

На правах рукописи



Кутихина Екатерина Анатольевна

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

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск – 2021

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук".

Научный руководитель: **Верещагина Татьяна Александровна**
доктор химических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Ханхасаева Сэсэгма Цыреторовна**
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник
лаборатории инженерной экологии, ФГБУН Байкальский институт
природопользования Сибирского отделения Российской академии наук

Лосев Владимир Николаевич
доктор химических наук, профессор кафедры композиционных
материалов и физико-химии металлургических процессов Института
цветных металлов и материаловедения, ФГАОУ ВО «Сибирский
федеральный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

Защита состоится « 20 » апреля 2021 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.075.05, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, адрес сайта <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан « » февраля 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.075.05,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

Таким образом, разработка сорбционных способов включения радионуклидов жидких отходов в матричные материалы с минералоподобной структурой с использованием

микросферических компонентов летучих зол тепловой энергетики является весьма актуальной, поскольку направлена на ресурсосбережение и решение экологических проблем как угольной, так и ядерной энергетик.

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

Цель работы – получение сорбционно-активных композиций заданного состава и строения на основе Zr-содержащих соединений (циркономолибдаты, цирконосиликаты, диоксид циркония) и узких фракций ценосфер летучих энергетических зол для эффективного извлечения из водных сред и иммобилизации в минералоподобной форме катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} как имитаторов ^{137}Cs , ^{90}Sr и An (III).

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

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

Научная новизна. Впервые исследовано влияние состава реакционных сред и условий синтеза на получение композиций различного дизайна на основе узких фракций ценосфер и Zr-содержащих соединений, включая циркономолибдаты разного состава, микропористые цирконосиликаты и диоксид циркония, обладающих сорбционными свойствами в отношении катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} . Впервые получены микросферические композиции со структурой «ядро-оболочка», содержащие в качестве сорбционно-активных компонентов циркономолибдаты и микропористые цирконосиликаты различного состава, а также композитные цеолиты с топологией каркаса типа анальцим, содержащие включения аморфного ZrO_2 , для которых изучены сорбционные свойства в отношении катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} и определены такие параметры сорбции, как коэффициент распределения ($K_D \sim 10^4-10^5$ мл/г) и предельная сорбционная ёмкость. Определены условия фазового превращения Nd^{3+} -формы циркономолибдатного сорбента в полифазную систему с включением катиона Nd^{3+} в структуру каркасного циркономолибдата $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ и $Nd^{3+}/Sr^{2+}/Cs^+$ -обменных форм композитного

анальцима в цирконоалюмосиликатную керамику на основе нефелина и тетрагонального диоксида циркония.

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

Петербург, 2019 г.), Энергетика XXI века: Устойчивое развитие и интеллектуальное управление (г. Иркутск, 2020 г.), V Всероссийская молодежная конференция (г. Уфа, 2020 г.).

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

Личный вклад автора состоит в проведении основного объёма описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определения способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, описаны новизна, значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы и дано описание структуры диссертации.

В первой главе представлен анализ литературы, в котором рассмотрены основные типы сорбентов, применяемых в качестве прекурсоров минералоподобных форм иммобилизации РАО. Проанализированы положительные и отрицательные стороны способов их получения.

Изучены характеристики неорганических ионообменных материалов, используемых для извлечения цезия, стронция и актиноидов для их дальнейшей локализации в минералоподобной форме.

Установлено, что в настоящее время не существует технологических процессов, позволяющих производить комплексную одностадийную очистку ЖРО с возможностью дальнейшего длительного содержания продуктов очистки в стабильном состоянии.

Рассмотрено выделение алюмосиликатных микросфер летучих энергетических зол от сжигания угля и их использование в сорбционной схеме иммобилизации компонентов жидких

радиоактивных отходов. На основании литературного обзора поставлены основные задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** изложены методические вопросы работы. В частности, приведены основные характеристики использованных узких фракций цеолитов и методика получения носителей на их основе. Приведены методики синтеза композитных сорбентов, а также сведения о приборах и физико-химических методах (СЭМ, EDX-картирование, РФА, СТА, удельная поверхность и пористость, ААС и ИСП-МС и др.), использованных для исследования полученных образцов, а также приведены реактивы и материалы, необходимые для синтеза сорбентов.

Физические характеристики, макрокомпонентный и фазовый состав узких фракций цеолитов (далее – $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) представлены в таблице 1. На рисунке 1 представлены микрофотографии узких фракций цеолитов.

Таблица 1 – Макрокомпонентный, фазовый состав (мас. %) и физические характеристики узких фракций цеолитов

Параметры	Характеристики узких фракций			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Химический состав, мас. %				
SiO_2	67,6	67,52	65,9	59,90
Al_2O_3	21,0	21,27	26,51	34,90
Fe_2O_3	3,0	3,46	2,71	1,10
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас. %)	3,2	3,2	2,5	1,7
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас. %) в стекле	3,1	3,0	2,7	5,4
Фазовый состав, мас. %				
Стеклофаза	95,4	91,5	91,3	63,5
Муллит	0,8	1,5	5,3	34,7
Кварц	3,4	6,7	3,1	1,5
Физические характеристики				
Насыпная плотность, г/см^3	0,38	0,38	0,35	0,42
Средний диаметр, мкм	146	144	178	76
Кажущаяся толщина оболочки, мкм	н.о.	6,8	7,8	4,1

*н.о. – не определяли

Сорбцию катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} проводили в равновесных условиях при комнатной температуре путём контактирования сорбента с раствором CsNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ заданной концентрации в интервале 0,5–50 мг/л. Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат и исходный раствор анализировали на содержание катионов металлов.

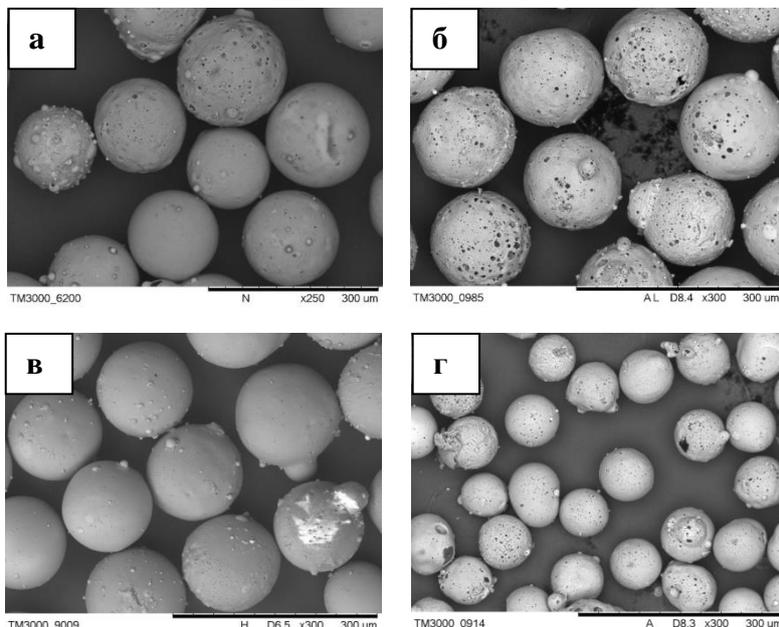


Рисунок 1 – РЭМ снимки узких фракций ценосфер:
а – образец № 1; б – образец № 2; в – образец № 3; г – образец № 4

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

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

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

Результаты представляли в виде зависимости $A_p = f(C_p)$, аппроксимированной уравнением Ленгмюра:

$$A_p = a_m \frac{b \cdot C_p}{1 + b \cdot C_p},$$

где a_m – ёмкость сорбента при насыщении, мг/г; b – константа уравнения Ленгмюра, л/мг.

Эффективность сорбции (E , %) рассчитывали по формуле $E = (1 - C_p/C_0) \cdot 100\%$, которую также оценивали на основании величины коэффициента распределения ($K_D = A_p/C_p$, мл/г), рассчитанной для линейной части изотермы при $C_p < 1$ мг/л.

В третьей главе приведены результаты исследования полученных композитных сорбентов.

Циркономолибдатные сорбенты на основе композиций слоистых циркономолибдатов со связующим SiO_2

Были синтезированы неорганическая и гибридная композиции на основе слоистого циркономолибдата¹ со связующим SiO_2 и нанесением на поверхность частиц неорганической

¹ Vereshchagina, T.A. A novel layered zirconium molybdate as a precursor to a ceramic zirconomolybdate host for lanthanide bearing radioactive waste / T.A. Vereshchagina [et al.] // Journal of Materials Chemistry.– 2011.– Vol. 21.– P. 12001–12007.

композиции фосфорсодержащего компонента бис-(2,4,4-триметилпентил)-фосфината натрия. Сорбционные свойства полученных композиций были исследованы в отношении катионов Nd^{3+} .

По экспериментальным данным построены изотермы сорбции, которые были аппроксимированы уравнением Ленгмюра (рисунок 2 а, б). Максимальное значение сорбционной ёмкости порядка 30 мг/г наблюдается для неорганической композиции 15% SiO_2/NZM и 50 мг/г – для гибридной композиции 10% $\text{Na}^+\text{-C-272}/\text{SiO}_2/\text{NZM}$. Установлено, что обе композиции позволяют извлекать катионы Nd^{3+} из растворов азотнокислого неодима с коэффициентом распределения (K_D) порядка 10^4 мл/г.

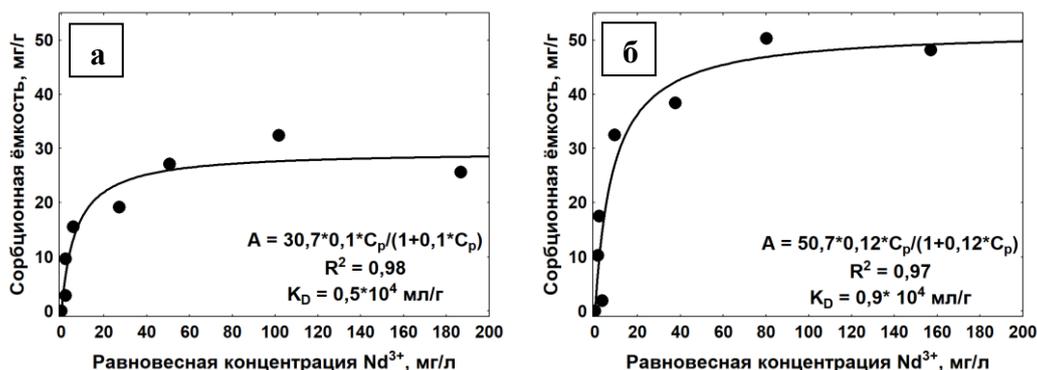


Рисунок 2 – Изотермы сорбции Nd^{3+} на композитных циркономолибдатных сорбентах:
 а – 15% SiO_2/NZM ; б – 10% $\text{Na}^+\text{-C-272}/\text{SiO}_2/\text{NZM}$
 (точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)

Изучена возможность включения сорбированной формы Nd^{3+} в целевую фазу структурного типа $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (структурный аналог минерала коснарит или NZP фазы) путём твердофазного превращения сорбента при 650 °С. Показано, что обе композиции с сорбированными катионами Nd^{3+} претерпевают твердофазную кристаллизацию с образованием полифазной системы, в которой содержание целевой фазы $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ составляет около 30% (таблица 2).

Таблица 2 – Фазовый состав (% мас.) продуктов твердофазной кристаллизации прекурсоров на основе неорганической и гибридной композиций

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

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

Микросферические композитные сорбенты с активным компонентом на основе мезопористого циркономолибдата

Синтез микросферической композиции на основе мезопористого циркономолибдата и ценосфер (образец 4, таблица 1) был осуществлен в гидротермальных условиях при 150 °С из реакционной среды, содержащей ценосферы, $ZrOCl_2$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (образец $mZrO_2-MoO_3/(SiO_2-Al_2O_3)$, $Mo/Zr \sim 0,4$). Часть микросферического продукта синтеза была дополнительно обработана в гидротермальных условиях молибдатом натрия для повышения отношения Mo/Zr в продукте (образец $Mo-mZrO_2-MoO_3/(SiO_2-Al_2O_3)$, $Mo/Zr \sim 4-30$). На рисунке 3 приведена структура полученных продуктов, а в таблице 3 – их текстурные и сорбционные характеристики.

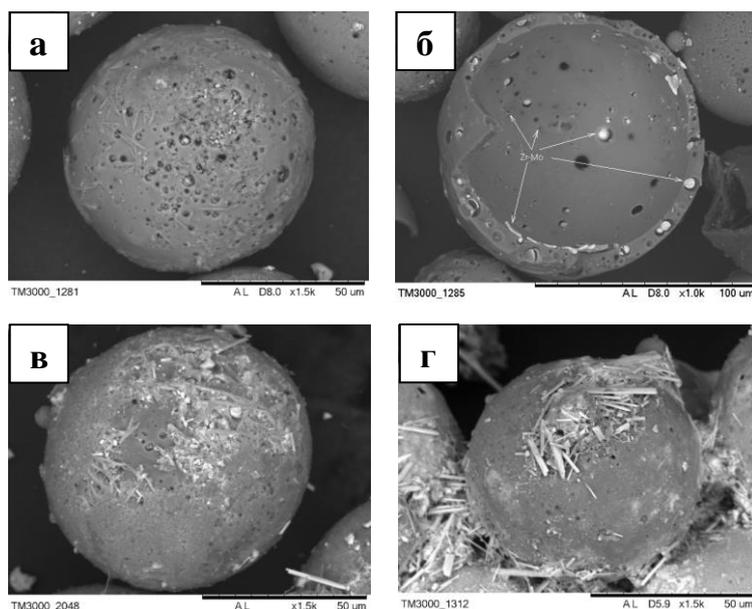


Рисунок 3 – РЭМ снимки композиции $mZrO_2-MoO_3/(SiO_2-Al_2O_3)$ (а, б) и $Mo-mZrO_2-MoO_3/(SiO_2-Al_2O_3)$ (в, г)

Анализ пористой структуры и состава первого продукта показал, что нанесённый циркономолибдат представляет собой микромезопористый материал с удельной поверхностью около $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером пор в интервале $10-40 \text{ \AA}$ с $D_{\text{max}} \sim 15 \text{ \AA}$. Величина удельной поверхности этой композиции составила $15 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует степени нанесения циркономолибдата около 8 %.

Как видно на РЭМ снимках (рисунок 3 а, б), в микросферическом продукте первой стадии синтеза нанесенный компонент локализуется как на поверхности, так и в порах носителя. На поверхности продукта второй стадии присутствуют палочковидные образования на основе кристаллической фазы, неидентифицируемой методом РФА, которая по данным РЭМ-ЭДС характеризуется повышенным содержанием молибдена ($Mo/Zr > 30$) и, скорее всего, является разновидностью мезопористого гексагонального молибдата, образующегося в кислой среде из молибдата натрия. Основная часть поверхности глобул покрыта плёнкой молибдата циркония с $Mo/Zr \sim 4-8$, в которой Zr и Mo распределены неравномерно.

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

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

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

* расчет на 1 г активного компонента

Увеличение соотношения Mo/Zr путём взаимодействия композиции с Na_2MoO_4 привело к ожидаемому повышению ёмкости. При этом для обеих композиций характерны коэффициенты распределения до 10^4 мл/г.

Микросферические композитные сорбенты с активным компонентом на основе кристаллического циркономолибдата $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Синтез кристаллического циркономолибдата был осуществлен в гидротермальных условиях в две стадии при относительно невысоких температурах с получением на промежуточной стадии композиции с нанесенным мезопористым диоксидом циркония. В качестве прекурсора микросферической подложки использовали узкую фракцию ценосфер (образец 2, таблица 1). На рисунке 4 а, б представлены РЭМ снимки микросферической композиции с кристаллическим циркономолибдатом.

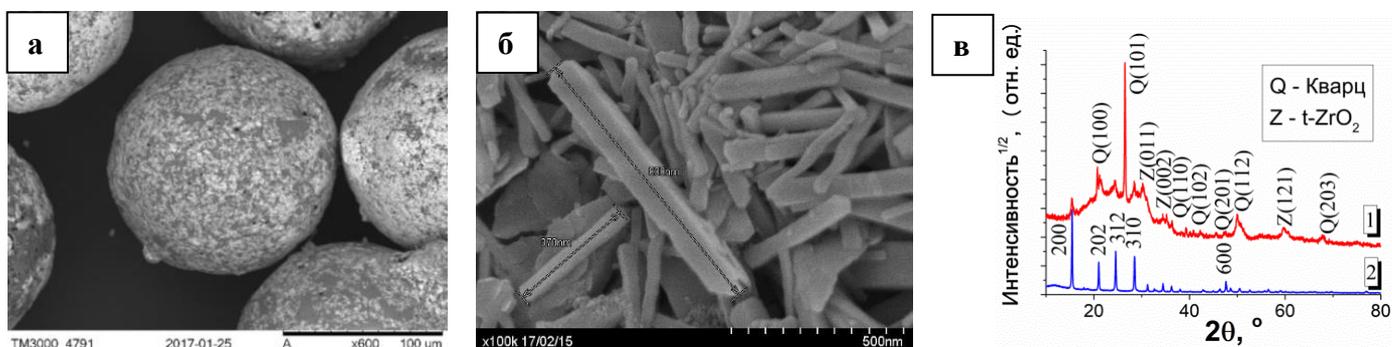


Рисунок 4 – РЭМ снимки микросферической композиции $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ (а), фаза $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ на поверхности носителя (б) и дифрактограмма композита $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2/(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ (в-1) и фазы $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (в-2)

Представленные данные в совокупности с результатами РФА (рисунок 4 в) свидетельствуют о формировании на поверхности носителя наноструктурированной фазы тетрагонального молибдата циркония $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ ($a = 11,446$ (1) Å; $c = 12,490$ (2) Å), состоящего из удлиненных кристаллитов толщиной 20–100 нм и длиной 100–800 нм. Для сравнения получена индивидуальная фаза молибдата циркония с толщиной кристаллитов 0,5–1 микрон и длиной 5–7 микрон.

Изучение сорбционных свойств чистого циркономолибдата $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ и микросферической композиции, содержащей данную фазу, в отношении катионов Nd^{3+} , Sr^{2+} и Cs^+ показало, что оба материала сорбируют эти катионы с повышенным средством к Nd^{3+} и Sr^{2+} и незначительной ёмкостью в отношении Cs^+ (рисунок 5).

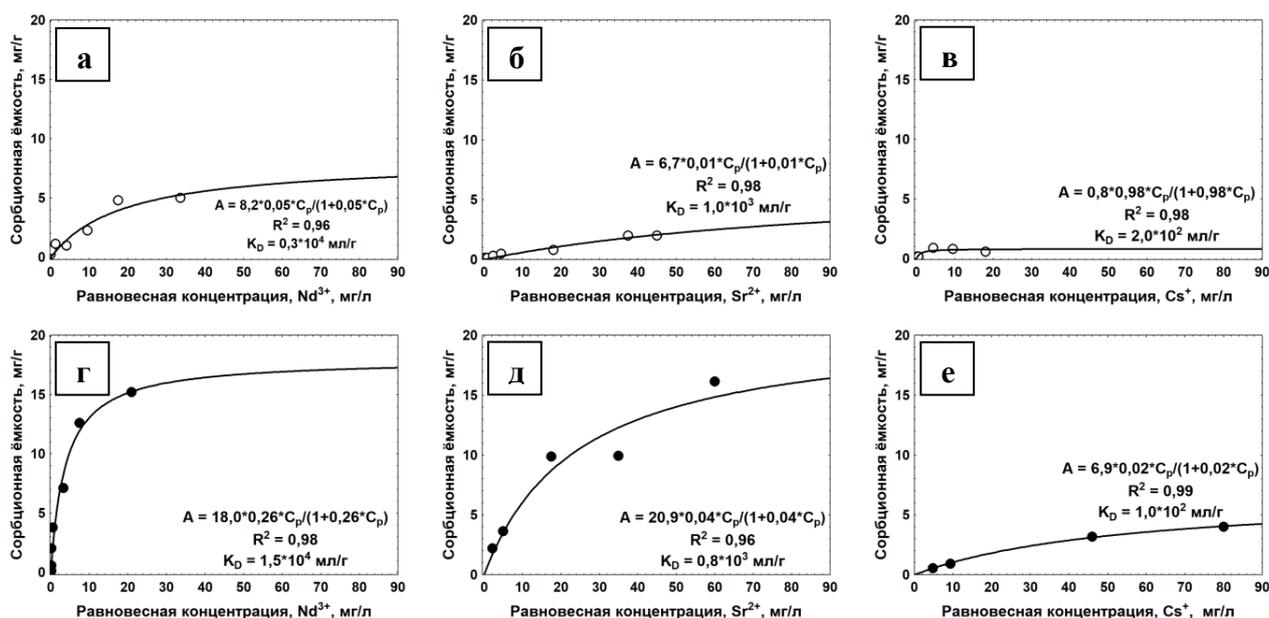


Рисунок 5 – Изотермы сорбции Nd^{3+} , Sr^{2+} и Cs^+ для чистой фазы $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ (белые точки) и композиции $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2/(SiO_2-Al_2O_3)$ (черные точки):

а, б, в – чистая фаза $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$; г, д, е – композиция $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2/(SiO_2-Al_2O_3)$ (точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)

Экспериментально полученные значения величины сорбции удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра с K_D , снижающимся в ряду $Nd^{3+} > Sr^{2+} > Cs^+$ (рисунок 5). Установлено также, что микросферическая композиция проявляет повышенную сорбционную способность в отношении катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} по сравнению с индивидуальной микроразмерной фазой $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$, а также селективность в отношении Nd^{3+} или Sr^{2+} с K_D порядка 10^4 и 10^3 мл/г, соответственно. Очевидно, это связано с уменьшением размера кристаллов активной фазы и увеличением площади контакта сорбент-адсорбтив, способствующее усилению взаимодействия ионов с поверхностными активными группами.

Высказано предположение, что селективность может быть связана с особенностями структуры данного циркономолибдата и возможностью встраивания катионов металла в соразмерные позиции в кристаллической решетке за счет взаимодействия с ОН группами и вытеснения слабосвязанных молекул воды. При этом возможность размещения катионов в

позициях решетки, занятых молекулами воды, определяется размерными эффектами, в частности, межатомными расстояниями между молекулами воды и ближайшими атомами кислорода, равными 2,679–2,808 Å. Расчётные длины связей Nd–O, Sr–O, Cs–O составляют 2,2506, 2,5801, 2,8626 Å, соответственно. Следовательно, этому критерию удовлетворяют только катионы Nd³⁺ и Sr²⁺, в то время как катион Cs⁺ в виду большего размера не способен встраиваться в кристаллическую решетку. Результаты термогравиметрических исследований фазы ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ и композиции до и после сорбции неодима подтвердили это предположение.

Микросферические цирконосиликатные сорбенты с активным компонентом на основе микропористых цирконосиликатов

Выбор микропористых цирконосиликатов в качестве сорбционно-активного компонента обусловлен высокой способностью их структур к ионному обмену и высоким сродством их слоистых и аморфных структур различного состава к ионам щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов ($K_D > 10^5$ для Sr²⁺, Ba²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Pb²⁺), в том числе в присутствии высокого солевого фона (1M NaNO₃)².

К перспективным типам цирконосиликатов относят структуры с гетерополиэдрическим каркасом состава ZrSi₃O₉, как например, илерит Na₂ZrSi₃O₉·3H₂O (HIL, гекс. синг., пр. гр. R32, a = 10,56 Å, c = 15,85 Å) и гейдоннеит Na₂ZrSi₃O₉·2H₂O (GAI, орторомб. синг., пр. гр. P2₁nb, a = 11,74, b = 12,97, c = 6,73 Å).

Прямой одностадийный синтез цирконосиликатных композиций с ценосферами довольно проблематичен из-за растворимости стеклофазы ценосфер в гидротермальных щелочных условиях, необходимых для синтеза цирконосиликатов. Поэтому синтез цирконосиликатных композиций проводили в две стадии. Сначала получали индивидуальные цирконосиликаты HIL и GAI в гидротермальных условиях. Нанесение индивидуальных цирконосиликатов осуществляли многократной пропиткой микросферического носителя на основе узкой фракции ценосфер (образец №3, таблица 1) суспензией цирконосиликата (фр. < 36 мкм) в этаноле с сушкой при 70 °C. Степень нанесения для обоих образцов составила около 5 мас. %.

По данным РФА илерит и гейдоннеит являются основными фазами в продуктах синтеза (рисунок 6 д). Микроструктура участков поверхности нанесённых композиций HIL/(SiO₂-Al₂O₃) и GAI/(SiO₂-Al₂O₃) представлена на рисунке 6 в, г. Чистые цирконосиликаты (рисунок 6 а, б) имеют слоистую структуру и состоят из частиц со средним размером 3–5 мкм. Соразмерность частиц цирконосиликата и открытых пор ценосфер позволила зафиксировать его на поверхности носителя (рисунок 6 в, г).

Изучение сорбционных свойств индивидуальных фаз и композиций на их основе в отношении катионов Cs⁺ и Sr²⁺, в том числе из бикомпонентных растворов, содержащих и Cs⁺, и Sr²⁺, показали, что на чистых фазах в области выбранных исходных концентраций (0,5–50 мг/г)

²Bortun, A.I. Hydrothermal synthesis of sodium zirconium silicates and characterization of their properties / Bortun A. I. [et al.] // Chemistry of Materials.– 1997.– Vol. 9.– P. 1854–1864.

сорбция Cs^+ и Sr^{2+} из растворов протекает практически количественно с высокими значениями коэффициента распределения, превышающими 10^5 мл/г, и не достигает уровня насыщения сорбента.

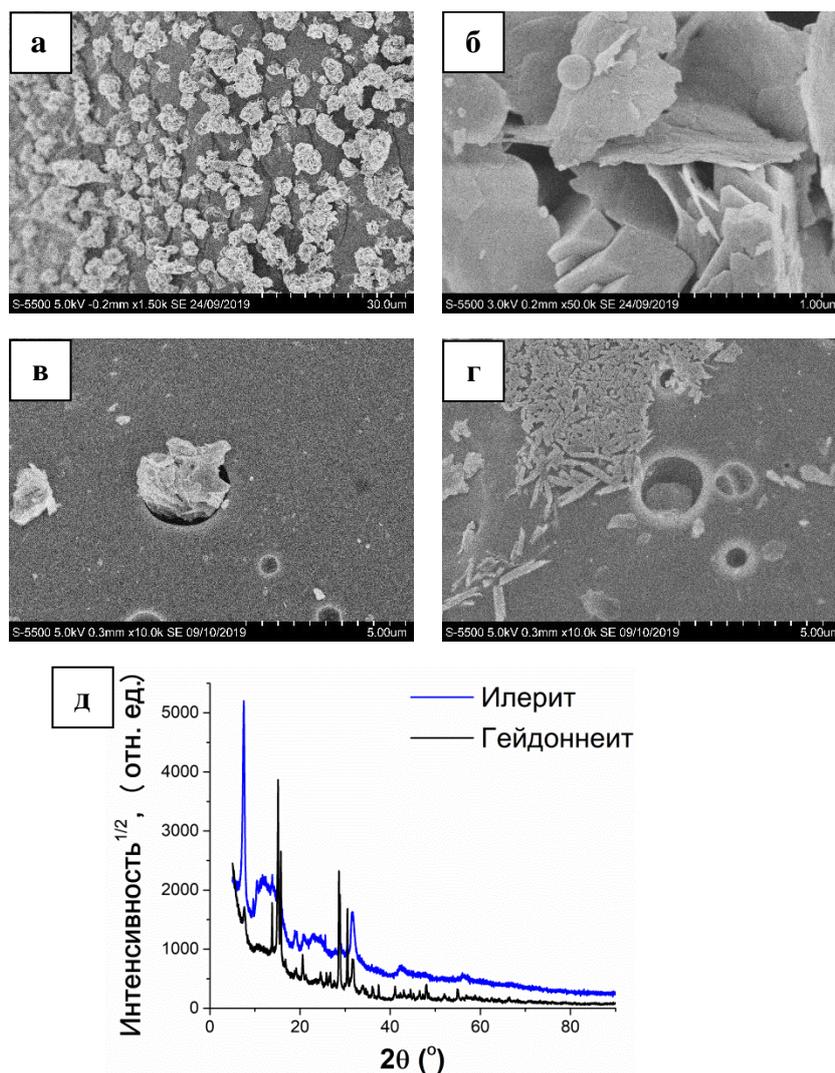


Рисунок 6 – РЭМ снимки цирконосиликатных фаз и фрагментов поверхности микросферических композиций: а – илерит, б – гейдоннеит, в – HIL/(SiO₂-Al₂O₃), г – GAI/(SiO₂-Al₂O₃), д – дифрактограммы цирконосиликатных фаз: илерит (HIL) (Na₂ZrSi₃O₉·3H₂O), гейдоннеит (GAI) (Na₂ZrSi₃O₉·2H₂O)

На рисунке 7 приведены изотермы сорбции катионов Cs^+ и Sr^{2+} на композициях с нанесёнными илеритом и гейдоннеитом. Можно видеть, что для изотерм сорбции Cs^+ и Sr^{2+} на нанесённых композициях наблюдается выход кривых на плато на более низком уровне при сохранении достаточно высоких K_D ($\sim 10^4$ – 10^5 мл/г) в области низких равновесных концентраций.

При совместном присутствии Cs^+ и Sr^{2+} для илерит-содержащих композиций наблюдается снижение сорбционной ёмкости по обоим катионам по сравнению с сорбцией из монокомпонентных растворов. В свою очередь гейдоннеит-содержащие композиции поглощают Cs^+ и Sr^{2+} примерно одинаково как из моно-, так и бикомпонентных растворов.

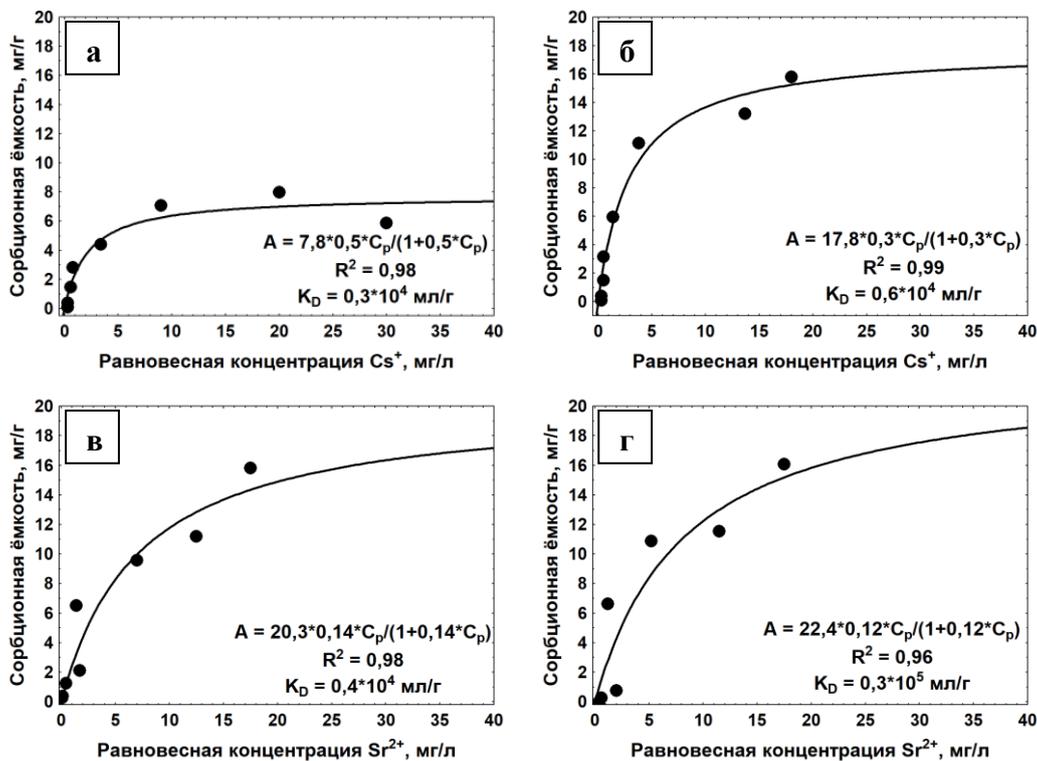


Рисунок 7 – Изотермы сорбции Cs^+ (а, б) и Sr^{2+} (в, г); а, в – HIL/(SiO₂-Al₂O₃); б, г – GAI/(SiO₂-Al₂O₃) (точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)

Наблюдаемое различие может быть связано с особенностями структуры цирконосиликатов и возможной конкуренцией сорбируемых катионов за одинаковые центры связывания в каркасе илериита.

Композиция ZrO₂-анальцим

Каркасные алюмосиликаты с топологией каркаса типа анальцим (ANA) являются объектом ряда исследований в связи с решением проблемы обращения с радиоактивными отходами. Композитные цеолитные материалы, содержащие включения переходных металлов, в частности циркония, представляют особый интерес, поскольку они могут функционировать, с одной стороны, как сорбенты с различными типами сорбционных центров, а с другой – как прекурсоры цирконоалюмосиликатной керамики, которая имеет потенциал использования в качестве химически устойчивой формы фиксации радиоактивных отходов, получаемой в результате фазовой трансформации обменных форм цеолитного материала.

Особый интерес представляет разработка методов получения материалов на основе цеолита с топологией каркаса типа анальцим (ANA), который зарекомендовал себя как эффективный сорбент переходных и трансурановых металлов, а также широко исследуется в мире как матрица для иммобилизации радионуклидов цезия.

В связи с этим в работе была изучена возможность синтеза в гидротермальных условиях анальцима двух модификаций – монофазного анальцима без примесей других цеолитов, а также анальцима, содержащего цирконий.

Синтез анальцима и композиции ZrO₂-анальцим проводили в процессе гидротермальной обработки при 150 °С и аутогенном давлении системы Na₂O-H₂O-(SiO₂-Al₂O₃)_{стекло} мольного

состава $1.0 \text{ SiO}_2/0.18 \text{ Al}_2\text{O}_3/0.89 \text{ Na}_2\text{O}/65 \text{ H}_2\text{O}$ и системы $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ состава $1,0 \text{ SiO}_2/0,18 \text{ Al}_2\text{O}_3/0,89 \text{ Na}_2\text{O}/0,15 \text{ ZrO}_2/65 \text{ H}_2\text{O}$ при отношении жидкое (ж) / твёрдое (т) = 5 / 1 (по объёму), полученной путём добавления ценосфер с $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}} = 3,1$ (образец 1, таблица 1) и аммонийно-цитратного комплекса циркония (IV) к 1–1,5М NaOH. Все продукты рассеяли на ситах с размером ячеек 0,036 мм. Для удаления свободного диоксида циркония фракцию < 0,036 мм обрабатывали ультразвуковым источником.

В качестве варьируемого параметра изучали влияние режима и скорости перемешивания на свойства полученного продукта в автоклавах двух типов. Использовали два режима постоянного перемешивания: в вертикальной плоскости, со скоростью 30 об/мин (автоклав 1, образцы ANA-30 (A1), Zr-ANA-30 (A1)) и в горизонтальной плоскости со скоростью 50 и 200 об/мин (автоклав 2, образцы ANA-50 (A2); Zr-ANA-50 (A2), Zr-ANA-200 (A2)), а также перемешивание в переменном режиме со скоростью 30 об/мин (автоклав 2, образец Zr-ANA-30 (A2)). Как видно на РЭМ снимках (рисунок 8), в продуктах обоих синтезов присутствуют кристаллы с икоситетраэдрическим габитусом, характерным для цеолита с топологией каркаса типа анальцима. В системе $\text{Na}_2\text{O-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ при вертикальном перемешивании продукты представляют собой фрагменты стеклофазы с прикрепленными крупными (10–40 мкм) кристаллами анальцима (рисунок 8 а), а при горизонтальном перемешивании – полые микросферы, стенка которых состоит из кристаллов анальцима, размером 2–7 мкм (рисунок 8 б).

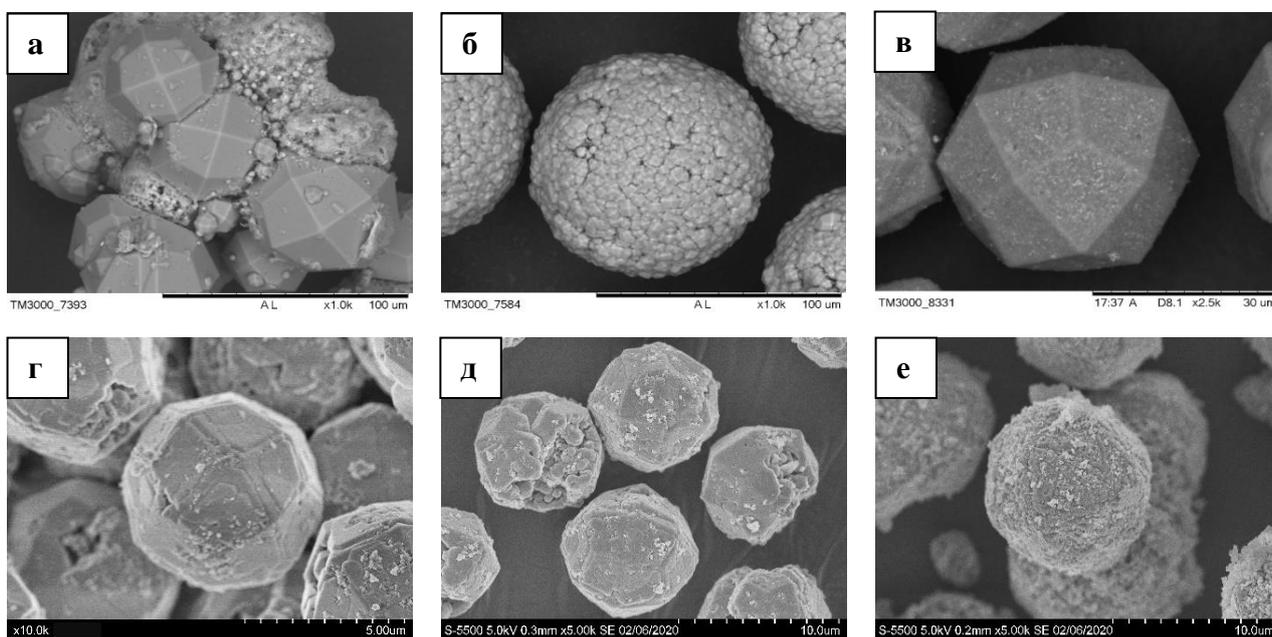


Рисунок 8 – РЭМ снимки продуктов синтеза для систем $\text{Na}_2\text{O-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ (а – ANA-30 (A1); б – ANA-50 (A2)) и $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ (в – Zr-ANA-30 (A1); г – Zr-ANA-50 (A2); д – Zr-ANA-200 (A2); е – Zr-ANA-30 (A2))

В системе $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ формируются отдельные кристаллы анальцима с узким распределением частиц по размеру. Оценка размеров частиц Zr-содержащего анальцима показала, что размер частиц, полученных при разных режимах перемешивания, варьирует от 40 мкм для образца Zr-ANA-30 (A1) до 6–10 мкм для всех образцов, полученных в

режиме 2. При этом анальцим микронных размером характеризуется более дефектной структурой по сравнению с крупнокристаллическим анальцимом.

Методом РСА установлено, что во всех продуктах синтеза (с Zr и без него) анальцим является единственной цеолитной фазой, при этом фазы анальцима, кристаллизующиеся в разных реакционных средах и условиях синтеза, идентичны по своей кристаллической структуре с небольшим отличием в отношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и равны 2,31, 2,30 и 2,44, соответственно (таблица 5).

Таблица 5 – Стехиометрический состав и параметры кристаллической решетки фазы анальцима, полученной в различных условиях синтеза

Фаза	ANA-30 (A1)	ANA-50 (A2)	Zr-ANA-30 (A1)
	анальцим	анальцим	анальцим
Химическая формула	$\text{Na}_{0,986}(\text{Al}_{0,986}\text{Si}_{2,014}\text{O}_6)$ $(\text{H}_2\text{O})_{0,977}$	$\text{Na}_{0,989}(\text{Al}_{0,989}\text{Si}_{2,011}\text{O}_6)$ $(\text{H}_2\text{O})_{0,981}$	$\text{Na}_{0,95}(\text{Al}_{0,95}\text{Si}_{2,05}\text{O}_6)$ $(\text{H}_2\text{O})_{0,946}$
Пространственная группа	<i>Ia-3d</i>	<i>Ia-3d</i>	<i>Ia-3d</i>
Параметры кристаллической решетки, (Å)	13,7319 (4)	13,7332 (1)	13,7219 (4)
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,31	2,30	2,44

По данным РЭМ-ЭДС, кристаллы анальцима размером 40 мкм, полученные в системе с цирконием, содержат включения Zr как в объёме, так и на поверхности (рисунок 9 а, б). На поверхности анальцима микронных размеров также присутствует Zr (рисунок 9 в, г). По данным методов РФА и РФЭС, в объёме цеолитной матрицы Zr находится, скорее всего, в форме аморфного ZrO_2 . Примерное содержание Zr в анальциме составляет 5–6 мас. %.

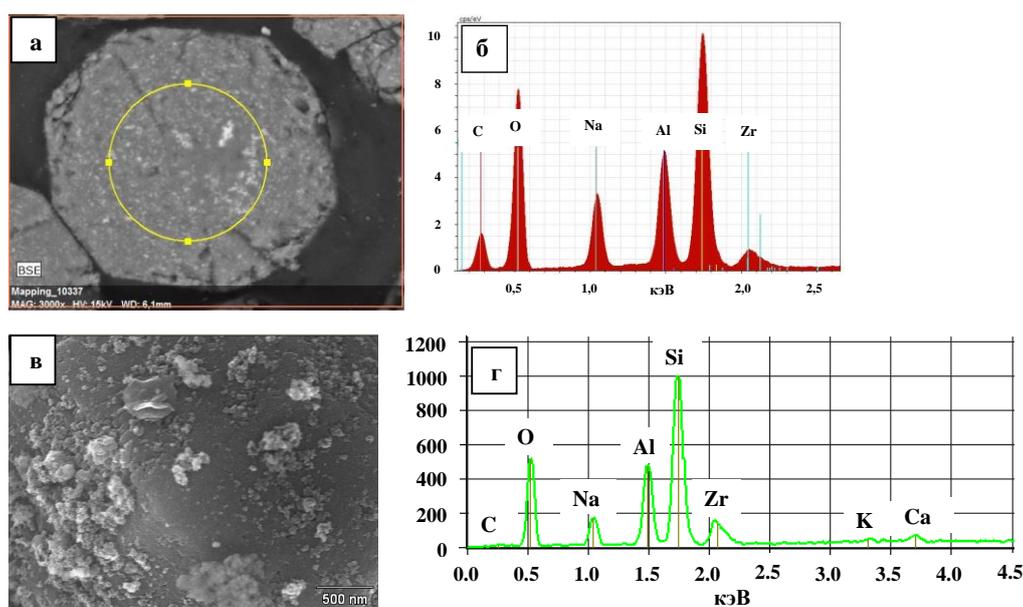


Рисунок 9 – Распределение Zr по сечению кристалла Zr-ANA-30 (A1) (а) и поверхности Zr-ANA-200 (A2) (в); РЭМ-ЭДС локальных участков поверхности (б, г)

Проведена оценка возможности использования композиций ZrO_2 -анальцим микронных размеров в качестве сорбентов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} . Ожидалось, что присутствие ZrO_2 на поверхности кристаллов анальцима позволит повысить его сорбционную способность в отношении катионов Cs^+ и Sr^{2+} за счет создания дополнительных сорбционных центров. Определены изотермы сорбции катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} при различных pH в сопоставлении с анальцимом, не содержащим цирконий (таблица 6).

Таблица 6 – Параметры уравнения Ленгмюра, значения коэффициента распределения и эффективность процесса сорбции Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} для анальцима и композиций ZrO_2 -анальцим

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

Из представленных данных видно, что чистый анальцит, в нейтральной среде проявляет наиболее низкую сорбционную способность в отношении катионов Cs^+ , что обусловлено проявлением ионно-ситового эффекта³. Наблюдаемая незначительная сорбция катионов Cs^+ связана, скорее всего, с участием в сорбции остаточной стеклофазы, выступающей в качестве подложки для анальцита. Данный образец характеризуется также невысокой ёмкостью в отношении Sr^{2+} , сопоставимой с величиной сорбции катионов Cs^+ . Гораздо более эффективно с $K_D \sim 10^5$ мл/г анальцит сорбирует катионы Nd^{3+} , что согласуется с литературными данными⁴.

Среди Zr-содержащих композиций в нейтральной среде лишь для образца Zr-ANA-30 наблюдается значительное повышение сорбционных параметров в отношении Cs^+ и Sr^{2+} (ёмкость более 40 мг/г, $K_D \sim 10^6$ мл/г), в то время как сорбционная способность композиций Zr-ANA-50 и Zr-ANA-200 не изменилась по сравнению с образцом ANA-50, не содержащим цирконий. Для сорбции катионов Nd^{3+} в нейтральной среде значения сорбционной ёмкости и коэффициента распределения в 1,5–2 раза выше, чем аналогичные показатели для Cs^+ и Sr^{2+} .

По сравнению с нейтральной средой все композиции ZrO₂-анальцит в кислой среде характеризуются низкими значениями сорбционной ёмкости в отношении катионов Nd^{3+} , порядка 2–6 мг/г, и коэффициента распределения – до $2 \cdot 10^2$ мл/г. В то же время, при сопоставимых сорбционных параметрах в случае сорбции Cs^+ , существенно возрастает сорбционная ёмкость в отношении катионов Sr^{2+} с максимальным значением для образца Zr-ANA-30.

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

Выбор условий проведения твердофазной кристаллизации полученных композиций проводили на основании результатов синхронного термического анализа. На рисунке 10 приведены ТГ и ДСК кривые для процесса термического превращения образца ZrO₂-анальцит, насыщенного катионами Cs^+ , Sr^{2+} , Nd^{3+} .

Как следует из приведенных данных, на кривой ДСК наблюдается экзоэффект в интервале 780–980 °С, который отвечает за фазовый переход. Для проведения кристаллизации была выбрана температура 1000 °С. Образцы прокалили при данной температуре в течение 6 часов с медленным подъёмом температуры в течение 4 часов. По данным РФА продукты твердофазного превращения в качестве основной фазы, содержат фазу нефелина, которая может включать цезий и стронций, а также диоксид циркония тетрагональной модификации и стеклофазу (рисунок 11).

³ Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек.– М.: Мир, 1976.– 606 с.

⁴ Rachkova, N.G. Immobilization of U, Ra, and Th compounds with analcime-containing rock and hydrolysis lignin / N.G. Rachkova, A.I. Taskaev // Radiochemistry.– 2011.– Vol. 53.– № 3.– P. 314–321.

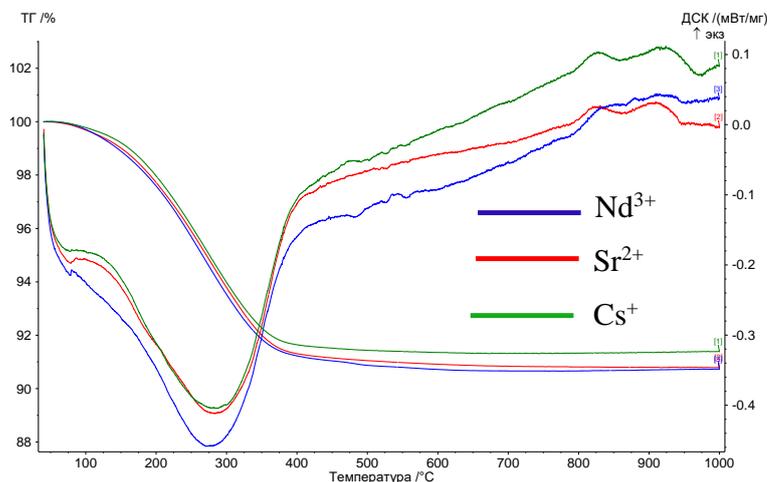


Рисунок 10 – ТГ и ДСК кривые для процесса термического превращения $\text{Nd}^{3+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^{+}$ -форм композиции Zr-ANA-200 (A2)

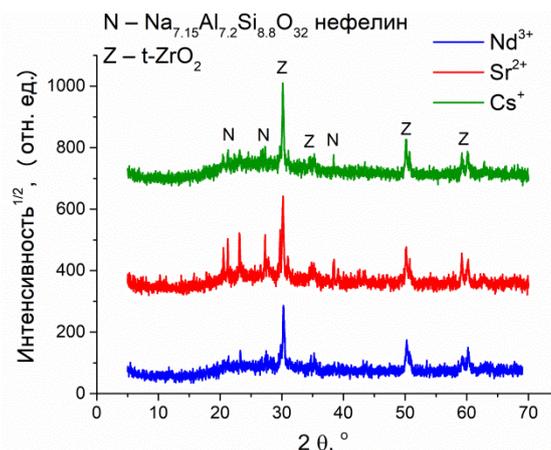


Рисунок 11 – Дифрактограммы продуктов фазового превращения при 1000 °C $\text{Nd}^{3+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^{+}$ -форм композиции Zr-ANA-200 (A2)

ВЫВОДЫ

1. Определены составы реакционных сред и условия синтеза сорбционно-активных композиций различного состава и строения на основе узких фракций ценосфер летучих энергетических зол и Zr-содержащих соединений – циркономолибдатов, цирконосиликатов и диоксида циркония. Получены микросферические композиции со структурой «ядро/оболочка» путем создания на поверхности микросферического носителя тонкослойных покрытий на основе мезопористого циркономолибдата, наноразмерного молибдата циркония $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ и мезопористых цирконосиликатов структурных типов илерит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и гейдоннеит $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также композитные сорбенты на основе слоистого циркономолибдата со связующим SiO_2 и цеолиты с топологией каркаса типа анальцим, содержащие включения ZrO_2 .

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

3. Для микросферических композиций на основе мезопористых циркономолибдатов на величину ёмкости в отношении Nd^{3+} оказывает влияние как соотношение Mo/Zr, так и доступность сорбционно-активных групп на поверхности сорбента. Повышение Mo/Zr и диспергирование нанесенного активного компонента обеспечивает достижение величин $K_D \sim 10^4$ мл/г и возрастание удельной сорбционной ёмкости циркономолибдата. Микросферическая

композиция, содержащая в качестве активного компонента наноразмерную фазу $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$, характеризуется повышенным сродством к катионам Sr^{2+} и Nd^{3+} ($K_D \sim 10^3$ и $\sim 10^4$ мл/г, соответственно) по сравнению с Cs^+ ($K_D \sim 10^2$ мл/г), а также проявляет в 3 раза более высокую сорбционную ёмкость в отношении катионов Sr^{2+} и Nd^{3+} по сравнению с индивидуальной микроразмерной фазой $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$, что связано с увеличением удельной поверхности активного компонента и реализацией механизма сорбции катионов, основанного на ионно-ситовом эффекте.

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

5. Определены условия и составы продуктов фазового превращения Nd^{3+} -форм композитных циркономолибдатных сорбентов и $Nd^{3+}/Sr^{2+}/Cs^+$ -обменных форм композиции ZrO_2 -анальцитом. Фазовое превращение циркономолибдатных сорбентов с сорбированными катионами Nd^{3+} протекает уже при 650 °С с образованием полифазной системы и включением Nd^{3+} в структуру целевой фазы $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$, содержание которой составляет около 30%. Показано, что при 1000 °С композиции ZrO_2 -анальцитом с сорбированными катионами Cs^+ , Sr^{2+} , Nd^{3+} претерпевают твердофазную кристаллизацию с образованием полифазной системы, состоящей из фазы нефелина, способного включать также катионы цезия и стронция, тетрагонального диоксида циркония и стеклофазы.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Кутихина, Е.А. Композитные циркономолибдатные сорбенты для иммобилизации катионов f-металлов (III) в минералоподобной матрице / Е.А. Кутихина, Т.А. Верещагина // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия.– 2016.– Т. 9.– № 2.– С. 159–170.

2. Кутихина, Е.А. Микросферические циркономолибдатные сорбенты для извлечения лантаноидов (III) из водных сред / Е.А. Кутихина, Е.В. Мазурова, В.А. Парфенов, Е.В. Фоменко, Т.А. Верещагина // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия.– 2017.– Т. 10.– № 3.– С. 311–324.

3. Vereshchagina, T.A. Synthesis and structure of analcime and analcime-zirconia composite derived from coal fly ash cenospheres / T.A. Vereshchagina, Е.А. Kutikhina, L.A. Solovyov, S.N.

Vereshchagin, E.V. Mazurova, Ya.Yu. Chernykh, A.G. Anshits // Microporous and Mesoporous Materials.– 2018.– Vol. 258.– P. 228–235.

4. Vereshchagina, T.A. One-step immobilization of cesium and strontium from alkaline solutions via a facile hydrothermal route / T.A. Vereshchagina, E.A. Kutikhina, Ya.Yu. Chernykh, L.A. Solovyov, A.M. Zhizhaev, S.N. Vereshchagin, A.G. Anshits // Journal of Nuclear Materials.– 2018.– Vol. 510.– P. 243–255.

5. Vereshchagina, T.A. ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ coated microsphere glass supports derived from coal fly ash cenospheres as a novel sorbent for radionuclide trapping / T.A. Vereshchagina, E.A. Kutikhina, E.V. Fomenko, L.A. Solovyov, S.N. Vereshchagin, A.G. Anshits // Journal of Environmental Chemical Engineering.– 2019.– Vol. 7.– P. 102887.

6. Верещагина, Т.А. Получение и свойства Zr-содержащих сорбционно-активных материалов на основе микросфер летучих энергетических зол / Т.А. Верещагина, Е.А. Кутихина, Я.Ю. Черных, Е.В. Фоменко, Е.В. Мазурова, С.Н. Верещагин, Г.Н. Бондаренко // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия.– 2019.– Т. 12.– № 3.– С. 347–363.

7. Vereshchagina, T.A. Cenosphere-sourced hydrothermal synthesis of pollucite-analcime solid solutions as a low-temperature method to immobilize ¹³⁷Cs in a mineral-like form / T.A. Vereshchagina, E.A. Kutikhina, Ya.Yu. Chernykh, L.A. Solovyov, A.M. Zhizhaev, S.N. Vereshchagin, E.V. Fomenko / Journal of Nuclear Materials.– 2020.– Vol. 532.– P. 152073.

Тезисы докладов

8. Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. Композитные циркономолибдатные сорбенты для извлечения катионов f-металлов из жидких радиоактивных отходов и их иммобилизации в минералоподобной форме // Сборник трудов конференции молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии СО РАН, 24 марта 2016 г., Красноярск, Россия, 2016.– С. 25–28.

9. Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. Композитные циркономолибдатные сорбенты для извлечения катионов f-металлов из жидких радиоактивных отходов и их иммобилизации в минералоподобной форме // Сборник тезисов XIX Конференция молодых ученых КНЦ СО РАН, 12 апреля 2016 г., Красноярск, Россия, 2016.– С. 17.

10. Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. Микросферические циркономолибдатные сорбенты для извлечения катионов f-металлов из водных сред // Тезисы докладов VII Молодежной школы-конференции ФИЦ КНЦ СО РАН «Наука, промышленность, экология», 24 июля–7 августа 2017 г., Красноярск, Россия, 2017.– С. 24.

11. Кутихина Е.А. Алюмосиликатные микросферы летучих зол – прекурсоры микроисточников радиоактивного излучения для ядерной медицины // Материалы XIX Международной практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 21–24 мая 2018 г., г. Томск, Россия, 2018.– С. 87–89.

12. Кутихина Е.А., Черных Я.Ю., Верещагина Т.А. Гидротермальный синтез анальцима и композита ZrO_2 -анальцим на основе ценосфер летучих зол // Тезисы докладов 8-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», 18–20 июня 2018 г., г. Уфа, Россия, 2018.– С. 60–61.

13. Кутихина Е.А. Гидротермальный синтез Zr-содержащих сорбентов и минералоподобных матриц на основе микросфер летучих зол // Сборник трудов конференции молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии СО РАН, 4 апреля 2019 г, Красноярск, Россия, 2019.– С. 32–36.

14. Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. Гидротермальный синтез каркасных алюмосиликатов на основе микросфер летучих зол как способ иммобилизации ^{137}Cs в минералоподобной форме // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 9–13 сентября 2019 г., г. Санкт-Петербург, 2019.– С. 279.

15. Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. Получение и свойства композитных Zr-содержащих сорбентов на основе ценосфер летучих зол // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 9–13 сентября 2019 г., г. Санкт-Петербург, Россия, 2019.– С. 280.

16. Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. Сорбционные свойства микросферических Zr-содержащих сорбентов в отношении катионов Cs^+ и Sr^{2+} // Сборник тезисов V Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: Химические науки», 20–23 мая 2020 г., г. Уфа, Россия, 2020.– С. 25–29.

17. Kutikhina E.A., Vereshchagina T.A., Anshits A.G. Hydrothermal processing of $^{137}Cs/^{90}Sr$ bearing alkaline radioactive waste sourced with coal fly ash cenospheres // Сборник тезисов Международной конференции «Энергетика XXI века: устойчивое развитие и интеллектуальное управление / ENERGY-21: Sustainable Development & Smart Management», 7–11 сентября 2020 г., г. Иркутск, Россия, 2020.– С. 51–52.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю Верещагиной Татьяне Александровне и заведующему лабораторией каталитических превращений малых молекул, профессору, д.х.н. Анищину Александру Георгиевичу за внимание и ценные замечания к работе, Фоменко Елене Викторовне за предоставление узких фракций ценосфер летучих зол, а также коллегам указанной лаборатории и лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа ИХХТ СО РАН за проведение совместных исследований и обсуждение результатов работы.

Кутихина Екатерина Анатольевна

**Композитные сорбенты на основе ценосфер энергетических зол:
синтез, строение и сорбционные свойства в отношении Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+}**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 16.02.2021. Заказ № 2
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.4. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии И.П. Дворядкина И.Д.
660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 28, оф. 156
тел. 290-72-32, 8-963-180-99-76
e-mail: darma@akadem.ru