

УДК 542.06, 542.65, 66.091.1

DOI: 10.15372/ChUR2021305

## Гидротермальный синтез минералоподобных фаз цезия и стронция с использованием ценосфер летучих зол от сжигания угля

Т. А. ВЕРЕЩАГИНА<sup>1</sup>, Е. А. КУТИХИНА<sup>1</sup>, Е. В. МАЗУРОВА<sup>1</sup>, Е. В. ФОМЕНКО<sup>1</sup>, А. Г. АНЩИЦ<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск (Россия)

E-mail: tatiana@icct.ru

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск (Россия)

(Поступила 09.02.21; после доработки 23.03.21)

### Аннотация

Изучена возможность гидротермального синтеза Cs- и Sr-содержащих фаз каркасных алюмосиликатов в системах  $\text{CsNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$  и  $\text{Sr(NO}_3)_2\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$  с использованием ценосфер летучих зол от сжигания угля как низкотемпературного способа перевода водорастворимых форм радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в минералоподобную форму. Синтез проводили при температурах в интервале 80–200 °С и аутогенном давлении. В качестве алюмосиликатного стекла использовали узкие фракции ценосфер с содержанием стеклофазы 90–95 мас. %, а в качестве имитаторов радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  – соединения стабильных изотопов цезия и стронция. На основании результатов исследования твердых продуктов и постсинтетических растворов методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (РЭМ-ЭДС), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) установлено, что в Cs-содержащей системе при 120–150 °С протекает кристаллизация Cs-содержащих фаз твердых растворов анальцим–поллуцит состава  $(\text{Na}_n\text{Cs}_{1-n})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , при этом степень перевода  $\text{Cs}^+$  из раствора в твердый продукт достигает 98 %. В системе  $\text{Sr(NO}_3)_2\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$  при 150–200 °С кристаллизуются Sr-содержащие фазы структурных типов тоберморита и плагиоклаза при эффективности извлечения  $\text{Sr}^{2+}$  из раствора не менее 99.99 %.

**Ключевые слова:** ценосферы, радиоактивные отходы, поллуцит, плагиоклаз, тоберморит

### ВВЕДЕНИЕ

Реализация стратегии устойчивого развития угольной и ядерной отраслей энергетики невозможна без решения экологических проблем, связанных с образованием и накоплением зольных и радиоактивных отходов (РАО) соответственно. Взаимовыгодный промышленный симбиоз, в котором отходы одного производства становятся ресурсами для другого, рассматривается в мире как основа создания ресурсосберегающей экономики замкнутого цикла [1].

Данный подход в полной мере применим к разработке технологий ресурсосберегающего и экономически приемлемого окончательного удаления радиоактивных отходов ядерного энергопромышленного комплекса, объемы которых только в России составляют почти 500 млн м<sup>3</sup> с суммарной активностью  $\sim 10^9$  Ки [2]. Международная стратегия безопасного обращения со всеми типами РАО состоит в их минимизации и направлена на сокращение их количества путем концентрирования и удержания наиболее опасных радионуклидов в структуре устойчивых твер-

дых материалов, подобных по составу и структуре природным минералам, с целью долговременного захоронения в геологических формациях [3]. Ввиду наибольшего вклада в активность отходов радиоизотопов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  разработка ресурсосберегающих методов синтеза минералоподобных фаз  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , прежде всего, поллуцита  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  и Sr-содержащих полевых шпатов, имеет большое практическое значение [4, 5].

Наряду с этим, в мире существует проблема обращения с  $^{137}\text{Cs}$ -,  $^{90}\text{Sr}$ -содержащими щелочными РАО (1–10 М NaOH), образующимися в результате вывода из эксплуатации реакторов на быстрых нейтронах [6]. Одна из стратегий их переработки – снижение активности путем селективного сорбционного извлечения радионуклидов  $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$  с последующим переводом полученных низкоактивных растворов и отработанных сорбентов в отвержденные формы [7]. Недостатками предложенных схем являются необходимость разбавления концентрированных радиоактивных растворов гидроксида натрия для обеспечения эффективного функционирования сорбентов и образование вторичных отходов.

Ввиду ограниченного количества щелочных радиоактивных растворов, они могут перерабатываться в автоклавах с добавками алюмосиликатных материалов, например глин [8]. Гидротермальные методы позволяют в одностадийном процессе при относительно низких температурах перевести радионуклиды из раствора в структуру минералоподобного соединения и значительно (до 99 %) снизить активность радиоактивных растворов. В частности, такая технология (Fluidized Bed Steam Reforming) успешно применяется на ядерных площадках Департамента энергетики США для переработки высокосолевого радиоактивных отходов, образовавшихся в результате нейтрализации щелочью кислых высокоактивных отходов [9].

Задача перевода в минералоподобные формы радионуклидов цезия и стронция, входящих в состав жидких отходов атомной энергетики, может быть успешно решена с использованием ценосфер летучих зол тепловой энергетики, которые во всем мире рассматриваются как ценное минеральное сырье [10–12]. Ценосферы представляют собой полые алюмосиликатные микросферы с содержанием стеклофазы до 95 мас. % и величиной массового соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в диапазоне 1.2–3.5, соответствующей составам полевых шпатов и фельдшпатоидов [13]. За счет этого они могут выступать в

качестве прекурсоров данных фаз, включающих катионы щелочных ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) и щелочноземельных ( $\text{Sr}^{2+}$ ) металлов, которые входят в состав различных типов РАО [13, 14]. Способность алюмосиликатного стекла ценосфер к гидротермальному превращению в щелочной среде при относительно низких температурах (80–150 °С) с получением цеолитов разных типов (NaP (GIS), NaA (LTA), NaX (FAU), анальцим (ANA)) [14, 15] стала предпосылкой для использования ценосфер в гидротермальном синтезе Cs-содержащих каркасных алюмосиликатов – фаз твердых растворов из ряда поллуцит-анальцим состава  $(\text{Na}_n\text{Cs}_{1-n})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с топологией каркаса типа анальцим [16, 17]. Возможность формирования в аналогичных условиях алюмосиликатных/силикатных фаз стронция до сих пор детально не изучена. Представляет интерес также определить температурные границы кристаллизации фаз твердых растворов анальцим-поллуцит.

Цель работы – продемонстрировать возможность формирования в гидротермальных условиях минералоподобных фаз цезия и стронция в процессе одностадийного синтеза при относительно низких температурах (80–200 °С) и аутогенном давлении с использованием ценосфер летучих зол от сжигания угля в качестве источника кремния и алюминия и соединений стабильных изотопов цезия и стронция в качестве имитаторов радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Для приготовления реакционных смесей использовали  $\text{CsNO}_3$  (квалификация “ос. ч.”),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (квалификация “ч. д. а.”), NaOH (квалификация “ч. д. а.”) и дистиллированную воду. В качестве алюмосиликатного стекла использовали две узкие фракции ценосфер с содержанием стеклофазы ~90 и ~95 мас. %, выделенные из концентратов ценосфер от сжигания каменного угля Кузнецкого угольного бассейна с применением разработанной ранее методики [12] (далее  $(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ ). Макроэлементный и фазовый состав, физические параметры и строение глобул исходных фракций ценосфер представлены в табл. 1 и на рис. 1. Суммарное содержание в ценосферах других металлов в виде  $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  составляет 6.4 и 7.7 мас. % в образцах № 1 и № 2 соответственно.

ТАБЛИЦА 1

Макроэлементный и фазовый состав (мас. %) исходных фракций ценосфер

№ образца	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$D_{\text{ср}}$ , мкм	Макроэлементный состав			$(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$	Фазовый состав			
			$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$		Кварц	Муллит	Кальцит	Стеклофаза
1	0.34	146	67.2	23.7	2.1	3.4	2.6	7.0	0.3	90.1
2	0.38	80	67.6	21.0	3.2	3.1	3.4	0.8	0.5	95.4

Примечание.  $\rho$  – плотность;  $D_{\text{ср}}$  – средний диаметр.

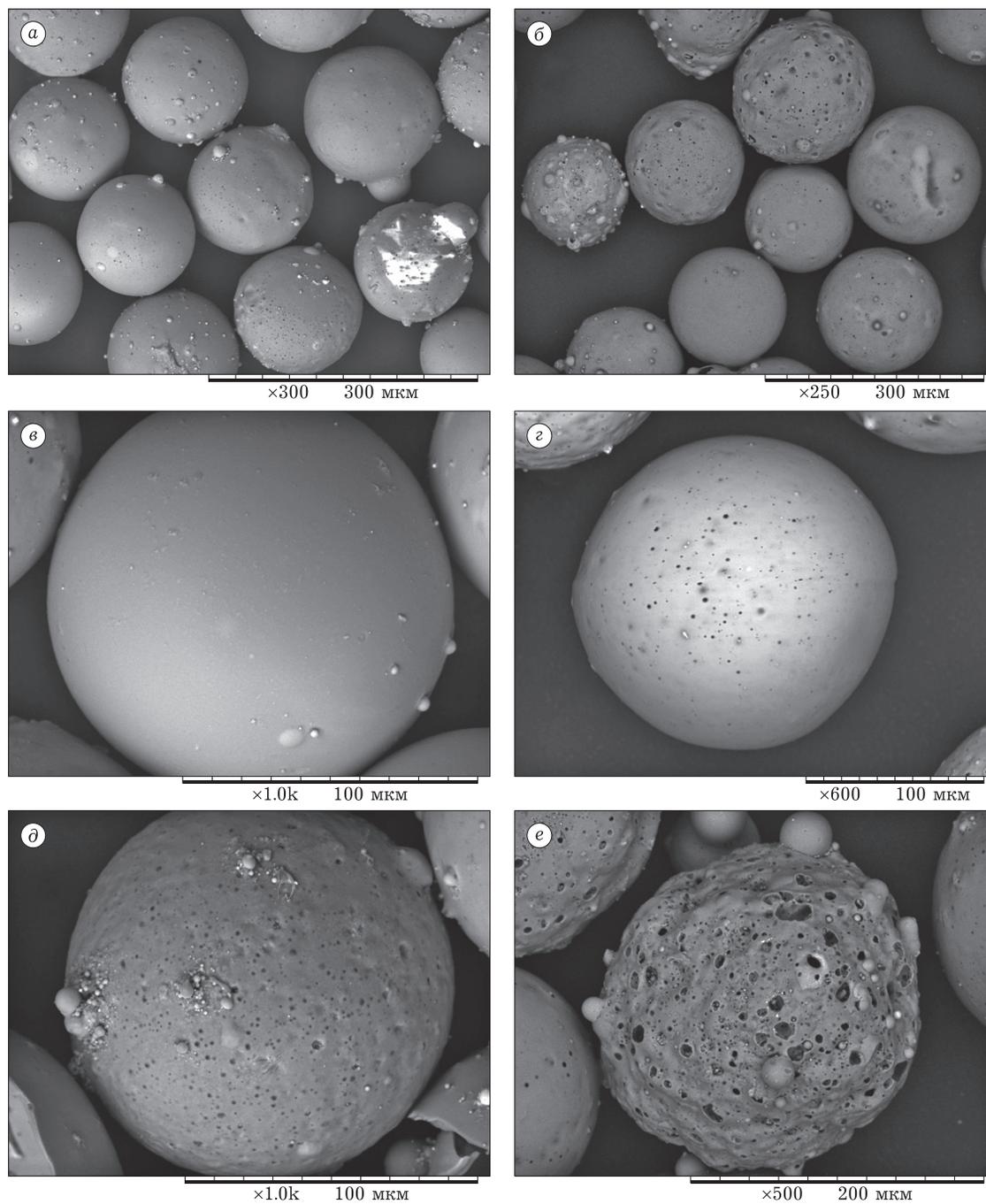


Рис. 1. РЭМ-снимки исходных ценосфер: образец № 1 (а, в, д), образец № 2 (б[16]\*, г, е).

\* Рис. 1, б перепечатан из [16] с разрешения издательства Elsevier.

## Методика синтеза

Гидротермальной обработке подвергали реакционную смесь, состоящую из ценосфер в среде 1.0–1.5 М NaOH с добавлением нитратов цезия или стронция, при объемном соотношении жидкое/твердое = (4–7) : 1. Молярные составы реакционных смесей в системах  $\text{CsNO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O--(SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{)}_{\text{стекло}}$  и  $\text{Sr(NO}_3\text{)}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O--(SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{)}_{\text{стекло}}$ , а также маркировка продуктов приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Синтез проводили в автоклаве BELUGA (Premex AG, Швейцария) при температуре 80–200 °С и аутогенном давлении в течение 24 ч. По окончании синтеза твердый продукт отфильтровывали, отмывали дистиллированной водой и сушили при 80 °С, а фильтрат анализировали на содержание катионов ( $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ ).

## Методы исследования

Исследования образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и определение элементного состава их поверхностей методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) осуществляли с помощью растровых электронных микроскопов ТМ-1000, ТМ-3000 и ТМ-4000 (Hitachi, Япония), два из которых оборудованы системой микроанализа Bruker, включающей энергодисперсионный рентгеновский спектрометр с детектором XFlash 430H и программным обеспечением QUANTAX 70. Полированные срезы частиц готовили путем закрепления на эпоксидной смоле с последующим шлифованием и полировкой с использованием материалов и оборудования STRUERS с последующим осаждением платинового слоя толщиной ~20 нм. Анализ прово-

ТАБЛИЦА 2

Составы реакционной смеси, фазовый состав продуктов кристаллизации и эффективность извлечения Cs из раствора в системе  $\text{CsNO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O--(SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{)}_{\text{стекло}}$

Образец	Температура синтеза, °С	Молярный состав	Фазовый состав	E, %
Cs-150	150	$1.0\text{SiO}_2/0.21\text{Al}_2\text{O}_3/1.8\text{Na}_2\text{O}/0.18\text{Cs}_2\text{O}/93\text{H}_2\text{O}$ (Cs/Si) <sub>ат</sub> = 0.36 (Cs/Na) <sub>ат</sub> = 0.1	ANA-Pol: 1) $\text{Cs}_{0.90}\text{Na}_{0.12}(\text{Al}_{1.02}\text{Si}_{1.98})\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{0.10}$ (28.3 %) $a = 13.7069(9) \text{ \AA}$ 2) $\text{Cs}_{0.27}\text{Na}_{0.72}(\text{Al}_{0.99}\text{Si}_{2.01})\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{0.73}$ (64.6 %) $a = 13.7282(5) \text{ \AA}$ муллит (7.1 %)	96
Cs-120	120	То же	ANA-POL муллит	98
Cs-100	100	То же	ANA-POL муллит минорные фазы	58
Cs-80	80	То же	муллит	10

ТАБЛИЦА 3

Составы реакционной смеси, фазовый состав продуктов кристаллизации и эффективность извлечения Sr из раствора в системе  $\text{Sr(NO}_3\text{)}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O--(SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{)}_{\text{стекло}}$

Образец	Температура синтеза, °С	Молярный состав	Фазовый состав	E, %
1Sr-150	150	$5.5\text{SiO}_2/1.0\text{Al}_2\text{O}_3/1.0\text{SrO}/3.65\text{Na}_2\text{O}/270\text{H}_2\text{O}$ (Sr/Si) <sub>ат</sub> = 0.18	1) Анальцит ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), куб. 2) Тоберморит ( $(\text{Ca,Sr})_{2.25}\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), орторомб. 3) Плаггиоклаз ( $\text{Na}_{0.499}(\text{Ca,Sr})_{0.499}\text{K}_{0.031}\text{Al}_{1.488}\text{Si}_{2.506}\text{O}_8$ ), триклин. 4) альбит ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), триклин. (?)	99.99
1Sr-180	180	То же	То же	99.99
1Sr-200	200	То же	То же	99.99
2Sr-150	150	$5.5\text{SiO}_2/1.0\text{Al}_2\text{O}_3/2.0\text{SrO}/3.65\text{Na}_2\text{O}/270\text{H}_2\text{O}$ (Sr/Si) <sub>ат</sub> = 0.36	То же	>99.99
2Sr-180	180	То же	То же	>99.99
2Sr-200	200	То же	То же	99.99

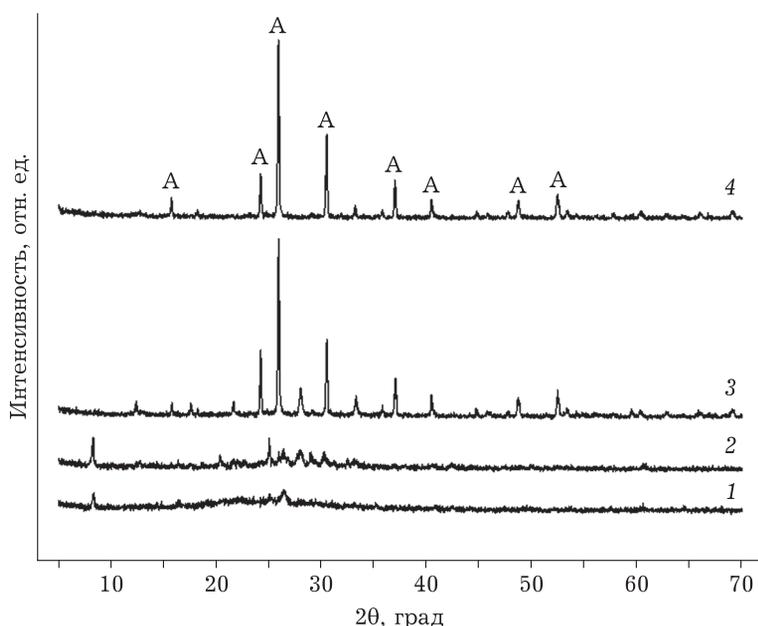


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов кристаллизации в системе  $\text{CsNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)}_{\text{стекло}}$ , полученных при разных температурах синтеза, °C: 80 (1), 100 (2), 120 (3) и 150 (4). А – рефлексы фазы твердого раствора с топологией каркаса типа анальцима.

дился при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме картирования. Время накопления данных составило 10 мин.

Для установления фазового состава образцов и определения кристаллографических характеристик использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре с помощью порошковых рентгеновских дифрактометров “ДРОН-3” (Россия) и PANalytical X’Pert PRO MPD (Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel и вторичным графитовым монохроматором для  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в интервале углов  $2\theta$  от 12 до 120°. Регистрацию порошковых образцов вели со скоростью 1 °/мин. При обработке рентгенограмм использовали кристаллографическую базу данных JCPDS-ICDD PDF-2 Release 2004 [18], программное обеспечение Phasax 2.0.

Определение структуры проводили методом Ритвельда [19] с привлечением метода минимизации производной разности (МПР) [20]. В ходе уточнения структуры была установлена пространственная группа, рассчитаны параметры элементарных ячеек, координаты атомов, заселенности некоторых позиций, а также тепловые параметры атомов. Структурные модели-аналоги выбирали, исходя из известных литературных данных. Уточнение кристаллической структуры проводили путем постепенного добавле-

ния уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений  $R$ -факторов.

Содержание цезия и стронция в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с помощью спектрометра ААС-30 (Carl Zeiss Jena, Германия) с использованием пламенного способа атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени и пламени оксида азота (I) с ацетиленом.

Эффективность ( $E$ , %) извлечения  $\text{Me}^{n+}$  ( $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ ) из раствора в твердый продукт была рассчитана на основании результатов измерения концентрации  $\text{Me}^{n+}$  в растворах после отделения твердых продуктов по следующей формуле:

$$E = \frac{m_{\text{исх}} - m_{\text{р-р}}}{m_{\text{исх}}} 100$$

где  $m_{\text{исх}}$ ,  $m_{\text{р-р}}$  – массы  $\text{Me}^{n+}$  в исходной реакционной смеси и в растворе после синтеза соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез Cs-содержащих фаз в системе $\text{CsNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)}_{\text{стекло}}$

Из приведенных данных (см. табл. 2) следует, что в результате гидротермальной обработки реакционной смеси  $\text{CsNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)}_{\text{стекло}}$

степень извлечения катионов  $\text{Cs}^+$  из раствора в твердый продукт изменяется от 10 до 96–98 % в зависимости от температуры синтеза. Дифрактограммы продуктов кристаллизации ценосфер в системе  $\text{CsNO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O--(SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{)}_{\text{стекло}}$  свидетельствуют о различной степени кристаллизации алюмосиликатного стекла ценосфер при разных температурах (рис. 2), что коррелирует с наблюдаемым различием в поведении цезия. Так, при температуре 80 °C продукт синтеза в значительной степени является аморфным, а в качестве единственной кристаллической фазы идентифицируется фаза муллита, присутствующая в исходных ценосферах. При повышении температуры синтеза в составе продукта наряду с фазой муллита присутствует также фаза, близкая по рентгенографическим параметрам к фазам анальцима ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и поллуцита ( $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ ), которая становится основной при температурах синтеза 120 и 150 °C (см. табл. 2 и рис. 2). Некоторое смещение положений рефлексов этой фазы относительно положений пиков для индивидуальных фаз анальцима и поллуцита свидетельствует о возможности образования твердых растворов анальцим-поллуцит (ANA-POL) состава  $(\text{Na}_n\text{Cs}_{1-n})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [16, 17], а повышение интенсивности соответствующих пиков с ростом температуры синтеза указывает на увеличение доли кристаллической составляющей вследствие повышения степени превращения стекла с образованием твердых растворов ANA-POL. За счет участия катионов цезия в формировании фаз твердых растворов и происходит наблюдаемое значительное снижение их концентрации в постсинтетическом реакционном растворе при температуре обработки 120 и 150 °C (см. табл. 2). При этом, как было показано ранее [16], соотношение  $\text{Cs}/\text{Na}$  в реакционной среде не оказывает влияния на степень включения цезия в структуру фаз ANA-POL.

Для продукта кристаллизации при 150 °C было проведено уточнение кристаллической структуры образовавшихся фаз с топологией каркаса типа анальцим (образец Cs-150). В табл. 2 приведены параметры кристаллической решетки и составы твердых растворов ANA-POL, полученные в результате такого уточнения. Установлено, что экспериментально полученный профиль интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения для данного образца удовлетворительно описывается сочетанием фаз твердых растворов двух составов – с повышенным  $(\text{Cs}_{0.90}\text{Na}_{0.12}(\text{Al}_{1.02}\text{Si}_{1.98})\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{0.10})$  и понижен-

ным  $(\text{Cs}_{0.27}\text{Na}_{0.72}(\text{Al}_{0.99}\text{Si}_{2.01})\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{0.73})$  содержанием цезия в соотношении примерно 1 : 2.

По данным РЭМ (рис. 3), на поверхности микросферических глобул продуктов кристаллизации при 100–150 °C визуализируются кристаллы в присущей анальциму форме тетрагон-триоктаэдра [21] с единичным (см. рис. 3, б), разреженным (см. рис. 3, в) и плотным (см. рис. 3, г) расположением на подложке из непрореагировавшего стекла, что отражает различную степень его превращения при разных температурах и согласуется с результатами РФА (см. рис. 2). При температуре синтеза 80 °C глубина протекания реакции ограничивается частичным растворением стекла ценосфер, начавшая с поверхностной пленки, маскирующей макропористую структуру глобул [22] (см. рис. 3, а).

Содержание цезия в глобулах наиболее полно раскристаллизованных микросфер (образец Cs-150) по данным ЭДС варьирует в интервале 18–30 мас. % (см. рис. 3, д, е). При этом наблюдается неравномерное распределение цезия по сечению стенки глобулы, состоящей преимущественно из кристаллов анальцима. Можно предположить, что на начальном этапе кристаллизации из раствора с высокой концентрацией цезия формируется фаза, обогащенная по цезию и близкая по составу к чистому поллуциту. В результате снижения концентрации цезия в реакционной среде за счет его включения в структуру поллуцита и в условиях избытка  $\text{Na}^+$  начинает формироваться фаза твердого раствора ANA-POL с повышенным содержанием натрия (см. табл. 2). Образование зональной структуры в кристаллах твердого раствора ANA-POL авторы данной работы наблюдали ранее в случае в два раза более низкой концентрации цезия  $(\text{Cs}/\text{Na})_{\text{ат}} = 0.05$  в реакционной среде [16]. Фактически иммобилизация цезия может протекать с формированием микроструктуры “ядро – оболочка”, в которой периферийная “оболочка” с пониженным содержанием цезия по сравнению с “ядром” может служить барьером, затрудняющим выделение цезия из фазы-матрицы при контакте с водой. Образование микроструктурных барьеров для выщелачивания актиноидов наблюдали также авторы [23] при синтезе матриц на основе муратаита.

Таким образом, на основании результатов проведенного исследования установлено, что в системе  $\text{CsNO}_3\text{--NaOH--H}_2\text{O--(SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{)}_{\text{стекло}}$  при молярном соотношении  $\text{Cs}/\text{Si} = 0.36$  и  $\text{Cs}/\text{Na} = 0.1$  в интервале температур 100–150 °C и ауто-

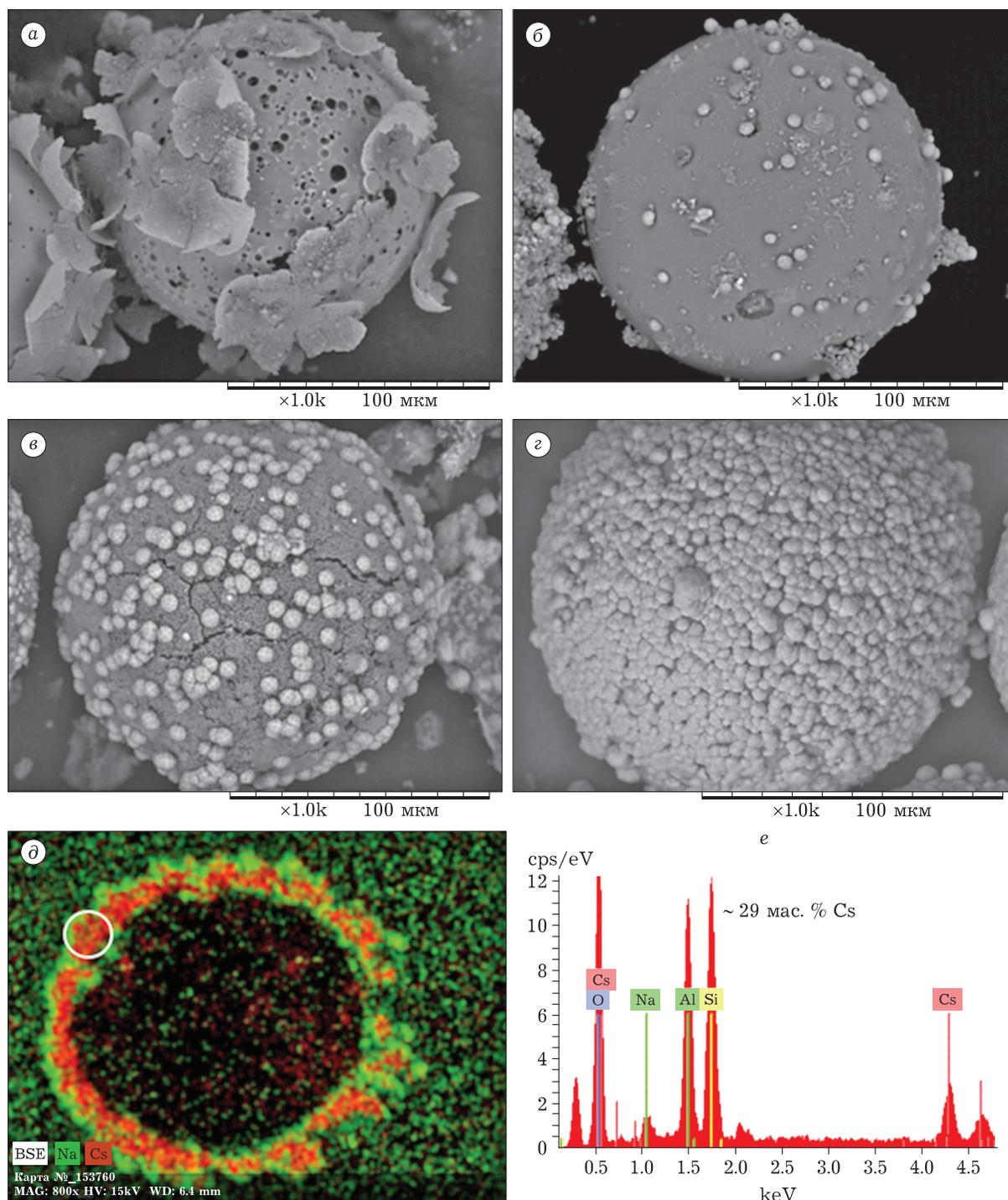


Рис. 3. РЭМ-снимки микросферических продуктов кристаллизации в системе  $\text{CsNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ , полученных при разных температурах синтеза, °С: 80 (а), 100 (б), 120 (в) и 150 (г); д – карта распределения Na (зеленый цвет) и Cs (красный цвет) по сечению стенки полый глобулы раскристаллизованной ценосферы; е – ЭДС-спектр локального участка сечения стенки (помечен кружком на снимке д).

генном давлении протекает кристаллизация Cs-содержащих минералоподобных фаз твердых растворов анальцим-поллцит состава  $(\text{Na}_n\text{Cs}_{1-n})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , при этом степень перевода  $\text{Cs}^+$  из раствора в твердый продукт достигает 98 %.

#### Синтез Sr-содержащих фаз в системе $\text{Sr(NO}_3)_2\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$

В отличие от Cs-содержащих реакционных сред, в системе  $\text{Sr(NO}_3)_2\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$  В результате гидротермального синтеза наблюда-

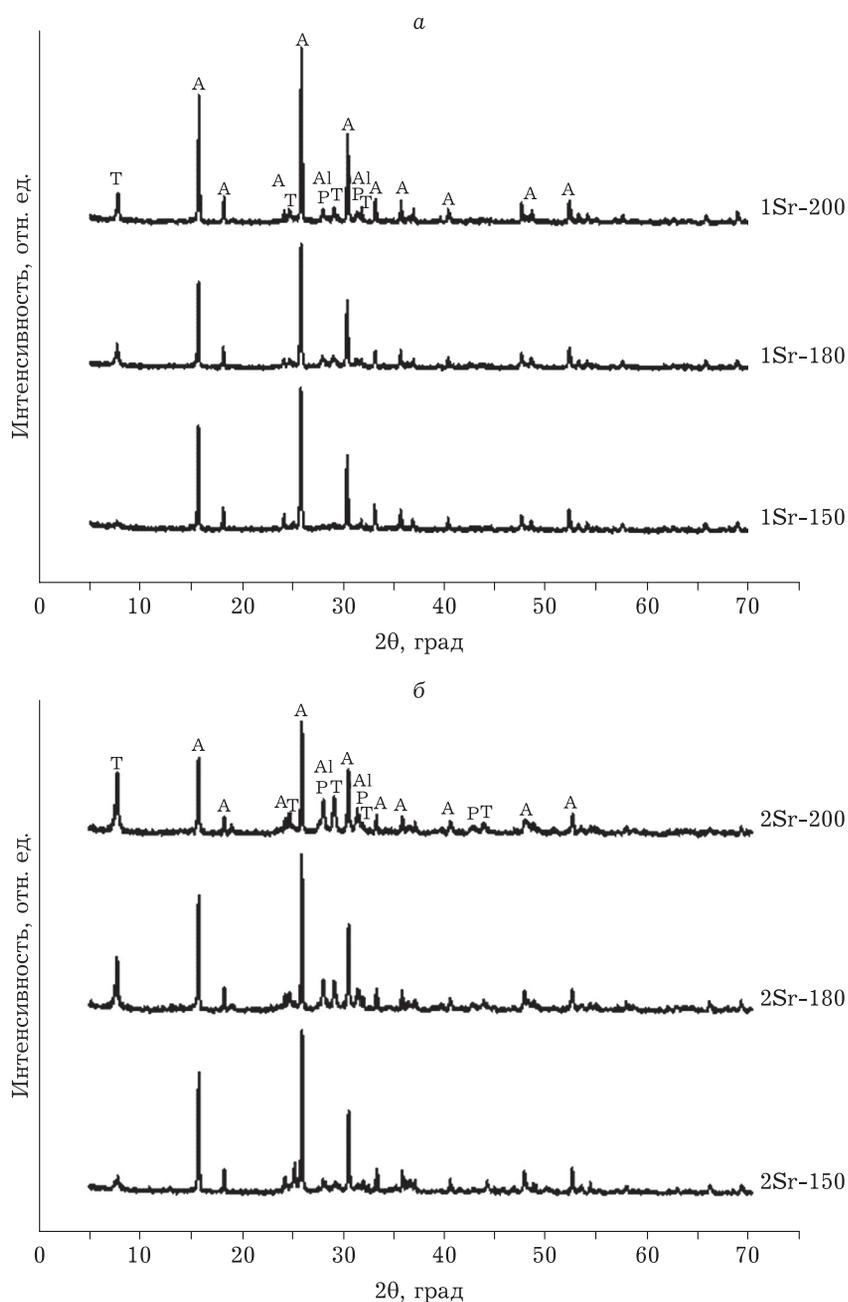


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов кристаллизации ценосфер в системе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ , полученных при разных температурах и соотношении Sr/Si: а - 0.18; б - 0.36. Рефлексы фаз: А - анальцит куб.,  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Al - альбит трикл.,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; P - плагиоклаз триклин.,  $\text{Na}_{0.499}(\text{Ca,Sr})_{0.499}\text{K}_{0.031}\text{Al}_{1.488}\text{Si}_{2.506}\text{O}_8$ ; Т - тоберморит орторомб.,  $(\text{Ca,Sr})_{2.25}\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

ется близкое к количественному (не менее 99.99 %) извлечение катионов  $\text{Sr}^{2+}$  из реакционного раствора в твердый продукт (см. табл. 3).

На рис. 4 приведены дифрактограммы продуктов кристаллизации ценосфер при разных температурах для систем, отличающихся содержанием стронция. В составе продуктов синтеза диагностируются фазы кубического анальцита

$(\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O})$  орторомбического тоберморита  $(\text{Ca}_{2.25}\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5} \cdot \text{H}_2\text{O})$  и полевых шпатов – плагиоклаза  $(\text{Na}_{0.499}\text{Ca}_{0.499}\text{K}_{0.031}\text{Al}_{1.488}\text{Si}_{2.506}\text{O}_8)$  и, возможно, альбита  $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$ . Повышение температуры синтеза и увеличение содержания стронция в реакционной смеси приводят к росту интенсивности пиков, относящихся к тобермориту и плагиоклазу, что указывает на участие

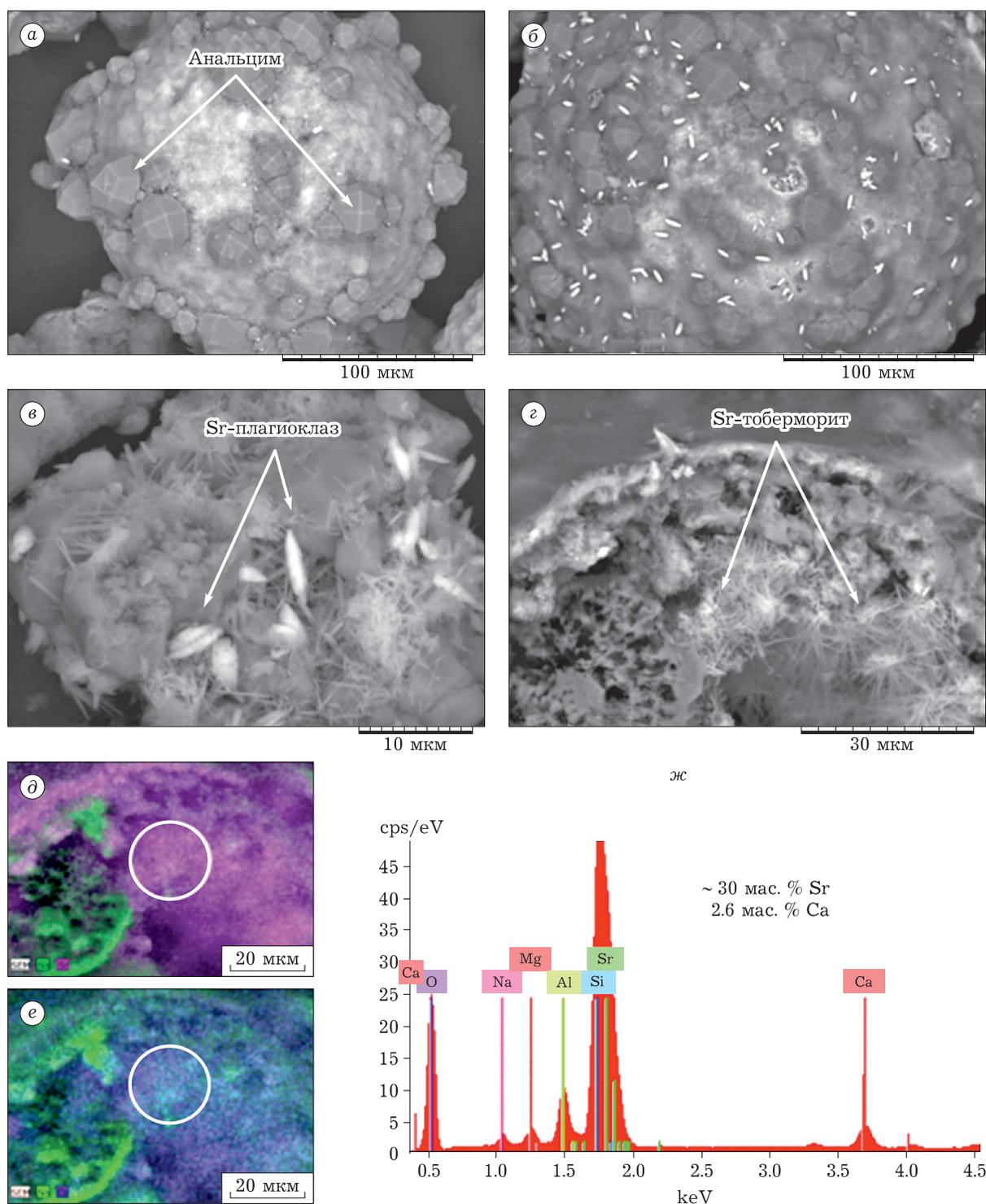


Рис. 5. РЭМ-снимки продуктов кристаллизации ценосфер в системе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)}_{\text{стекло}}$ , полученных при температуре синтеза 200 °С: а, б – сферические частицы; в, г – фрагменты раскристаллизованных ценосфер; карты распределения Na (зеленый цвет), Sr (сиреневый цвет) и Ca (синий цвет) по сколу стенки глобулы раскристаллизованной ценосферы (д); е – ЭДС-спектр локального участка скола (помечен кружком на снимках д и е).

стронция в формировании этих фаз. Замещение катионов кальция представляется наиболее вероятным механизмом включения  $\text{Sr}^{2+}$  в структу-

ру фаз тоберморита и плагиоклаза. Об изменении состава этих фаз свидетельствует также некоторое смещение положений дифракцион-

ных максимумов по сравнению с фазами, не содержащими стронций.

На рис. 5 представлена микроструктура частиц продуктов синтеза, полученных при температуре 200 °С и характеризующихся наиболее высоким выходом фаз Sr-тоберморита и Sr-плаггиоклаза. По данным РЭМ-ЭДС, продукты синтеза состоят из глобул раскристаллизованных микросфер и их осколков, неоднородных по структуре и составу. Так, внешняя и частично внутренняя поверхность микросферических продуктов выложена кристаллами анальцима [21] (см. рис. 5, а, б). Содержание стронция в анальциме незначительно и составляет 3.0–5.0 мас. %, что соответствует диапазону молярного соотношения Sr/Si = 0.04–0.08. В большинстве частиц анальцима расположен на пористой подложке, обогащенной стронцием (Sr/Si = 0.3–0.7) (см. рис. 5, а) и сложенной из тонкоигольчатых и волосовидных образований, а также остатков непревращенного стекла, в которую вкраплены призматические короткостолбчатые кристаллы длиной 8–10 мкм, характерные для плаггиоклаза (см. рис. 5, б, в) [24]. В пустотах разрушенных глобул наблюдаются радиально-лучистые агрегаты (Sr/Si = 0.7) с характерным для тоберморита игольчатым габитусом кристаллов (см. рис. 5, в, г) [25]. По данным РЭМ-ЭДС (см. рис. 5, д–ж), агрегаты игольчатых кристаллов содержат до 30 мас. % Sr и около 3 мас. % Ca, что подтверждает возможность формирования твердого раствора тоберморита состава  $(\text{Ca}, \text{Sr})_{2.25}\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}\text{H}_2\text{O}$  путем замещения части катионов  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$ .

Таким образом, на основании результатов исследования твердых продуктов и пост-синтетического раствора методами РФА, РЭМ-ЭДС, ААС установлено, что в системе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$  при молярном соотношении Sr/Si, равном 0.18 и 0.36, в интервале температур 150–200 °С и аутогенном давлении протекает кристаллизация  $\text{Sr}^{2+}$ -содержащих минералоподобных фаз структурных типов тоберморита и плаггиоклаза, при этом степень извлечения  $\text{Sr}^{2+}$  из раствора составляет не менее 99.99 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов проведенного исследования установлено, что в системе  $\text{CsNO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$  в интервале температур 100–150 °С и аутогенном давлении протекает кристаллизация Cs-содержащих ми-

нералоподобных фаз твердых растворов анальцим-поллуцит состава  $(\text{Na}_n\text{Cs}_{1-n})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , при этом степень перевода  $\text{Cs}^+$  из раствора в твердый продукт достигает 98 %. В системе  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$  в интервале температур 150–200 °С и аутогенном давлении формируются  $\text{Sr}^{2+}$ -содержащие минералоподобные фазы структурных типов тоберморита и плаггиоклаза при эффективности извлечения  $\text{Sr}^{2+}$  из раствора не менее 99.99 %. Предложенный способ является одностадийным и низкотемпературным и может рассматриваться в качестве основы создания ресурсосберегающей и экономически приемлемой технологии совместной переработки отходов ядерной и тепловой отрасли энергетики с целью перевода радиоактивных отходов в минералоподобные формы, пригодные для долговременного захоронения в соответствии с международной стратегией обращения с жидкими радиоактивными отходами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00448 и в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № 0287-2021-0013) с использованием оборудования Центра коллективного пользования для выполнения анализа методами РЭМ-ЭДС и ААС.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН (Красноярск) Г. Н. Бондаренко за съемку и расшифровку дифрактограмм, А. М. Жижаеву за проведение анализа РЭМ-ЭДС полированных срезов образцов, Л. А. Соловьеву за выполнение РСА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Chertow M. R. Industrial symbiosis: Literature and taxonomy // Annu. Rev. Energy Environ. 2000. Vol. 25, No. 1. P. 313–337.
- 2 Объемы и места расположения накопленных РАО [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.norao.ru/waste/where-is/> (дата обращения: 27.01.2021).
- 3 Orlova A. I., Ojovan M. I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // Materials. 2019. Vol. 12, No. 16. Article 2638.
- 4 Yokomori Y., Asazuki K., Kamiya N., Yano Y., Akamatsu K., Toda T., Aruga A., Kaneo Y., Matsuoka S., Nishi K., Matsumoto S. Final storage of radioactive cesium by pollucite hydrothermal synthesis // Sci. Rep. 2014., Vol. 4, No. 1. Article 4195.
- 5 Komarneni S., Roy R. Zeolites for fixation of cesium and strontium from radwastes by thermal and hydrothermal treatments // Nucl. Chem. Waste Manag. 1981. Vol. 2, No. 4. P. 259–264.
- 6 Radioactive sodium waste treatment and conditioning. Review of main aspects. IAEA-TECDOC-1534. International Atomic Energy Agency, VIENNA. 2007 [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te\\_1534\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1534_web.pdf) (дата обращения: 27.01.2021).

- 7 Sobolev A. M., Lisitsyn E. S., Krasnoyarov N. V., Polyakov V. I., Zemtsev B. V., Skorikov N. V. Purification of the coolant of fast reactors from cesium // *At. Energy*. 1992. Vol. 72, No. 3. P. 220–224.
- 8 Fan J., Jing Z., Zhang Y., Miao J., Chen Y., Jin F. Mild hydrothermal synthesis of pollucite from soil for immobilization of Cs *in situ* and its characterization // *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 304. P. 344–350.
- 9 Jantzen C. M. Characterization and performance of fluidized bed steam reforming (FBSR) product as a final waste form // *Ceram. Trans.* 2004. Vol. 155. P. 319–329.
- 10 Vassilev S. V., Menendez R., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M. R. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ash as a basis for their multicomponent utilization // *Fuel*. 2004. Vol. 83. P. 1563–1583.
- 11 Ranjbar N., Kuenzel C. Cenospheres: A review // *Fuel*. 2017. Vol. 207. P. 1–12.
- 12 Fomenko E. V., Anshits N. N., Solovyov L. A., Mikhaylova O. A., Anshits A. G. Composition and morphology of fly ash cenospheres produced from the combustion of Kuznetsk coal // *Energy Fuels*. 2013. Vol. 27, No. 9. P. 5440–5448.
- 13 Vasilieva N. G., Vereshchagina T. A., Anshits N. N., Vereshchagin S. N., Shishkina N. N., Solovyev L. A., Anshits A. G. Microspheric aluminosilicate sorbents for solidification of liquid radioactive wastes in the mineral-like form // *Chem. Sustain. Develop.* 2010. Vol. 18, No. 3. P. 231–237.
- 14 Vereshchagina T. A., Vereshchagin S. N., Shishkina N. N., Solovyov L. A., Vasilieva N. G., Anshits A. G. Microsphere zeolite materials derived from coal fly ash cenospheres as precursors to mineral-like aluminosilicate hosts for <sup>135,137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 437. P. 11–18.
- 15 Vereshchagina T. A., Vereshchagin S. N., Shishkina N. N., Solovyov L. A., Mikhaylova O. A., Anshits A. G. One-step fabrication of hollow aluminosilicate microspheres with a composite zeolite/glass crystalline shell by direct conversion of coal fly ash cenospheres // *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. Vol. 169. P. 207–211.
- 16 Vereshchagina T. A., Kutikhina E. A., Chernykh Y. Yu., Solovyov L. A., Zhizhaev A. M., Vereshchagin S. N., Anshits A. G. One-step immobilization of cesium and strontium from alkaline solutions *via* a facile hydrothermal route // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 510. P. 243–255.
- 17 Vereshchagina T. A., Kutikhina E. A., Chernykh Ya. Yu., Solovyov L. A., Zhizhaev A. M., Vereshchagin S. N., Fomenko E. V. Cenosphere-sourced hydrothermal synthesis of pollucite-analcime solid solutions as a low-temperature method to immobilize <sup>137</sup>Cs in a mineral-like form // *J. Nucl. Mater.* 2020. Vol. 532. Article 152073.
- 18 ICDD Database. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.icdd.com/> (дата обращения: 29.01.2021).
- 19 Reitveld H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. Vol. 2. P. 65–71.
- 20 Solovyov L. A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. Vol. 37. P. 743–749.
- 21 Analcime. IZA, Commission on Natural Zeolites. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://iza-online.org/natural/Datasheets/Analcime/analcm.htm> (дата обращения: 05.02.2021).
- 22 Anshits N. N., Vereshchagina T. A., Bayukov O. A., Salanov A. N., Anshits A. G. The nature of nanoparticles of crystalline phases in cenospheres and morphology of their shells // *Glass Phys. Chem.* 2005. Vol. 31, No. 3. P. 306–315.
- 23 Stefanovsky S. V., Yudin S. V. Nano-structured murataite-based crystalline matrices for actinide-containing waste // *Nucl. Environ. Saf.* 2012. No. 1. P. 41–45.
- 24 Берехтин А. Г. Курс минералогии. М.: КДУ, 2008. 736 с.
- 25 McConnell J. D. C. The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite, and plombierite // *Mineralogical Magazine*. 1954. Vol. 30, No. 224. P. 293–305.