

УДК 621.039.75+666.266.62+662.613.136

## Микросферические алюмосиликатные сорбенты для отверждения жидких радиоактивных отходов в минералоподобной форме

Н. Г. ВАСИЛЬЕВА<sup>1</sup>, Т. А. ВЕРЕЩАГИНА<sup>1</sup>, Н. Н. АНШИЦ<sup>1</sup>, С. Н. ВЕРЕЩАГИН<sup>1,2</sup>, Н. Н. ШИШКИНА<sup>1</sup>,  
Л. А. СОЛОВЬЕВ<sup>1</sup>, А. Г. АНШИЦ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: [vng@icct.ru](mailto:vng@icct.ru)

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет,  
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

### Аннотация

Использование в процессах переработки и захоронения радиоактивных отходов (РАО) продуктов сжигания минеральной части углей (ценосфер), близких по отношению  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  к кристаллическим алюмосиликатам структурного типа пордообразующих минералов гранитоидов, позволяет одновременно решать проблемы минимизации отходов как в ядерной, так и топливной энергетике. Благодаря применению микросферических цеолитов и пористых материалов на основе ценосфер энергетических зол от сжигания кузнецких углей для отверждения жидких РАО, содержащих радионуклиды цезия и стронция, становится возможным получение в относительно мягких условиях ( $750$ – $900$  °C) стеклокристаллических компаундов, в которых формируются минералоподобные фазы полевых шпатов и фельдшпатоидов, фиксирующих радионуклиды в своей кристаллической решетке. Содержание целевых фаз достигает 66–80 %.

**Ключевые слова:** ценосфера, отверждение жидких радиоактивных отходов, пористые материалы, микросферические сорбенты, стеклокерамические компаунды

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие ядерной энергетики, деятельность предприятий оборонной промышленности и научно-исследовательских институтов привели к накоплению в мире большого количества радиоактивных отходов (РАО) различной степени активности. Только в России на предприятиях атомной отрасли ежегодно образуется около 5 млн м<sup>3</sup> жидких РАО с суммарной активностью  $2.85 \cdot 10^{18}$  Бк [1], а объемы накопленных жидких отходов в настоящее время уже превышают  $4.13 \cdot 10^8$  м<sup>3</sup> [2]. Проблема переработки жидких РАО особенно остро стоит для высокоактивных отходов (ВАО), которые содержат как относительно короткоживущие, но исключительно токсичные и тепловыделяющие элементы цезий-стронциевой группы, так и долгоживущие элементы трансурановой группы. Такие отходы характеризуются наибольшей экологической опасностью при дли-

тельном хранении ввиду риска нарушения герметичности хранилища и возможного поступления радионуклидов в биосферу. Жидкие РАО образуются в основном на радиохимических заводах по регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

Концепция по обращению с ОЯТ, формулирующая экологически безопасную стратегию российской атомной отрасли для заключительной стадии ядерного топливного цикла, предусматривает извлечение из ВАО трансурановых элементов (лантаноидно-актиноидная фракция), а также фракцию, содержащую радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  [3], которые подлежат окончательной изоляции от окружающей среды в глубоких геологических хранилищах после перевода их в устойчивую твердую форму. Экологическая безопасность такого хранилища определяется системой инженерных барьеров и обеспечивается соответствием физико-химических свойств от-

вержденного материала и вмещающих пород места захоронения.

В качестве геологической среды для захоронения РАО в большинстве государств-членах МАГАТЭ рассматриваются гранитоиды. В соответствии с принятым и реализуемым в России принципом приближения мест захоронения РАО к местам их образования, практические работы по оценке пригодности геологических условий для захоронения ВАО и ОЯТ проводились на территориях Красноярского края (Нижнеканский гранитоидный массив, район Горно-химического комбината) и Челябинской области ( завод РТ-1, ПО "Маяк").

На основании комплексного анализа геолого-геофизических, сейсмологических и топографических материалов, аэро- и космоснимков наиболее перспективной геологической площадкой для захоронения жидких РАО были признаны гранитоиды Нижнеканского массива. Этот факт определяет актуальность исследований по разработке минералоподобных матриц, аналогичных по структуре и свойствам алюмосиликатным породообразующим минералам гранитоидов. Подробный анализ геологических аспектов захоронения, минерального состава вмещающих пород, породообразующих минералов, в структуру твердых растворов которых могут входить радионуклиды цезия и стронция, а также минералоподобных матриц с аналогичными структурами, способов их получения и устойчивости к выщелачиванию выполнен в работах [4, 5].

Проведение прямого синтеза алюмосиликатов, особенно из смесей, содержащих радиоактивные изотопы, требует привлечения сложной и дорогостоящей технологии. В этой связи разработка энергосберегающих и относительно недорогих способов включения  $Cs-Sr$ -фракции ВАО в алюмосиликатные минералоподобные матрицы имеет важное значение. Размещение таких матриц в стабильных блоках земной коры при условии сохранения геохимического равновесия между матричным материалом и вмещающими породами обеспечит их химическую устойчивость в течение длительного времени и, как следствие, – экологическую безопасность системы захоронения [6].

Один из вариантов перевода водорастворимых форм  $^{90}Sr$  и  $^{137}Cs$  в водонерастворимые минералоподобные алюмосиликатные

материалы может быть реализован в рамках сорбционно-минералогического подхода. В основе этого подхода лежит сорбция радионуклидов цезия и стронция на алюмосиликатных прекурсорах и их последующая твердофазная трансформация в полевые шпаты и фельдшпатоиды, способные на основе изоморфных замещений фиксировать в своих каркасных структурах радионуклиды цезия и стронция [7–9]. В качестве прекурсора могут выступать термодинамически метастабильные системы (аморфные или кристаллические), которые претерпевают фазовый переход в относительно мягких условиях (температура, давление) с фиксацией необходимых количеств радионуклидов в виде нерастворимых соединений (минералоподобных керамик) с низкой скоростью выщелачивания радиоактивных элементов.

Такими прекурсорами могут служить полые алюмосиликатные микросфера летучих энергетических зол – ценосфера, образующиеся из минеральной части углей при их пылевидном сжигании, причем как непосредственно в виде полупродуктов тонкого разделения гетерогенных концентратов, так и в виде продуктов их модификации – микросферических цеолитов и пористых материалов [5]. При таком подходе в цикл переработки и захоронения РАО фактически вовлекаются продукты сжигания минеральной части углей, близкие по отношению  $SiO_2/Al_2O_3$  к прогнозируемым продуктам отверждения РАО (полевые шпаты и фельдшпатоиды) [5], что одновременно решает проблемы минимизации отходов как в ядерной, так и топливной энергетике.

Цель данной работы – проведение количественной оценки фазового состава стеклокристаллических компаундов, включающих радионуклиды  $^{137}Cs$  и  $^{90}Sr$ , полученные с использованием микросферических алюмосиликатных сорбентов на основе ценосфер энергетических зол.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали два типа микросферических алюмосиликатных сорбентов – пористые алюмосиликатные матрицы блочно-го типа (ПМ) и микросферические цеолитные сорбенты (МЦС), содержащие фазу це-

олита структурного типа NaP1 (NaP1-МЦС). Последние получали на основе узких фракций ценосфер, выделенных по методике [10] из концентрата летучей золы от сжигания кузнецких углей на Томь-Усинской ГРЭС (фракция (+0.08–0.18) мм, насыпная плотность  $(0.40 \pm 0.01)$  г/см<sup>3</sup>).

Пористые алюмосиликатные матрицы блочного типа получены путем консолидации ценосфер в виде блоков формированием смеси ценосфер стабилизированного состава с силикатным связующим (в соотношении 1 : 0.15) с последующим обжигом при 950 °C [11]. Они характеризуются открытой пористостью ( $63.6 \pm 1.3$ ) % и удельной поверхностью ( $0.21 \pm 0.02$ ) м<sup>2</sup>/г [11]. Пористые матрицы имеют следующий фазовый состав, мас. %: стеклофаза 86.3, кварц 4.7, муллит 4.7, кристобалит 2.5, гематит 2.0. Химический состав ПМ, определенный по ГОСТ 5382–91, приведен в табл. 1.

Цеолитизацию ценосфер проводили путем гидротермальной обработки в растворе 1.5 М NaOH (объемное отношение жидкость/твёрдое = 5 : 1) в автоклаве при температурах 120–125 °C и аутогенном давлении в течение 72 ч [9]. В результате обработки ценосферы превращаются в цеолит с содержанием цеолитной фазы структурного типа NaP1 64 % (по данным РФА). После окончания реакции полученный сорбент отделяли от жидкости, промывали дистиллированной водой до слабощелочной реакции промывных вод и сушили при 110 °C в течение 24 ч. Сорбцию катионов цезия и стронция проводили из нитратных растворов с содержанием Cs<sup>+</sup> (Sr<sup>+2</sup>) 250 мг/л при комнатной температуре в течение 3 ч. Удельная поверхность МЦС определена по методу термической десорбции аргона на приборе “Газометр ГХ-1” (ТУ 25-0585.001-85) и составляет 33 м<sup>2</sup>/г. Химический состав МЦС, определенный по ГОСТ 5382–91, приведен в табл. 1.

Структуру и количественный фазовый состав образцов определяли методом порошкового рентгенофазового анализа с использованием подхода Ритвельда [12] и метода минимизации производной разности [13]. РФА-спектры записывали на дифрактометре PANalytical X’Pert PRO MPD (Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel и вторичным графитовым монохроматором для CuK<sub>α</sub>-излучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Алюмосиликатные сорбенты на основе ценосфер как прекурсоры минералоподобных форм захоронения радионуклидов цезия и стронция*

При создании процессов отвреждения РАО для захоронения в гранитоидах с использованием материалов на основе ценосфер и с учетом особенностей размещения хранилищ на территории РФ следует ориентироваться на сырье, наиболее приближенное к местам захоронения. Таким сырьем могут служить ценосферы от сжигания кузнецких углей, в частности, ценосферы, образующиеся на Томь-Усинской ГРЭС и Новосибирской ТЭЦ-5. Кузнецкие угли характеризуются наиболее высоким выходом ценосфер в результате их сжигания (>1 %), причем при прогнозируемом повышении потребления кузнецких углей в ближайшее десятилетие объем образующихся ценосфер может вырасти в 2–2.5 раза [14].

Одним из критериев применимости ценосфер в качестве прекурсоров минералоподобных форм захоронения радионуклидов цезия и стронция является отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – геохимический индикатор минеральных форм угля, отвечающих за образование ценосфер [15]. Кроме того, этот индикатор может быть использован для определения концентратов ценосфер, для которых выход узких фрак-

ТАБЛИЦА 1

Химический состав пористых матриц (ПМ) и микросферических цеолитных сорбентов (NaP1-МЦС), мас. %

Образец	Химический состав							SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
ПМ	66.34	19.22	3.38	2.60	1.92	2.24	2.06	0.63
NaP1-МЦС	42.16	23.08	3.43	1.26	2.0	9.92	0.36	1.8

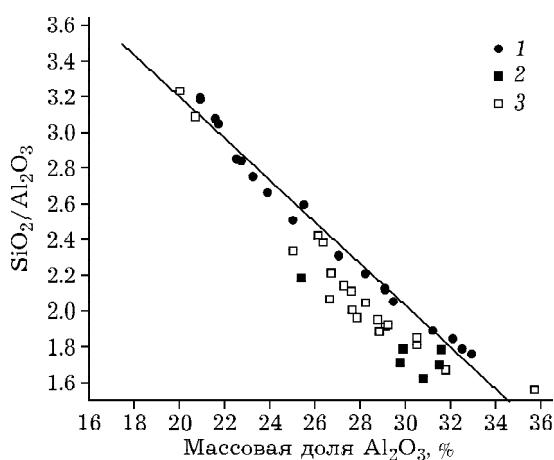


Рис. 1. Зависимость отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от содержания оксида алюминия в ценосферах. 1 – узкие фракции немагнитных ценосфер от сжигания кузнецких углей ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.54 - 0.12[\text{Al}_2\text{O}_3]$ );  $r = -0.99$ ; 2, 3 – концентраты ценосфер от сжигания разных типов углей, по данным работ [15] и [16] соответственно.

ций ценосфер с заданным отношением будет максимальным. На рис. 1 представлена зависимость отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для концентратов ценосфер от сжигания разных углей [15, 16] и для узких фракций, выделенных из концентратов летучих зол кузнецких углей. Макрокомпонентный состав концентратов ценосфер изменяется в следующих пределах, мас. %:  $\text{SiO}_2$  50–65,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20–36,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2–10, – и включает частицы размером от 5 до 500 мкм с максимумом распределения для разных источников от 50 до 250 мкм [15]. Концентраты с низким содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (<4 мас. %) состоят в основном из глобул разных морфологических типов, сформированных из высококремневых расплавов.

На основе фундаментального принципа физико-химического анализа функциональных материалов, который определяет взаимосвязь состав – морфология (структура) – свойства, были выбраны технологические стадии выделения из концентратов неопределенного состава от сжигания кузнецкого угля узких фракций ценосфер постоянного состава с преобладанием одного-двух морфологических типов. Приведенные данные показывают, что узкие фракции исследуемых ценосфер перекрывают практически весь диапазон значений  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  для концентратов [15, 16] (см. рис. 1).

Анализ химических составов узких фракций ценосфер показывает, что в плане получения мономинеральных продуктов при термохимических превращениях ценосфер и сорбентов на их основе выбор состава ценосфер зависит от соотношения основных каркасобразующих макрокомпонентов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и минимального содержания балластных компонентов (например, менее 4 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), которые не участвуют в образовании Cs- и Sr- содержащих алюмосиликатных фаз.

На рис. 2 приведены составы основных пордообразующих минералов магматических пород (полевых шпатов и фельдшпатоидов), а также цеолитов, слюд и глин, которые могут развиваться по пордообразующим и цветным минералам в результате метаморфических и других постмагматических процессов. Также здесь представлены составы узких фракций ценосфер от сжигания кузнецких углей, ПМ и МЦС.

Сопоставление содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ценосферах, ПМ и МЦС с составами породообразующих каркасных алюмосиликатных минералов магматических пород (см. рис. 2) показало, что при введении стехиометрического количества щелочных оксидов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ) в интервале значений  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от 1.2 до 3.5 может происходить трансформация материала-предшественника в кристаллические фазы таких каркасных алюмосиликатных минералов, как  $\text{Na}_x\text{Cs}_y$ - и  $\text{Na}_x\text{Sr}_y$ -полевые шпаты ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.5$  и 1.2 соответственно) и фельдшпатоиды (поллюцит и нефелин с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , равным 2.4 и 1.2 соответственно), способные включать цезий.

Возможность фиксации цезия и стронция в полевых шпатах и фельдшпатоидах с использованием цеолитов продемонстрирована в ряде работ российских [8] и зарубежных исследователей [17, 18].

В случае использования в качестве прекурсора цеолитов структурных типов  $\text{NaP}$ ,  $\text{NaA}$ ,  $\text{NaX}$ , которые могут быть также получены из ценосфер [19–21], в зависимости от отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. рис. 2) и сродства к катионам  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  [22] можно ожидать их превращения в поллюцит [23, 24] или Sr-полевой шпат [8, 25]. Цеолитные структуры типа  $\text{NaP}$  с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.8–5.0$  [22] могут служить прекурсором для трансформа-

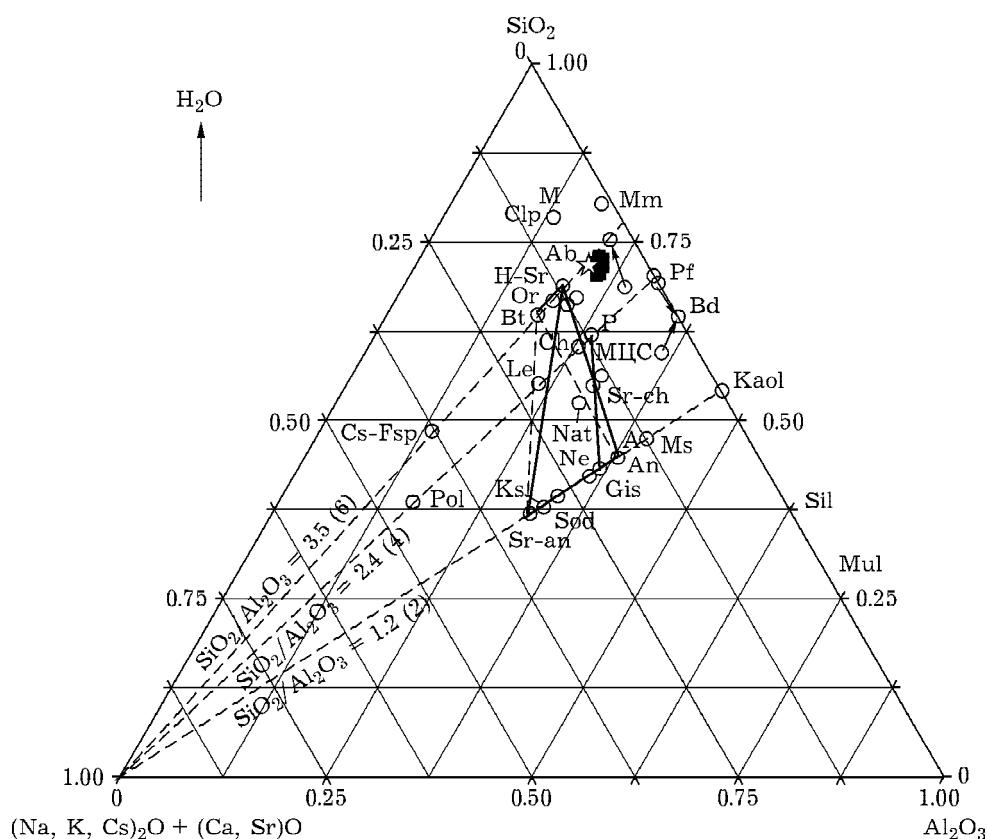


Рис. 2. Составы минералов и ценосфер Томь-Усинской ГРЭС. Звездочкой отмечен состав ПМ, черными квадратами – узкие фракции ценосфер. Сплошными линиями показаны твердые растворы между полевыми шпатами. На линиях отношений  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  приведены значения массовых (в скобках) и молярных (в скобках) содержаний.

ции в твердые растворы минералов, для которых значения соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  попадают в указанный интервал (например, для поллюцита, нефелина и Sr-полевого шпата этот показатель равен 2.4, 1.2 и 1.2 соответственно). Из анализа опубликованных данных следует, что МЦС, содержащий цеолит NaP1 с каркасной структурой типа жисмондина, представляется наиболее перспективным сорбентом для одновременного удаления  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  [26].

#### *Отвреждение с применением пористых матриц блочного типа на основе ценосфер*

Применение ПМ наиболее целесообразно для отвреждения небольших объемов жидких ВАО и САО и может быть реализовано в режиме концентрирования с последующей стадией кальцинации при температуре 700–850 °C с получением минералоподобных компаундов [27, 9].

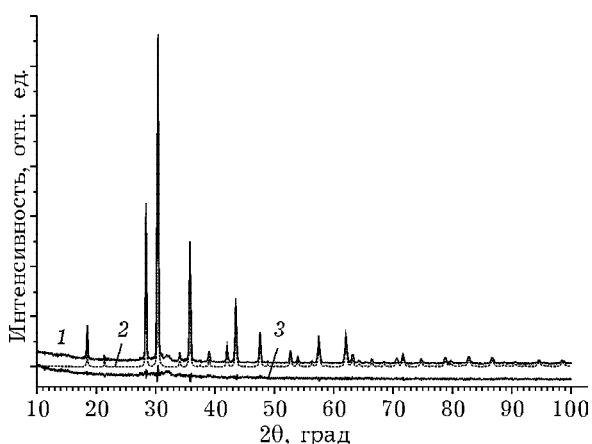


Рис. 3. Дифракционный профиль продукта твердофазного превращения композиции пористых алюмосиликатных матриц с  $\text{Cs}_2\text{O}$  (33.8 %  $\text{Cs}_2\text{O}$ , 750 °C, 24 ч): 1 – экспериментальный, 2 – расчетный, 3 – кривая разности. Фазовый состав продукта, мас. %: полуцит 65.8, кварц 0.1, остаток 34.1.

Для количественной оценки фазового состава продуктов отверждения Cs-содержащих растворов стеклокристаллические компаунды на основе ПМ получали в следующем режиме: 1) пропитка пористых матриц раствором нитрата цезия при кипячении; 2) сушка при температуре 130 °C; 3) кальцинация насыщенных матриц при температуре 750 или 900 °C в течение 24 ч. Количество Cs<sub>2</sub>O вводили с учетом имеющегося в ПМ содержания алюминия, ориентируясь на получение компаунда с максимально возможным содержанием поллюциита для данного состава ПМ. Установлено, что в результате термообработки насыщенных солями цезия ПМ в течение 24 ч при 750 °C образуется целевая фаза поллюциита CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> с массовой долей около 66 % (рис. 3).

#### *Отверждение с использованием микросферических цеолитных сорбентов NaP1*

NaP1-МЦС представляют собой полые сферические образования размером 80–160 мкм, стенка которых состоит из цеолитной фазы NaP1 (топология каркаса GIS) и алюмосиликатного стекла (рис. 4). Как было показано ранее [7], NaP1-МЦС эффективен для извлечения катионов цезия и стронция из растворов с низким солевым фоном (менее 10 г NaNO<sub>3</sub>/л), например для очистки нетехнологических низкоактивных отходов атомных предприятий.

Образцы МЦС с сорбированным цезием (200 мг Cs/g сорбента) или стронцием (68 мг Sr/g сорбента) прокаливали при температуре 900 °C в течение 24 ч. В случае МЦС с сорбированным цезием прогнозируемые целевые фазы в полифазном компаунде составили 58 % поллюциита и 18 % нефелина соответственно. Преобразование Sr-содержащего МЦС при 900 °C привело к образованию полифазного компаунда с содержанием 62 % Sr-полевого шпата SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и 20 % нефелина NaAlSiO<sub>4</sub>; доля остаточной стеклофазы составила менее 10 % (рис. 5).

Таким образом, термохимическое превращение структуры цеолита в прогнозируемые фазы поллюциита и полевого шпата успешно протекает при 900 °C, что на 100 °C ниже температуры отверждения, использованной в работе [26].

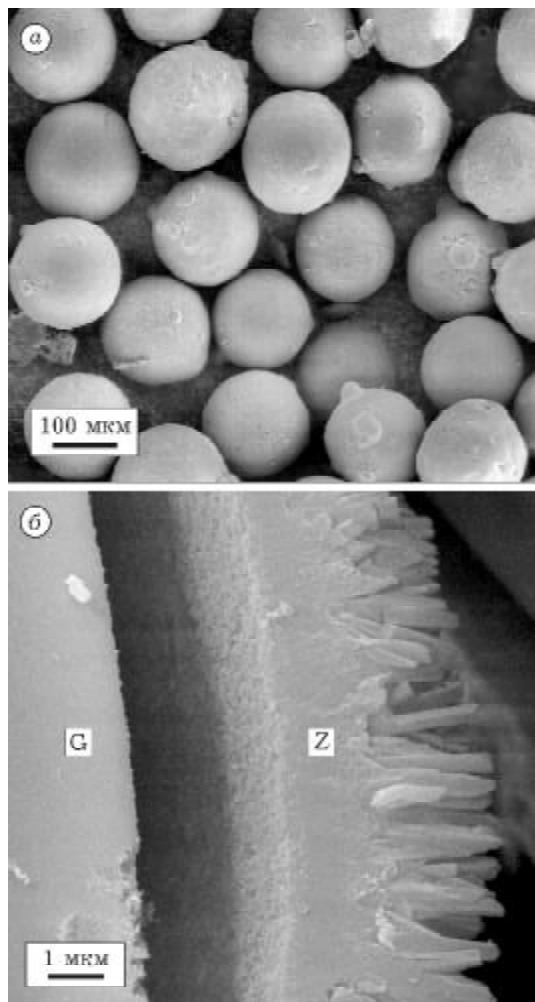


Рис. 4. Микросферический цеолитный сорбент NaP1: общий вид (а) и строение стенки (б).

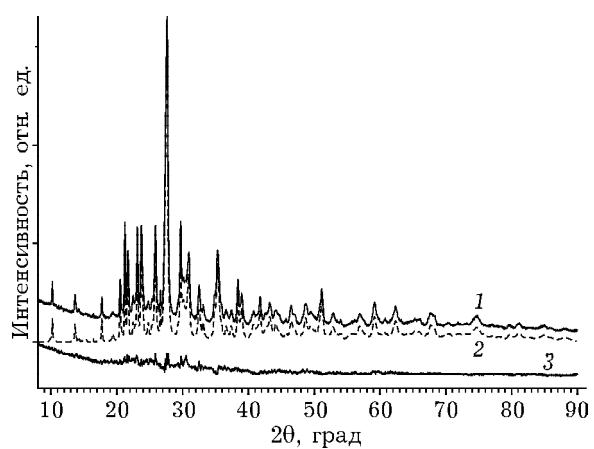


Рис. 5. Дифракционный профиль продукта твердофазного превращения (Sr,Na)P1-МЦС (68.59 мг Sr/g, 900 °C, 24 ч): 1 – экспериментальный, 2 – расчетный, 3 – кри- вая разности. Фазовый состав продукта, мас. %: Sr-по- левой шпат 62.4, нефелин 20.5, диопсид 5.4, кварц 0.6, муллит 0.9, гематит 0.7, остаток 9.6.

Следует отметить, что процесс структурной трансформации  $\text{Cs}^+$ - и  $\text{Sr}^{2+}$ -форм микросферического цеолита NaP1, протекающий при температуре 900 °C, приводит к практически полной теоретически возможной для данных составов МЦС трансформации в целевые продукты – поллюцит и Sr-полевой шпат. Вместе с тем, высокотемпературная термообработка (до 1200 °C) природных высокомодульных цеолитов, избирательно сорбирующих цезий и стронций (клиноптиловит, гейландит, морденит), не приводит к получению каких-либо минералоподобных фаз [28]. И в этом заключается одно из преимуществ использования МЦС для сорбции и последующей фиксации радионуклидов цезия и стронция в структурах каркасных алюмосиликатов с целью долговременного захоронения в гранитоидах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование узких фракций ценосфер энергетических зол от сжигания кузнецких углей позволяет получать микросферические алюмосиликатные сорбенты, которые по соотношению каркасообразующих оксидов ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.8\text{--}3.5$ ) могут выступать в качестве прекурсоров кристаллических алюмосиликатов структурного типа породообразующих минералов гранитоидов, фиксирующих радионуклиды цезия и стронция в своей кристаллической решетке.

В рамках сорбционно-минералогического подхода с использованием пористых алюмосиликатных матриц и микросферических цеолитных сорбентов в относительно мягких условиях (750–900 °C) получены стеклокристаллические компаунды, в которых содержание целевых фаз, включающих цезий и стронций, достигает 66–80 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект № 3535).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Брыкин С. Н., Серебряков И. С., Шаталов В. В. // VII Междунар. конф. “Безопасность ядерных технологий: обращение с радиоактивными отходами”: Сб. докл. С.-Петербург, 2004. С. 107.
- 2 Бейгул В. П., Брыкин С. Н. // Там же. С. 95.
- 3 Концепция по обращению с отработавшим ядерным топливом Министерства Российской Федерации по атомной энергии. Приложение № 2 к распоряжению по Министерству Российской Федерации по атомной энергии от 29.05.2003 г. № 293-Р.
- 4 Верещагина Т. А., Васильева Н. Г., Аншиц А. Г. // Химия уст. разв. 2008. Т. 16, № 4. С. 369.
- 5 Верещагина Т. А., Васильева Н. Г., Аншиц Н. Н., Верещагин С. Н., Аншиц А. Г. // Инженерная экология. 2009. № 2. С. 3.
- 6 Котельников А. Р., Зырянов В. Н., Эпельбаум М. Б. // Очерки физ.-хим. петрологии. 1994. Т. 18. С. 83.
- 7 Верещагина Т. А., Аншиц Н. Н., Шаронова О. М., Васильева Н. Г., Верещагин С. Н., Шишкова Н. Н., Фоменко Е. В., Аншиц А. Г. // Физ. хим. стекла. 2008. Т. 34, № 5. С. 712.
- 8 Котельников А. Р., Бычков А. М., Зырянов В. Н., Ахмеджанова Г. М., Гавлина О. Т. // Геохимия. 1995. № 10. С. 1527.
- 9 Верещагин С. Н., Верещагина Т. А., Н. Н. Шишкова, Саланов А. Н., Аншиц А. Г. // Химия уст. разв. 2008. Т. 16, № 6. С. 519.
- 10 Пат. 2212276 РФ, 2003.
- 11 Васильева Н. Г., Аншиц Н. Н., Шаронова О. М., Бурдин М. В., Аншиц А. Г. // Физ. хим. стекла. 2005. Т. 31, № 5. С. 875.
- 12 Reitveld H. // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65.
- 13 Solovyov L. A. // J. Appl. Cryst. 2004. Vol. 37. P. 743.
- 14 Рынок алюмосиликатных микросфер. ID отчета: MR-58090218. <http://www.research-techart.ru>.
- 15 Vassilev S. V., Menendez R., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M. R. // Fuel. 2004. Vol. 83. P. 595.
- 16 Кизильштейн Л. Я., Дубов И. В., Шпицглаз А. Л., Парада С. Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995. 177 с.
- 17 Bosch P., Caputo D., Liguori B., Colella C. // J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 324, No. 2–3. P. 183.
- 18 Mimura H., Yokota K., Akiba K., Onodera Y. // J. Nucl. Sci. Techn. 2001. Vol. 38. P. 766.
- 19 Vereshchagina T. A., Vasilieva N. G., Vereshchagin S. N., Paretskov E. V., Zykova I. D., Kruchek D. M., Manakova L. F., Tretyakov A. A., Anshits A. G. // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. / P. V. Iseghem (Ed.). Warrendale, Pennsylvania, 2006. Vol. 932. P. 591.
- 20 Верещагин С. Н., Шишкова Н. Н., Титков А. И., Саланов А. Н., Аншиц А. Г. // Сб. науч. тр. “25 лет Институту химии и химической технологии СО РАН: итоги и перспективы”. Красноярск, 2006. Т. 2. С. 329.
- 21 Пат. 2214858 РФ, 2003.
- 22 Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
- 23 Bosch P., Caputo D., Liguori B., Colella C. // J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 324, No. 2–3. P. 183.
- 24 Penilla R. P., Bustos A. G., Elizalde S. G. // Fuel. 2006. Vol. 85, No. 5–6. P. 823.
- 25 Пат. 2038637 РФ, 1995.
- 26 S. N. Vereshchagin, Vereshchagina T. A., Solovyov L. A., Shishkina N. N., Vasilieva N. G., Anshits A. G. // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXIII. Mater. Res. Symp. Proc. / B. E. Burakov and A. S. Aloy (Eds.). Warrendale, Pennsylvania, 2009. Vol. 1193. P. 87.
- 27 Пат. 2317604 РФ, 2008.
- 28 Mimura H., Kanno T. // J. Atom. Energy Soc. Jap. 1976. Vol. 18. P. 518.