. Komarneni // J. Mater. Res. 1998. V. 13. P. 3-7.
- 105. Clearfield, A. Preparation, structure, and ion-exchange properties of Na₄Ti₉O₂₀H₂O /A. Clearfield, J. Lehto // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. P. 98-106.
- 106. Yatesa, S. F. Sodium nonatitanate: a highly selective inorganic ion exchanger for strontium / S.
 F. Yatesa, P. Sylvester // Separ. Sci. Technol. 2001. V. 36, № 5/6. P. 867-883.
- 107. Pat. WO 2011/116788 A1 United States, Interntional Classes C01G 23/00. Layered titanates / Britvin S.N., Krivovichev S.V., Depmeier W. [et al.]; Saint Petersburg State University, Christiab-Albrechts Universität Zu Kiel. 2010/001864; filing date 25.03.2010; pub. date 29.210.2011.
- 108. Clearfield, A. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $M_2Ti_2O_3SiO_4\cdot nH_2O$ (M = H, Na) / A. Clearfield, L. N. Bortun, A. I. Bortun // React. Funct. Polym. 2000. V. 43. No 1. P. 85-95.
- 109. Николаев, А. И. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза / А. И. Николаев, Г. Ю. Иванюк, С. В. Кривовичев [и др.] // Вестник Кольского научного центра РАН. 2010. №3. С. 51-62.
- 110. Clearfield, A. Structure and ion exchange properties of tunnel type titanium silicates / A. Clearfield // Solid State Sci. 2001. V. 3. P. 103-112.

- 111. Anthony, R. G. Selective adsorption and ion exchange of metal cations and anions with silicotitanates and layered titanates / R. G. Anthony, C. V. Phillip, R. G. Dosch // Waste Manage. 1993. V. 13. P. 503-512.
- 112. Anthony, R.G. Use of silicotitanates for removing cesium and strontium from defense waste / R.G. Anthony, R.G. Dosch, D. Gu, C.V. Philip // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1994. V. 33. P. 2702-2705.
- 113. Poojary, D. M. Synthesis, crystal structures, and ion-exchange properties of a novel porous titanosilicate / D. M. Poojary, R. A. Cahill, A. Clearfield // Chem. Mater. − 1994. − V. 6, № 12. − P. 2364-2368.
- 114. Cherry, B. R. Investigation of cation environment and framework changes in silicotitanate exchange materials using solid-state ²³Na, ²⁹Si, and ¹³³Cs MAS NMR / B. R. Cherry, M. Nyman, T. M. Alam // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 2079-2093.
- 115. Меньшиков, Ю. П. Ситинакит $Na_2KTi_4Si_2O_{13}(OH)\cdot 4H_2O$ новый минерал / Ю. П. Меньшиков, Е. В. Соколова [и др.] // 3ВМО. 1992. № 1. С. 94-99.
- 116. Solbra, S. Cesium and strontium ion exchange on the framework titanium silicate $M_2Ti_2O_3SiO_4\cdot nH_2O$ (M=H, Na) / S. Solbra, N. Allison, S. Waite [et al.] // Environ. Sci. Technol. -2001.-V.35.-P.626-629.
- 117. Pat. 6110378 United States, Interntional Classes C 01 B 39/08; (IPC1-7): B 01 D 15/04; C 02 F 1/42. Method of using novel silico-titanates / Anthony R.G., Dosch R.G., Philip C. V.; assignee Sandia Corporation. № 08/507419; filing date 10.06.1995; pub. Date 08.29.2000.
- 118. Al-Attar, L. Uptake of radionuclides on microporous and layered ion exchange materials / L. Al-Attar, A. Dyer, R. Harjula // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2963-2968.
- 119. Al-Attar, L. Purification of nuclear wastes by novel inorganic ion exchangers / L. Al-Attar, A. Dyer, A. Pajanen, R. Harjula // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2969-2974.
- 120. Pavel, C. C. Improvement of retention capacity of ETS-10 for uranyl ions by porosity modification and their immobilization into a titanosilicate matrix / C. C. Pavel, M. Walter, P. Poml // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 3342-3346.
- 121. Амфлетт, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт ; пер. с англ. канд. хим. наук С.С. Родина, под ред. акад. И.В. Тананаева М. : Мир, 1966. 185 с.
- 122. Корнейков, Р. И. Синтез и свойства сорбционных материалов на основе оксогидроксофосфатов титана (IV): дис. ... канд. хим. наук: 05.17.01 / Корнейков Роман Иванович. Апатиты, 2009. 160 с.

- 123. Иваненко, В. И. Разработка методов синтеза функциональных материалов на основе титана, ниобия и тантала в водных средах: дис. ... д-ра. хим. наук: 05.17.01 / Иваненко Владимир Иванович. Апатиты, 2012. 387 с.
- 124. Яничева, Н. Ю. Гидротермальный синтез иванюкита-Na из минерального сырья Мурманской области / Н. Ю. Яничева, Г. О. Калашникова, Я. Ю. Ганичева // Матер. Междунар. науч. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии», г. Томск, 21-22 мая 2015 г. Томск: ТГУ, 2015. Т.2. С. 284-287.
- 125. Пат. 2568699 Российская Федерация, МПК В01J 20/02, С01В 33/20. Способ получения натрийсодержащего титаносиликата / Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Щукина Е. С. [и др.]; заявитель и патентообладатель Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. № 2014126038/05; заявл. 26.06.2014; опубл. 20.11.2015. Бюл. № 32.
- 126. З-ка № 2016121043 РФ, МПК С01G 23/00, С01B 33/32, С30B 29/34, В01J 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.
- 127. Мельников, Д. В. Соликамский магниевый завод стартовая площадка инноваций в россии / Д. Л. Мельников, А. В. Чуб, Д. В. Дробот // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3.-C.49-57.
- 128. Калинников, В. Т. Гидрометаллургическая переработка нетрадиционного титаноредкометалльного и алюмосиликатного сырья / В. Т. Калинников, А. И. Николаев, В. И. Захаров. Апатиты: КНЦ РАН, 1999 225 с.
- 129. Николаев, А. И. Получение концентрированных щелочных растворов ниобия / А. И. Николаев, В. Г. Майоров, В. К. Копков [и др.] // Химическая технология. 2011. № 1. С. 44-48.
- 130. Тюкавкина, В. В. Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих / В. В. Тюкавкина, А. Г. Касиков, Б. И. Гуревич, Е. А. Майорова // Химическая технология. 2014. №3. С.167-172.
- 131. Ho, Y. S. Pseudo-second order model for sorption processes / Y. S. Ho, G. McKay // Process biochemistry. 1999. V. 34. P. 451-465.
- 132. Coleman, N.J. Sorption of Co²⁺ and Sr²⁺ by wastederived 11-Å tobermorite / N.J. Coleman, D.S. Brassington, A. Raza, A.P. Mendham // Waste Management. 2006. V. 26. P. 260-267.

- 133. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX // G. M. Sheldrick / Acta Crystallographica Section a foundations and advances. 2008. A64. P.112-122.
- 134. Wu, M. Sol-Hydrothermal Synthesis and Hydrothermally Structural Evolution of Nanocrystal Titanium Dioxide / M. Wu, G. Lin, D. Chen [et al] // Chem. Mater. − 2002. − № 14. − P. 1974-1980.
- 135. Kakihana, M. Application of Water-Soluble Titanium Complexes as Precursors for Synthesis of Titanium-Containing Oxides via Aqueous Solution Processs / M. Kakihana, M. Kobayashi, K. omita, V. B. Petrykin // Chem. Soc. Jpn. − 2010. − V. 83. − № 11. − P. 1285-1308.
- 136. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. II / под ред. К. А. Большакова. М.: Высшая школа, 1976. 360 с.
- 137. Лучинский, Г. П. Химия титана / Г. П. Лучинский. М.: Химия, 1971. 472 с.
- 138. Tomita, K. A Water-Soluble Titanium Complex for the Selective Synthesis of Nanocrystalline Brookite, Rutile. And Anatase by a Hydrothermal Method / K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi [et al] // Angew. Chem. 2006. P. 2378-2381.
- 139. Schwarzenbach, G. The Structure of a Chelated Dinuclear Peroxytitanium(IV) / G. Schwarzenbach // Inorg. Chem. V. 9. № 11. 1970. P. 2391-2397.
- 140. Mühlebach, J. The Peroxo Complexes of Titanium / J. Mühlebach, K. Müller, G. Schwarzenbach // Inorg. Chem. − 1970. − V. 9. − №. 11. − P. 2381-2389.
- 141. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.
- 142. Nyman, M. Polyoxoniobate chemistry in the 21st century / M. Nyman // Dalton Transactions. 2011. V. 40. P. 8049-8058.
- 143. Rhule, J.T. Polyoxometalates in medicine / J.T. Rhule, C.L. Hill, D.A. Judd, R.F. Schinazi // Chem. Rev. − 1998. − V. 98. − №1. − P. 327-358.
- 144. Yanagie, H. Anticancer activity of polyoxomolybdate / H. Yanagie, A. Ogata, S. Mitsui [et al] / Biomed. Pharmacother. 2006. V. 60 (7). P. 349-352.
- 145. Xu, H. Prototype Sandia Octahedral Molecular Sieve (SOMS) Na₂Nb₂O₆·H₂O: Synthesis, Structure and Thermodynamic Stability / H. Xu, T. M. Nenoff, A. Navrotsky, M. Nyman // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 2034-2040.
- 146. Об утверждении государственной программы Российской Федерации «Социальноэкономическое развитие Арктической зоны Российской Федерации на период до 2020 года»: Постановления Правительства РФ от 21 апреля 2014 г. № 366 // Собрание законодательства РФ. – 2014. – № 18. – Ст. 2207.

- 147. Николаев, А. И. Гидрометаллургическая переработка комплексных титаноредкометалльных руд / А. И. Николаев, Л. Г. Герасимова, В. Г. Майоров [и др.] // Цветные металлы. 2000. №10. С. 36-39.
- 148. Николаев, А. И. Титан и его соединения: ресурсы, производство, рынки, перспективы / А. И. Николаев, Ф. Д. Ларичкин, Л. Г. Герасимова [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2011. 152 с.
- 149. Николаев, А. И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова / А. И. Николаев. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1991. 118 с.
- 150. Николаев, А. И. Кольский полуостров титановая провинция России. Перспективы ее использования / А. И. Николаев, Ф. Д. Ларичкин, Л. Г. Герасимова, О.А. Николаева // Титан. 2009. № 3. С. 12-20.
- 151. Федоров, С. Г. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова / С. Г. Федоров, А. И. Николаев, Ю. Е. Брыляков [и др.]. Апатиты: К&M, 2003. 198 с.
- 152. Николаев, А. И. О выборе технологии комплексной переработки титано-редкометалльного сырья / А. И. Николаев, Ф. Д. Ларичкин, О. А. Николаева // Хим. технология. -2007. T. 8. -№12. C. 567-570.
- 153. Николаев, А. И. Титаносиликатные функциональные материалы из продуктов переработки Кольского сырья / А. И. Николаев, Л. Г. Герасимова, Г. О. Калашникова [и др.] // Сборник научных трудов IX Российского семинара «Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений» «Рациональное недропользование», г. Магнитогорск, 22-24 апреля 2014 г.; под ред. С. Е. Гавришева. Магнитогорск: Изд-во ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2014. С.167-170.
- 154. Пат. 2467953 Российская Федерация, МПК С01G 23/00, С22В 3/08. Способ переработки титансодержащего концентрата / Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Маслова М. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. № 2011127614; заявл. 05.07.2011; опубл. 27.11.2012. Бюл. № 33.
- 155. Пат. 2539303 Российская Федерация, МПК С01G 23/00, С22В 3/04. Способ получения титанокремниевой натрийсодержащей композиции / Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Кузьмич Ю. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. № 2013155111/04; заявл. 11.12.2013. Бюл. № 2.
- 156. Пат. 2567314 Российская Федерация, МПК C01G 23/00, C01B 37/00, 33/20. Способ получения кристаллического титаносиликата / Калашникова Г. О., Николаев А. И.,

- Герасимова Л. Г. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. № 2014114241 ; заявл. 10.04.201414 ; опубл. 10.11.2015. Бюл. № 31.
- 157. Nikolaev, A. I. Sorbents from mineral raw materials / A. I. Nikolaev, L. G. Gerasimova, M. V. Maslova // Minerals as Advanced Materials II; edited by S.V. Krivovichev. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. P. 81-86.
- 158. Ганичева, Я. Ю. Перспективы использования титанового сырья Кольского полуострова для синтеза микропористых титаносиликатов / Я. Ю. Ганичева, Г. О. Калашникова, Н. Ю. Яничева // Матер. IX 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.
- 159. Калашникова, Г. О. Получение новых функциональных материалов методом самосборки титаносиликатных наноблоков $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ / Г. О. Калашникова, Е. А. Селиванова, Я. А. Пахомовский [и др.] // Перспективные материалы. 2015. № 10. С. 64-72.
- 160. Калашникова, Г. О. Новые функциональные материалы на основе синтетических аналогов иванюкита и кукисвумита / Г. О. Калашникова, Н. Ю. Яничева // Вестник КНЦ РАН. 2014. № 4. С. 66-75.
- 161. Ганичева, Я.Ю. Новые функциональные материалы из продуктов переработки титанового сырья кольских месторождений / Я.Ю. Ганичева, Г.О. Калашникова, Н.Ю. Яничева, Е.С. Житова // Сборник тезисов Всерос. научно-практ. молодеж. Конф. «Современные исследования в геологии», г. Санкт-Петербург, 25-27 марта 2016 г. СПб: СПбГУ, 2016. С. 20-21.
- 162. Герасимова, Л.Г. Исследование неравновесных химических процессов технологии минерального сырья / Л. Г. Герасимова, М. В. Маслова, А. И. Николаев. М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2014 232 с.
- 163. Матвеев, В. А. Исследования по сернокислотной переработке нефелинового концентрата с получением алюмосиликатного коагулянта и диоксида кремния / В. А. Матвеев, Ю. О. Веляев, Д. В. Майоров // Матер. 2-ой Рос. конф. «Новые подходы в химической технологии минерального сырья», г. Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г.; под ред. А. И. Николаева, М.В. Масловой. Апатиты: КНЦ РАН, 2013. Ч.1 С. 92-94.
- 164. Гельферих, Ф. Иониты: основы ионного обмена / Ф. Гельферих ; пер. с нем. канд. хим. наук Ф. А. Белинской [и др.], под ред. канд. техн. наук С. М. Черноброва. М. : Издательство иностранной литературы, 1962. 490 с.

- 165. Милютин, В. В. Сорбция радионуклидов цезия и стронция на кристаллических титаносиликатах щелочных металлов / В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, Н. Ю. Яничева [и др.] // Радиохимия. 2017. Т. 59. №1. С. 59-62.
- 166. Яничева, Н. Ю. Применение синтетического иванюкита для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатной керамике / Н. Ю. Яничева, О. А. Огинова, Г. О. Калашникова [и др.] // 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 & M, 2015. С. 380-383.
- 167. Бритвин, С. Н. Переработка ЖРО в титанатные керамики SYNROC-типа при помощи LHT-9 и иванюкита / С. Н. Бритвин, Г.Ю. Иванюк, А.И. Николаев [и др.] // Тезисы докладов Международ. симпозиума «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM, г. Санкт-Петербург, 24-26 ноября 2015 г. СПб: ИХС РАН. С. 177.

Приложение 1 Кристаллохимическая характеристика известных соединений фармакосидеритового типа (по [13], с дополнениями)

Каркас		Внекаркасные	-		Параметры ячейки		
Октаэдр.	Октаэдр.	Тетраэдр.	катионы и молекулы	Пр. гр.	a (Å)	c (Å)	Ссыл- ка
катион	анион	катион	K ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.91		18
	OH-		H^+, H_2O	P-43m	7.98		19
	F-		H ₃ O ⁺ , H ₂ O	P-43m	8.02		20
			H ₃ O ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.98		
Fe ³⁺	OH	As ⁵⁺	K ⁺ , H ₃ O ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.96		21
	OH-		Ba ²⁺ , H ₂ O	P-43m	7.94		
			Ba ²⁺ , H ₂ O	P-42m	7.95	8.05	22
	O ²⁻ , OH ⁻		Na ⁺ , K ⁺ , Ba ²⁺ ,	P-43m	7.93		22
	·		H ₂ O				
			K ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.72		18
Al ³⁺	OH ⁻	OH ⁻ As ⁵⁺	Na ⁺ , K ⁺ , H ₃ O ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.73		23
			Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ ,				
			NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ ,	P-43m	7.65-7.73		18
			Ag ⁺ , Tl ⁺ , H ⁺ , H ₂ O			03-1.73	
			Tl ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.74		18
			K ⁺ , H ₃ O ⁺	P-43m	7.71		24
			Ag^+, D_2O	R3m	7.76		25
			Na ⁺ , ND ₄ ⁺ , D ₂ O	R3m	7.77		25
			K ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.71		26
Ge ⁴⁺	O ²⁻	Ge ⁴⁺	K ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	<i>I</i> 23	15.42		. 20
			NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , K ⁺ ,	P-43m	7.71-7.73		27
			Rb^+, Cs^+, H^+, H_2O	T -43III	7.71-7.73		21
			Na ⁺ , H ⁺ , H ₂ O,	R3m	7.73		
			H_2PO_4	KSIII	7.73		
			Na ⁺ , D ⁺ , H ₂ D ₂ P	R3m	7.71		28
			O ₄ , D ₂ O	KSIII	7.71		
			Cs ⁺ , Na ⁺ , H ₂ PO ₄ ,	P-43m	7.72		
			H^+ , H_2O				

Продолжение приложения 1

	Каркас		Внекаркасные		Параметры ячейки		Ссыл-	
Октаэдр. катион	Октаэдр. анион	Тетраэдр. катион	катионы и молекулы	Пр. гр.	a (Å)	c (Å)	ка	
			Ca ²⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , H ₂ PO ₄ , H ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.69		28	
			K^+, H^+	P-43m	7.68			
			NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.71 -7.72		29	
			K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	<i>I</i> 23	15.35 -15.57		30	
Ge^{4+}	O ²⁻	$\mathrm{Ge^{4+}}$	Rb ⁺ , Cs ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.67-7.73			
			Na ⁺ , Rb ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	R3m	7.76		31	
			H ₃ O ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.73		32	
			Cs ⁺ , K ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	P-4b2	10.93	7.80	33	
			C ₄ N ₃ H ₁₃ , H ₂ O	P-43m	7.71		34	
			H ₂ O	P-43m	7.71		31	
	O ²⁻ , OH ⁻		N ₂ H ₅ ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.75		17	
Mo ³⁺	O ²⁻	P^{5+}	Cs^+	P-43m	7.73		35	
			NH ₄ ⁺	P-43m	7.74		36	
			K ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.74			
	OH-		Cs ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.82		37	
				H^+ , K^+ , H_2O	P-43m	7.80		
			H ⁺ , Cs ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.82			
			Cs ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.83		38	
4.		4.	H ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.82			
Ti ⁴⁺	O ²⁻	Si ⁴⁺	Cs^+, H^+, H_2O	P-43m	7.82		39	
			K ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.76			
			Na ⁺ , H ₂ O	R3m	7.81		40	
			K ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.76		33	
	O ²⁻ , OH ⁻		Cs ⁺ , K ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.84			
	ĺ		K ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.76		34	
			Cs^+, K^+, H_2O	P-43m	7.78- 7.83			

Продолжение приложения 1

	Каркас		Внекаркасные		Параметры	ячейки	Ссыл-
Октаэдр. катион	Октаэдр. анион	Тетраэдр. катион	катионы и молекулы	Пр. гр.	a (Å)	c (Å)	ка
			Na ⁺ , H ₂ O	R3m	10.92	13.89	
			Na ⁺ , K ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.86		9
Ti ⁴⁺	O ²⁻ , OH ⁻	Si ⁴⁺	K ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.81		
11	0,011	Si .	Cu ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.85		
			Sr^{2+} , H_2O	P-43m	7.83		41
			Rb ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.81		41
Al ³⁺	OH-	P ⁵⁺	Rb ⁺ , H ₂ O, OH ⁻	P-43m	7.49		42
Ge ⁴⁺ , Al ³⁺	O^{2-}	Ge ⁴⁺ , Al ³⁺	Li ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.71		43
GC ,7H	ge, Ai O Ge,	GC , TH	Na ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	R3m	7.75		
Al ³⁺ , Fe ³⁺	OH-	As ⁵⁺	Ba ²⁺ , H ₂ O	P-43m	7.77		21
Ti ⁴⁺	O ²⁻	Ge ⁴⁺	Cs ⁺ , H ⁺ , H ₂ O	<i>I</i> 23	15.96		44
11		GC .	K^+ , H^+ , H_2O	P-4b2	11.22	7.97	1 77
Ge ⁴⁺ , Al ³⁺	O ²⁻	Ge ⁴⁺	K^+ , H^+ , H_2O	<i>I</i> 23	15.39		45
			$K^{+}, H^{+}, H_{2}O$	P-4b2	11.16	7.92	44
Ti ⁴⁺ , Ge ⁴⁺	O^{2-}	Ge ⁴⁺ , Si ⁴⁺	Cs +, H+, H ₂ O	P-43m	7.94		
			Cs +, H+, H ₂ O	P-43m	7.86- 7.98		
Ti ⁴⁺ , Ge ⁴⁺	O^{2-}	Ge ⁴⁺	Cs +, H+, H ₂ O	P-43m	7.98- 8.02		33
Ti ⁴⁺ , Nb ⁵⁺	O^{2-}	Si ⁴⁺	H^+, K^+, H_2O	P-43m	7.79		33
Ti ⁴⁺ , Nb ⁵⁺	O ²⁻	Si ⁴⁺	H ⁺ , Cs ⁺ , H ₂ O	P-43m	7.86		



ФАНО РОССИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)



АКТ ИСПЫТАНИЙ

сорбционных характеристик неорганических сорбентов, синтезированных в Центре наноматериаловедения Кольского научного центра РАН (ЦНМ КНЦ РАН) и Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

В течение 2014-2015 г.г. в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН) были проведены испытания сорбционных характеристик неорганических сорбентов, синтезированных в Центре наноматериаловедения Кольского научного центра РАН (ЦНМ КНЦ РАН) и ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты. Всего для испытаний было передано 3 образца сорбентов. Все три продукта являются кристаллическими титаносиликатами натрия, по структуре подобные минералу иванюкит–Na и получены в процессе гидротермального синтеза.

Образец №1 - из смеси растворов силиката натрия и оксихлорида титана(IV) с добавкой пероксида водорода; образец № 2 - из смеси растворов силиката натрия, сульфата титана(IV) и титана(III); образец № 3 - из смеси растворов силиката натрия, сульфата титана(IV) и титана(III) с добавкой цинка. По внешнему виду все сорбенты представляют собой мелкокристаллические порошки белого цвета.

Методика испытаний

Сорбционные характеристики образцов определяли на примере сорбции микроколичеств радионуклидов 137 Cs и 90 Sr, а также макроколичеств ионов Ca^{2+} , Eu^{3+} , UO_2^{2+} и Th^{4+} .

Эксперименты проводили в статических условиях путем перемешивания навески воздушно-сухого сорбента с аликвотной раствора в течение 48 часов. Затем смесь

фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность радионуклидов или концентрацию сорбируемых ионов.

В случае сорбции микроколичеств радионуклидов 137 Cs и 90 Sr рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d), а при сорбции ионов Ca^{2+} , Eu^{3+} , UO_2^{2+} и Th^{4+} - значения статической обменной емкости (COE) по формулам 1и 2 соответственно:

$$K_{\rm d} = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{M_c} \tag{1};$$

$$COE = (C_o - C_p) \times V_p / m_c$$
 (2)

где, A_o , A_p — соответственно исходная и равновесная удельная активность радионуклида, $Бк/дм^3$;

 C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе, г/дм³;

 V_p – объем жидкой фазы, см³;

m_c – масса сорбента, г.

Удельную активность радионуклидов 137 Cs и 90 Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», г. Москва). Концентрацию ионов Ca^{2+} , Eu^{3+} , UO_2^{2+} и Th^{4+} определяли объемным комплексонометрическим методом.

Результаты испытаний

Сорбция ¹³⁷Сs

Эксперименты по сорбции 137 Cs проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз (Т: Ж) = 1:400 и времени контакта 48 часов. В качестве жидкой фазы использовали модельные растворы нитрата натрия с концентрацией 0,1 и 1,0 моль/дм³, рH=6,0. Перед началом экспериментов в исходные растворы вносили индикаторные количества радионуклида 137 Cs в количестве $\approx 10^5$ Бк/дм³.

Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию 137 Cs на следующих сорбентах:

- ФНС-10 ферроцианидный сорбент марки ФНС-10 на основе ферроцианида никеля-калия, нанесенного сорбционным способом на силикагель, ТУ 2641-003-51255813 -2007. Производитель ЗАО "Альянс-Гамма" (Россия);
- Термоксид-35 сферогранулированный неорганический сорбент на основе ферроцианида никеля и гидроксида циркония, ТУ 6200-305-12342266-98. Производитель НПФ «Термоксид», г. Заречный Свердловской обл.
- природный клиноптилолит месторождения «Сокирница», Украина фракции 0,25-1,0 мм, ТУ У 14.5-00292540.001-2001. Производитель ООО «Цео-Макс» (г. Раменское Моск. обл.);
- TiSi-БС полукристаллический силикотитанат натрия, синтезированный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев, опытный образец.

Полученные результаты приведены в табл.1.

Таблица 1. Значения коэффициента распределения (K_d) ¹³⁷Cs на различных сорбентах в растворе 0,1 и 1,0 моль/дм³ нитрата натрия

No ofmonyo		K _d ¹³⁷ Cs, cm ³ /r	в растворе:	
№ образца	Наименование образца	0,1M NaNO ₃	1,0M NaNO ₃	
1	Образец № 1	4,1×10 ⁴	1,0×10 ⁴	
2	Образец №2	-	2,5×10 ⁴	
3	Образец №3	-	1,6×10 ⁴	
4	TiSi-БС	1,7×10 ⁵	6,2×10 ⁴	
5	Термоксид-35	1,2×10 ⁵	8,1×10 ⁴	
6	ФНС-10	8,4×10 ⁴	7,3×10 ⁴	
7	Клиноптилолит	2,1×10 ³	113	

Сорбция радионуклида ⁹⁰Sr и ионов Са²⁺

Эксперименты по сорбции 90 Sr и ионов Ca^{2+} проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз (Т: Ж) = 1:200 и времени контакта 48 часов. В качестве жидкой фазы использовали модельный раствор хлорида кальция с концентрацией 0,02 г-экв/дм³, рH=6,0; рH=6,0 в который перед началом экспериментов вносили индикаторные количества радионуклида 90 Sr в количестве $\approx 10^5$ Бк/дм³.

Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию 90 Sr и Ca $^{2+}$ на следующих сорбентах:

- КУ-2×8 сильнокислотный сульфокатионит;
- КЛ природный клиноптилолит Шивертуйского месторождения (Читинская обл.):
- МДМ сорбент на основе модифицированного диоксида марганца (ТУ 2641-001-51255813-2007);
- NaA синтетическом цеолите марки A (ТУ 2163-003-15285215-2006) производства Ишимбайского спецхимзавода катализаторов (Республика Башкортостан).
- TiSi-БС полукристаллический силикотитанат натрия, синтезированный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев.

Полученные значения коэффициента распределения (K_d) 90 Sr и статической обменной емкости (COE) по Ca^{2+} приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения коэффициента распределения $(K_d)^{90}$ Sr и статической обменной емкости (COE) по Ca^{2+} на различных сорбентах

Наименование сорбента	K_d 85Sr, cm ³ / Γ	СОЕ, мг-экв/г
Образец № 1	1,9×10 ⁴	2,30
Образец № 2	2,9×10 ⁴	2,39
TiSi-БC	2,5×10 ⁴	1,78
NaA	$4,4\times10^{3}$	3,30
Клиноптилолит	310	0,68
КУ-2×8	216	3,60
МДМ	$1,4\times10^{3}$	1,20

Сорбция ионов Еи³⁺

Эксперименты по сорбции ионов Eu^{3+} проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз (Т: Ж) = 1:200 и времени контакта 48 часов. В качестве жидкой фазы использовали модельный раствор нитрата европия с концентрацией 0,52 г/дм 3 , pH=2,0. Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию ионов Eu^{3+} на следующих сорбентах:

- КУ-2×8 сильнокислотный сульфокатионит;
- S-957 катионит, содержащий фосфоновые и сульфогруппы производства фирмы «Purolite».
- TiSi-БС полукристаллический силикотитанат натрия, синтезированный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев, опытный образец.

Полученные результаты приведены в табл.3.

Таблица 3. Значения статической емкости (СОЕ) различных сорбентов по европию

Сорбент	Образец №1	Образец №2	КУ-2×8	S-957	TiSi-БС
СОЕ, мг/г	< 0,1	< 0,1	197	294	1,3

Сорбция ионов UO₂²⁺

Эксперименты по сорбции ионов UO_2^{2+} проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз (Т: Ж) = 1:200 и времени контакта 48 часов. В качестве жидкой фазы использовали сернокислый модельный раствор состава, г/дм³: $UO_2^{2+} - 1,34$ (по урану), $H_2SO_4 - 0,5$; pH=1,67. Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию ионов UO_2^{2+} на следующих сорбентах:

- S-957 катионит, содержащий фосфоновые и сульфогруппы производства фирмы «Purolite»;
- PFA-600 высокоосновной анионит производства фирмы «Purolite».
- TiSi-БС полукристаллический силикотитанат натрия, синтезированный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев, опытный образец.

Полученные результаты приведены в табл.4.

Таблица 4. Значения статической емкости (СОЕ) различных сорбентов по урану

Сорбент	Образец №1	Образец №2	PFA-600	S-957	TiSi-БС
СОЕ, мг/г	< 0,1	< 0,1	98	363	115

Сорбция ионов Th⁴⁺

Эксперименты по сорбции ионов Th^{4+} проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз (T: Ж) = 1:200 и времени контакта 48 часов. В качестве жидкой фазы использовали азотнокислый модельный раствор состава, г/дм³: Th^{4+} - 0,83, HNO_3 - 19. Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию ионов Th^{4+} на следующих сорбентах:

- S-957 катионит, содержащий фосфоновые и сульфогруппы производства фирмы «Purolite»;
- TiSi-БС полукристаллический силикотитанат натрия, синтезированный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев, опытный образец.

Полученные результаты приведены в табл.5.

Таблица 5. Значения статической емкости (СОЕ) различных сорбентов по торию

Сорбент	Образец №1	Образец №2	S-957	TiSi-БС
СОЕ, мг/г	10,2	13,7	380	88

Заключение:

- 1. Образцы неорганических сорбентов, синтезированных в КНЦ РАН (ИХТРЭМС, ЦНМ), обладают высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к 137 Cs. Значения K_d 137 Cs на данных сорбентах сопоставимы со значениями, полученными на ферроцианидных сорбентах и силикотитанате натрия, синтезированном в ИСПЭ НАН Украины.
- 2. Образцы неорганических сорбентов КНЦ РАН, обладают высокими сорбционноселективными характеристиками по отношению к 90 Sr. Значения K_d 90 Sr в присутствии ионов кальция составляет более 10^4 , что превышает значения для всех других изученных сорбентов и находится на одном уровне со значениями, полученными на силикотитанате натрия, синтезированном в ИСПЭ НАН Украины.
- 3. Образцы неорганических сорбентов КНЦ РАН практически не сорбируют ионы Eu^{3+} и UO_2^{2+} даже из слабокислых сред.
- 4. Образцы неорганических сорбентов КНЦ РАН обладают невысокой емкостью при сорбции тория из слабокислых сред (10-13 мг/г), что значительно ниже, по сравнению с промышленными ионообменными смолами, например, катиониту, содержащего фосфоновые и сульфогруппы марки S-957 производства фирмы «Purolite».
- 5. Образцы неорганических сорбентов, синтезированных в КНЦ РАН могут быть использованы, как высокоселективные сорбенты для извлечения радионуклидов цезия и стронция из растворов сложного солевого состава.

Заведующий лабораторией, доктор химических наук

Милютин В.В.

Научный сотрудник, кандидат химических наук

Некрасова Н.А.



ФАНО РОССИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)



АКТ ИСПЫТАНИЙ

сорбционных характеристик неорганических сорбентов, синтезированных в Центре наноматериаловедения Кольского научного центра РАН (ЦНМ КНЦ РАН)

В 2015-2016 гг. в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН) были проведены испытания сорбционных характеристик неорганических сорбентов, синтезированных в Центре наноматериаловедения Кольского научного центра РАН (ЦНМ КНЦ РАН), г. Апатиты. Всего для испытаний было передано 4 образца сорбентов:

- S-N 103 синтетический иванюкит;
- SL3 слоистый титаносиликат;
- SL3:Cs модифицированный цезием слоистый титаносиликат;
- LHT-9 слоистый титаносиликат в гидразониевой форме.

По внешнему виду все сорбенты представляли собой мелкокристаллические порошки белого цвета. Предварительной обработке предоставленные образцы не подвергались.

Методика испытаний

Сорбционные характеристики образцов определяли на примере сорбции микроколичеств радионуклидов 137 Cs и 90 Sr. Эксперименты проводили в статических условиях путем перемешивания навески воздушно-сухого сорбента с массой $0,100\,\mathrm{r}$ с $20\,\mathrm{m}$

 cm^3 раствора (Т: Ж) = 1:200 в течение 48 часов. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность радионуклидов. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) соответствующего радионуклида по формуле:

$$K_{d} = \frac{A_{0} - A_{p}}{A_{p}} \times \frac{V_{p}}{m_{c}}$$

где, A_o , A_p — соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате, $\mathsf{Б} \mathsf{k}/\mathsf{д} \mathsf{m}^3$;

 V_p – объем жидкой фазы, см³;

m_c – масса сорбента, г

Удельную активность 137 Cs и 90 Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», г. Москва).

При сорбции 90 Sr из растворов солей кальция кроме значений K_d 90 Sr рассчитывали значения статической обменной емкости (СОЕ) по кальцию по формуле:

$$COE = (C_o - C_p) \times V_p / m_c$$

 $C_{o}\,,\,C_{p}$ - исходная и равновесная концентрация ионов Ca^{2+} в растворе, г-экв/дм 3 ;

 V_p – объем жидкой фазы, см³;

m_c – масса сорбента, г

Концентрацию ионов кальция в растворах определяли объемным комплексонометрическим методом.

Результаты испытаний

Сорбция ¹³⁷Сs

При сорбции ¹³⁷Cs в качестве жидкой фазы использовали следующие растворы:

- 1,0 моль/дм³ NaNO₃, pH=6,0;
- модельный раствор кубового остатка АЭС с реактором типа РБМК, г/дм³: NaNO₃-298; KNO₃-14,1; NaOH-4,0, pH=13,0;
- Модельный раствор кубового остатка АЭС с реактором типа BBЭP, г/дм³: NaNO₃-146; KNO₃-14,1; бораты -100 (в пересчете на H₃BO₃), pH=12,0.

Перед началом экспериментов в растворы вносили метку радионуклида $^{137}\mathrm{Cs}$ в количестве около $10^5~\mathrm{Бк/дm^3}$.

Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию 137 Cs на следующих сорбентах:

- **TiSi-**BC полукристаллический силикотитанат натрия, синтезированный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев, опытный образец;
- ФНС-10 ферроцианидный сорбент марки ФНС-10 на основе ферроцианида никеля-калия, нанесенного сорбционным способом на силикагель, ТУ 2641-003-51255813 -2007. Производитель ЗАО "Альянс-Гамма" (Россия);
- **Термоксид-35** сферогранулированный неорганический сорбент на основе ферроцианида никеля и гидроксида циркония, ТУ 6200-305-12342266-98. Производитель НПФ «Термоксид», г. Заречный Свердловской обл.

Полученные результаты приведены в табл 1.

Таблица 1. Значения коэффициента распределения (K_d) ¹³⁷Cs на различных сорбентах

Наименование	K _d ¹³⁷ Cs, см ³ /г в растворе:				
образца	1,0M NaNO ₃	кубовый остаток РБМК	кубовый остаток ВВЭР		
S-N 103	1,9×10 ⁴	1,7×10 ³	120		
SL3	3,9×10 ⁴	2,3×10 ³	-		
SL3:Cs	76	-	25		
LHT-9	502	-	< 1		
TiSi-БС	1,7×10 ⁵	-	620		
ФНС-10	7,3×10 ⁴	30	550		
Термоксид-35	8,1×10 ⁴	8,2×10 ³	1,9×10 ³		

Представленные результаты показывают, что среди изученных образцов титаносиликатов наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к 137 Cs обладают S-N 103 и SL3.

На образце S-N 103 была изучена зависимость $(K_d)^{137}$ Cs от pH равновесной жидкой фазы при постоянной концентрации ионов натрия в растворе $(0,5 \text{ моль/дм}^3)$. Варьирование pH проводили путем добавления в раствор нитрата натрия разбавленных растворов HNO $_3$ или NaOH. Полученные результаты приведены на рис.1.

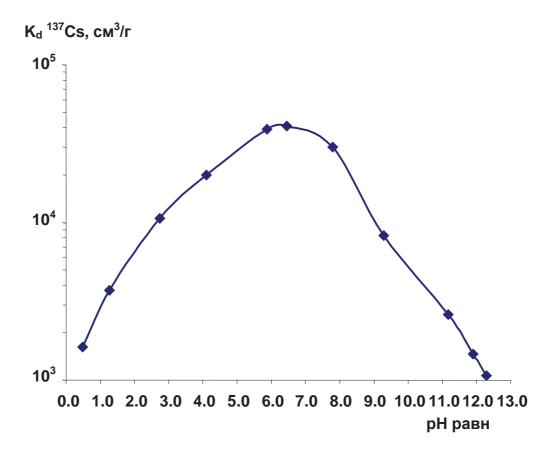


Рис.1 Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от pH равновесной жидкой фазы на образце S-N 103

Представленные результаты показывают, что максимальная сорбция 137 Cs на образце S-N 103 наблюдается при pH =5-7.

На рис. 2 представлены зависимости значения K_d ¹³⁷Cs от концентрации ионов натрия и калия в растворе.

Полученные графики зависимостей в билогарифмических координатах представляют собой прямые линии. При обработке полученных зависимостей по методу наименьших квадратов рассчитаны параметры аппроксимации зависимости $\lg K_d = A \lg C + B$, где A и B – константы. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры аппроксимации зависимости $\lg K_d = A \lg C + B$, где A и B – константы, с коэффициентом корреляции R

Система	Значения параметров			
	A	В	R	
Cs-Na	-1.21	4.74	0.987	
Cs-K	-1.04	3.13	0.999	

Значение тангенса угла наклона (параметр A) в обеих системах близко к единице, что свидетельствует об ионообменном механизме сорбции цезия. По значению параметра В были рассчитаны соответствующие константы обмена ($K_{\text{обм}}$) по формуле:

$$\lg K_{o\delta M} = B - \lg Q$$
,

где Q – полная емкость сорбента, ммоль/г.

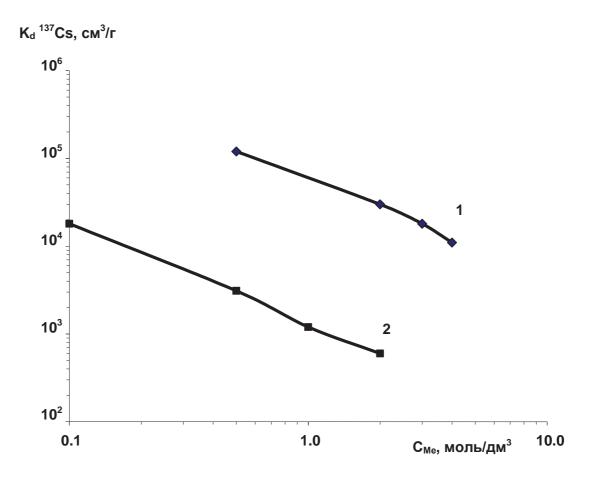


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения $(K_d)^{137}$ Cs на синтетическом иванюките от равновесной концентрации ионов натрия (1) и калия (2)

В табл. 3 приведены рассчитанные по приведенному выше уравнению значения K_{06M} для синтетического иванюкита. При расчетах значение Q принимали равным 1,5 ммоль/г. Для сравнения в таблице приведены значения K_{06M} для полукристаллического силикотитаната натрия, синтезированного в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев (образец TiSi-БС).

Таблица 3. Значения константы обмена ($K_{\text{обм}}$) для систем Cs-Na и Cs-K на различных образцах сорбентов

Наименование образца	Значения Кобм для систем:		
ттанженование образца	Cs-Na	Cs-K	
Синтетический иванюкит	$3.7 \cdot 10^4$	896	
TiSi-БС	$1.2 \cdot 10^5$	677	

Полученные результаты показывают, что по селективности к цезию в присутствии ионов натрия синтетический иванюкит уступает образцу TiSi-БC, а в присутствии ионов калия – превосходит последний.

Сорбция радионуклида ⁹⁰Sr и ионов Ca²⁺

Эксперименты по сорбции 90 Sr и ионов Ca²⁺ на образце **S-N 103** проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз (T: Ж) = 1:200 и времени контакта 48 часов. В качестве жидкой фазы использовали модельный раствор хлорида кальция с концентрацией 0,02 г-экв/дм³, pH=6,0, в который перед началом экспериментов вносили индикаторные количества радионуклида 90 Sr в количестве около 10^5 Бк/дм³.

Для получения сравнительных характеристик образца S-N 103 в аналогичных условиях проводили сорбцию 90 Sr и Ca $^{2+}$ на следующих сорбентах:

- **КУ-2**×8 сильнокислотный сульфокатионит;
- **К**Л природный клиноптилолит Шивертуйского месторождения (Читинская обл.);
- МДМ сорбент на основе модифицированного диоксида марганца (ТУ 2641-001-51255813-2007);
- **NaA** синтетическом цеолите марки A (ТУ 2163-003-15285215-2006) производства Ишимбайского спецхимзавода катализаторов (Республика Башкортостан).
- **TiSi-БС** полукристаллический силикотитанат натрия, синтезированный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев, опытный образец.

Полученные значения коэффициента распределения $(K_d)^{90}$ Sr и статической обменной емкости (COE) по Ca^{2+} приведены в табл. 4.

Таблица 4. Значения коэффициента распределения (K_d) 90 Sr и статической обменной емкости (COE) по Ca^{2+} на различных сорбентах

Наименование сорбента	K_d 90Sr, cm ³ / Γ	СОЕ, мг-экв/г
S-N 103	8,6×10 ³	2,40
TiSi-БC	2,5×10 ⁴	1,78
NaA	4,4×10 ³	3,30
Клиноптилолит	310	0,68
КУ-2×8	216	3,60
МДМ	$1,4\times10^{3}$	1,20

Приведенные результаты показывают, что образец **S-N 103** обладает высокими сорбционными характеристиками по отношению к 90 Sr в присутствии конкурирующих ионов Ca^{2+} .

Для образца **S-N 103** были определены зависимости K_d ⁹⁰Sr от концентрации ионов Na $^+$ и Ca $^{2+}$. Полученные результаты приведены на рис. 3.

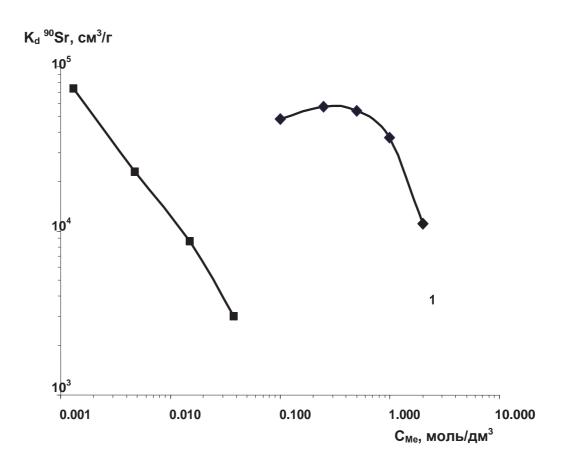


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения (K_d) 90 Sr на синтетическом иванюките от равновесной концентрации ионов натрия (1) и кальция (2)

Полученные результаты показывают, что влияние ионов натрия и кальция на сорбцию стронция сказывается по-разному. Присутствие ионов Na^+ до концентрации $0,5\,$ моль/дм 3 практически не влияет на сорбцию 90 Sr, что может быть связано с цеолитным механизмом сорбции. В присутствии ионов Ca^{2+} сорбция 90 Sr закономерно снижается при увеличении концентрации макрокомпонента. Линейный характер зависимости K_d 90 Sr от концентрации ионов Ca^{2+} свидетельствует об ионообменном механизме сорбции в данной системе.

Сорбция ⁹⁰Sr из морской воды

Эксперименты по сорбции 90 Sr из морской воды проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз (Т:Ж) = 1:200 и времени контакта 48 часов. Состав модельного раствора, имитирующего морскую воду, г/дм³: Na⁺-10,29; K⁺- 0,38; Mg²⁺ - 1,23; Ca²⁺-0,39; Sr²⁺-0,0074; Cl⁻ 18,51; SO₄²⁻ -2,59; HCO₃⁻ -0,123; Br⁻ -0,064; H₃BO₃ - 0,024, pH=7,5. Перед началом экспериментов в раствор вносили индикаторные количества радионуклида 90 Sr в количестве около 10^5 Бк/дм³ и выдерживали в течение 3 суток при комнатной температуре для достижения равновесия различных ионных форм стронция.

Для получения сравнительных характеристик, в аналогичных условиях проводили сорбцию на сорбентах TiSi-БC, МДМ и на сорбционно-реагентом материале (CPM-Sr) на основе силиката бария, синтезированном в Институте химии ДВО РАН, г. Владивосток. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5. Значения коэффициента распределения (K_d) ⁹⁰Sr при сорбции из морской воды

Сорбент	S-N 103	SL3	LHT-9	TiSi-БС	МДМ	CPM-Sr
K_d 90Sr, cm ³ / Γ	61±3	29±2	95±5	520±20	590±30	6400±330

Полученные результаты показывают, что наиболее эффективным при сорбции стронция из морской воды является сорбционно-реагентный материал **СРМ-Sr**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные испытания показали, что образцы **S-N103** (синтетический иванюкит) и **SL3** (слоистый титаносиликат), синтезированные в ЦНМ КНЦ РАН обладают высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к 137 Cs и 90 Sr и могут быть использованы в качестве эффективных сорбентов для извлечения радионуклидов цезия и стронция из растворов сложного солевого состава.

Заведующий лабораторией, доктор химических наук

Милютин В.В.

Научный сотрудник, кандидат химических наук

Некрасова Н.А.