

DOI: 10.17516/1998-2836-0258

УДК 621.039.75+666.266.62+662.613.136

Sorption Properties of ZrO₂-Analcime Composites in Relation to Cs(I) and Sr(II)

Ekaterina A. Kutikhina* and **Tatiana A. Vereshchagina**
Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC «Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 20.05.2021, received in revised form 18.07.2021, accepted 12.09.2021

Abstract. Composite zeolite sorbents based on analcime with inclusions of hydrated zirconium dioxide (ZrO₂-analcime) have been obtained by hydrothermal treatment of coal fly ash cenospheres with a high glass phase content in the presence of a zirconium compound and an alkaline activating agent at 150 °C and different stirring modes of the reaction mixture. The synthesis products were characterized by XRD, SEM-EDS, STA and low-temperature nitrogen adsorption; their sorption properties with respect to Cs⁺ and Sr²⁺ were studied in the pH range of 2–10. It was found that the ZrO₂-analcime compositions surpass unmodified analcime by 2–5 times in terms of sorption of Cs⁺ and Sr²⁺ and by two orders of magnitude in terms of the distribution coefficient value ($K_D \sim 10^6$ ml/g). The process of high-temperature solid-phase transformation of Cs⁺/Sr²⁺-exchanged forms of the compositions was studied, which simulates the process of conversion of water-soluble forms of Cs-137 and Sr-90 radionuclides into a mineral-like form. It was shown that at 1000 °C the ZrO₂-analcime compositions with sorbed Cs⁺ and Sr²⁺ undergo the phase transformation resulting in polyphase systems of similar composition based on nepheline, tetragonal ZrO₂, and glass phase.

Keywords: hydrothermal synthesis, cenospheres, analcime, ZrO₂, sorbents, radioactive waste.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS (project No. 0287–2021–0013) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use FRC KSC SB RAS for performing SEM-EDS analysis and the Siberian Federal University for conducting STA.

The authors are grateful to the ICCT SB RAS staff including V. V. Yumashev for measuring the specific surface area, S. N. Vereshchagin for conducting STA and decoding DSC / TG data, G. N. Bondarenko for

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: kutikhina@icct.ru

implementation of XRD, E. V. Mazurova for conducting SEM-EDX, O. A. Levitskaya and V. R. Kuzik for performing ICP-MS and AAS analyses.

Citation: Kutikhina, E.A., Vereshchagina, T.A. Sorption properties of ZrO₂-analcime composites in relation to Cs(I) and Sr(II), J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 502–514. DOI: 10.17516/1998-2836-0258

Сорбционные свойства композиций ZrO₂-анальцим в отношении Cs(I) и Sr(II)

Е. А. Кутихина, Т. А. Верещагина

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Получены композитные цеолитные сорбенты на основе анальцима с включениями гидратированного диоксида циркония (ZrO₂-анальцим) путем гидротермальной обработки ценосфер летучих энергетических зол с высоким содержанием стеклофазы в присутствии соединения циркония и щелочного активирующего агента при 150 °С и различном режиме перемешивания реакционной смеси. Продукты синтеза охарактеризованы методами РФА, РЭМ-ЭДС, СТА и низкотемпературной адсорбции азота, изучены их сорбционные свойства в отношении Cs⁺ и Sr²⁺ в интервале pH = 2–10. Установлено, что композиции ZrO₂-анальцим превосходят немодифицированный анальцим в 2–5 раз по величине сорбции Cs⁺ и Sr²⁺ и на два порядка по величине коэффициента распределения (K_D ~10⁶ мл/г). Изучен процесс высокотемпературного твердофазного превращения Cs⁺/Sr²⁺-обменных форм композиций, моделирующий процесс перевода водорастворимых форм радионуклидов Cs-137 и Sr-90 в минералоподобную форму. Показано, что при 1000 °С композиции ZrO₂-анальцим с сорбированными катионами Cs⁺ и Sr²⁺ претерпевают фазовое превращение с образованием полифазной системы близкого состава на основе фаз нефелина, тетрагонального ZrO₂ и стеклофазы.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, ценосферы, анальцим, ZrO₂, сорбенты, радиоактивные отходы.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № 0287–2021–0013) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН для проведения РЭМ-ЭДС и Сибирского федерального университета для проведения СТА.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН В. В. Юмашеву за измерение удельной площади поверхности, С. Н. Верещагину за проведение СТА и расшифровку ДСК/

ТГ данных, Г.Н. Бондаренко за выполнение РФА, Е.В. Мазуровой за проведение РЭМ-ЭДС, О.А. Левицкой и В.Р. Кузик за выполнение анализа ИСП-МС и ААС.

Цитирование: Кутихина, Е. А. Сорбционные свойства композиций ZrO₂-анальцим в отношении Cs(I) и Sr(II) / Е. А. Кутихина, Т. А. Верещагина // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 502–514. DOI: 10.17516/1998-2836-0258

Введение

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. Среди радиоактивных компонентов РАО особую озабоченность вызывают тепловыделяющие продукты деления ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr (T_{1/2} ~30 лет) [1, 2]. В контексте окончательного захоронения радиоактивных отходов термически обработанные неорганические ионообменники с сорбированными радионуклидами могут функционировать как первичный барьер в системе многобарьерного захоронения отвержденных РАО в геологической среде [3, 4]. В качестве химически, термически и радиационно устойчивых матриц изоляции ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr рассматриваются каркасные алюмосиликаты, подобные по составу и структуре полевым шпатам и фельдшпатоидам.

С точки зрения минимизации объемов радиоактивных отходов и уменьшения числа используемых стадий очистки сорбционные технологии, которые одновременно извлекают два или более радионуклидов, представляют наибольший интерес по сравнению с технологиями, которые позволяют выделять только один элемент. Совместное выделение различных радионуклидов приводит к формированию единственного продукта, в котором сорбированные катионы могут размещаться в одной фазе [5, 6] или распределяться между несколькими фазами [7].

Ранее была продемонстрирована возможность гидротермального синтеза композитного материала на основе альцима с внедренным в объем цеолита гидратированным диоксидом циркония (ZrO₂-анальцим) с использованием цеосфер летучих энергетических зол в качестве источника Si и Al и соединения циркония [8]. Варьирование условий синтеза позволило получить частицы композиции с узким распределением кристаллов по размеру с максимумами около 6 мкм [9] и 40 мкм [8].

Термическая обработка ZrO₂-содержащего альцима при 1000 °С привела к получению порошкообразного композитного материала диоксид циркония / нефелин / стекло [8], имеющего потенциал в качестве предшественника химически, механически и радиационно устойчивых отвержденных форм ядерных отходов, в которых сорбированные актиноиды могут включаться в фазу на основе диоксида циркония, а радионуклиды ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr – в фазы, сформированные на основе алюмосиликатного стекла [10, 11].

Оценка сорбционных свойств крупных (~40 мкм) частиц ZrO₂-содержащего альцима по отношению к Nd³⁺, являющегося имитатором актиноидов (III), показала, что материал сорбирует катионы Nd³⁺ из разбавленных растворов с коэффициентом распределения (K_D) около 10⁵ мл/г и эффективностью сорбционного извлечения до 99,6 % [9]. Параметры сорбции катионов Nd³⁺, полученные для ZrO₂-содержащего альцима, сопоставимы с параметрами, опреде-

ленными для чистого анальцима. Этот факт свидетельствует о том, что в основном за сорбцию Nd^{3+} на композите ZrO_2 -анальцим отвечает анальцим, а не диоксид циркония. Что касается цирконийсодержащего компонента, то диоксид циркония в гидратированной форме выступает эффективным ионообменником по отношению как к катионам, включая цезий и стронций, так и анионам [12–15]. Таким образом, ожидается, что композиция ZrO_2 -анальцим будет проявлять сорбционные свойства также в отношении катионов Cs^+ и Sr^{2+} .

Настоящая работа посвящена исследованию сорбции Cs^+ и Sr^{2+} на частицах ZrO_2 -содержащего анальцима размером ~ 6 мкм, полученных при разных режимах гидротермальной обработки. В качестве нерадиоактивных имитаторов использовались водные растворы нитратов стабильных изотопов цезия и стронция с различной кислотностью ($\text{pH} = 2\text{--}10$) и содержанием $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$, характерным для составов реальных радиоактивных отходов.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. Все химические реактивы, которые применяли в данной работе, были марки ч. д. а.

В работе использовали фракцию алюмосиликатных ценосфер с содержанием стеклофазы 95 мас.% ($(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$), состав которой приведен в табл. 1. На рис. 1 представлены микрофотографии глобул ценосфер данной исходной фракции.

Синтез композитного материала ZrO_2 -анальцим

Синтез проводили в автоклаве «BELUGA» (Premex AG, Швейцария) в процессе гидротермальной обработки ценосфер НМ-Т-1А $-0,18+0,08$ мм при 150 °С и аутогенном давлении согласно методике [9]. Скорость перемешивания составляла 30 (переменный режим), 50 и 200 (постоянный режим) об/мин. Все продукты рассеивали на ситах (Виброгрохот ПЭ-6800, Россия) с размером ячеек $0,036$ мм.

Для удаления свободного диоксида циркония фракцию $< 0,036$ мм обрабатывали ультразвуковым источником (Cole-Parmer Instruments CPX-750, США) в течение 30 мин с последующей декантацией и сушкой осадка при 80 °С в течение 3 ч.

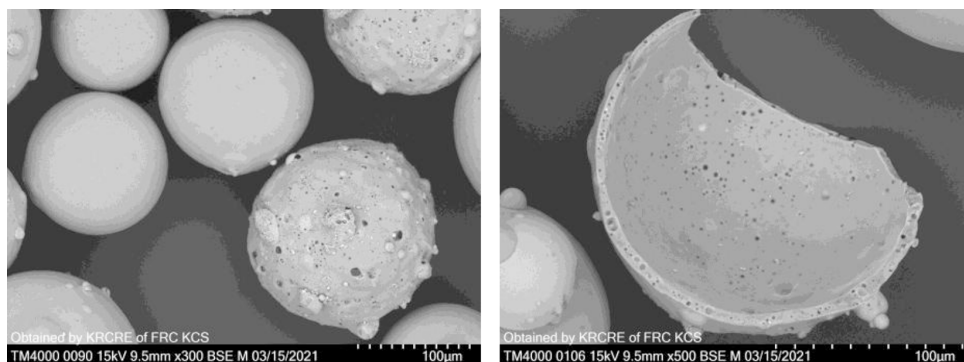


Рис. 1. РЭМ-снимки исходных ценосфер фракции НМТ1А $-0.18+0.08$ мм

Fig. 1. SEM images of initial cenospheres of fraction НМТ1А $-0.18 + 0.08$ mm

Таблица 1. Макрокомпонентный и фазовый составы (мас.%) исходных ценосфер

Table 1. Macrocomponent and phase composition (wt.%) of initial cenospheres

Образец	г, г/ см ³	D _{ср.} , мкм	Макроэлементный состав			(SiO ₂ /Al ₂ O ₃) стекло	Фазовый состав			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		кварц	муллит	кальцит	стеклофаза
НМ-Т-1А -0,18+0,08 мм	0,38	80	67,6	21,0	3,2	3,1	3,4	0,8	0,5	95,4

Методика экспериментов по сорбции

Сорбцию катионов Cs⁺ и Sr²⁺ проводили в равновесных условиях при комнатной температуре путем контактирования сорбента с раствором CsNO₃ и Sr(NO₃)₂ заданной концентрации в интервале от 0,5 до 50 мг/л, а для образца Zr-ANA-200 в щелочной среде в интервале от 5 до 500 мг/л. Навески образцов сорбентов (0,0500 ± 0,0005 г) помещали в пластиковые контейнеры и заливали 40 мл водного раствора, содержащего заданные концентрации катионов стронция или цезия. Растворы периодически взмучивали и выдерживали при комнатной температуре 24 ч.

Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат и исходный раствор анализировали на содержание катионов металлов.

Равновесную сорбционную емкость (A_p, мг/г) рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах (1):

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где C₀ – исходная концентрация Meⁿ⁺ в растворе, мг/л; C_p – равновесная концентрация Meⁿ⁺ в растворе, мг/л; V – объем исходного раствора, л; m – масса навески сорбента, г.

По экспериментальным данным были построены изотермы сорбции на основе модели Ленгмюра (2) [16]:

$$A_p = a_m \frac{b \cdot C_p}{1 + b \cdot C_p}, \quad (2)$$

где a_m – емкость сорбента при насыщении, мг/г; b – константа уравнения Ленгмюра, л/мг; C_p – равновесная концентрация Meⁿ⁺ в растворе, мг/л.

На основании полученных данных рассчитывали такие параметры сорбции, как коэффициент распределения (K_D, мл/г) для линейной части изотермы при C_p < 1 мг/л и эффективность сорбции (E, %) с использованием уравнений (3) и (4) соответственно:

$$K_D = \frac{C_0 - C_p}{C_p} \cdot \frac{V}{m}, \quad (3)$$

$$E = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Все экспериментальные точки получены в двух параллелях, приведенные данные являются их средними величинами; относительное значение стандартного отклонения находится в пределах 6,0 %.

Методы исследования. Химический состав узких фракций микросфер определяли согласно ГОСТ № 5382–2019 [17].

РФА-спектры записывали на дифрактометре ДРОН-3 (Россия).

Электронно-микроскопические исследования образцов и определение элементного состава их поверхностей осуществляли с помощью настольного растрового электронного микроскопа (РЭМ) ТМ-3000, ТМ-4000 и S-5500 (Hitachi, Япония), оборудованного системой микроанализа Bruker, включающей энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС, EDX) с детектором XFlash 430H и программным обеспечением QUANTAX 70. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ. Время накопления данных составляло 10 мин.

Термический анализ выполняли на приборе STA Jupiter 449C/AELOSQMS403C (Netzsch, Германия). Эксперименты проводили в потоке смеси 20 % O_2 –Ar в платиновых тиглях с перфорированными крышками при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Качественный состав отходящих газов оценивали по изменению интенсивности ионов с m/z 18 (H_2O).

Текстурные характеристики полученных образцов определяли на сорбционном анализаторе удельной поверхности NOVA 3200e (Quantachrome Instruments, США) методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Удельную площадь поверхности ($S^{БЭТ}$) рассчитывали методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) [16].

Концентрации катионов Cs^+ и Sr^{2+} определяли методом атомной абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе ААС-30 (Carl Zeiss, Germany). В области концентраций ниже предела обнаружения методом ААС фильтраты анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS7500a, Agilent, США).

Результаты и обсуждение

На рис. 2а–в представлены РЭМ-снимки продуктов синтеза в системах Na_2O – H_2O –(SiO_2 – Al_2O_3) стекло (образец ANA-50, полученный ранее [18]) и Na_2O – ZrO_2 – H_2O –(SiO_2 – Al_2O_3) стекло (образцы Zr-ANA-30, Zr-ANA-50, Zr-ANA-200). Детальные исследования морфологии и состава показали, что продукты содержат частицы с икоситетраэдрическим габитусом, типичным для кристаллов альцима.

Образец, полученный без добавления источника ZrO_2 [18], представляет собой полые микросферы, стенка которых состоит из кристаллов альцима размером 2–7 мкм, при незначительном содержании остаточной стеклофазы (рис. 2а).

Как при низкой (30 об/мин), так и при высокой (200 об/мин) скорости перемешивания реакционной смеси в системе Na_2O – H_2O –(SiO_2 – Al_2O_3) стекло формируются частицы альцима с дефектной структурой кристалла (рис. 2б–в).

Оценка размеров частиц Zr-содержащего альцима на основании РЭМ-снимков показала, что размер частиц, полученных при разных скоростях перемешивания, варьирует в интервале 6–10 мкм и составляет для большинства 8–9 мкм.

Исследования, проведенные методом РФА, выявили, что для всех образцов кубический альцим служит единственной цеолитной фазой (рис. 3). По данным РЭМ-ЭДС, в частицах

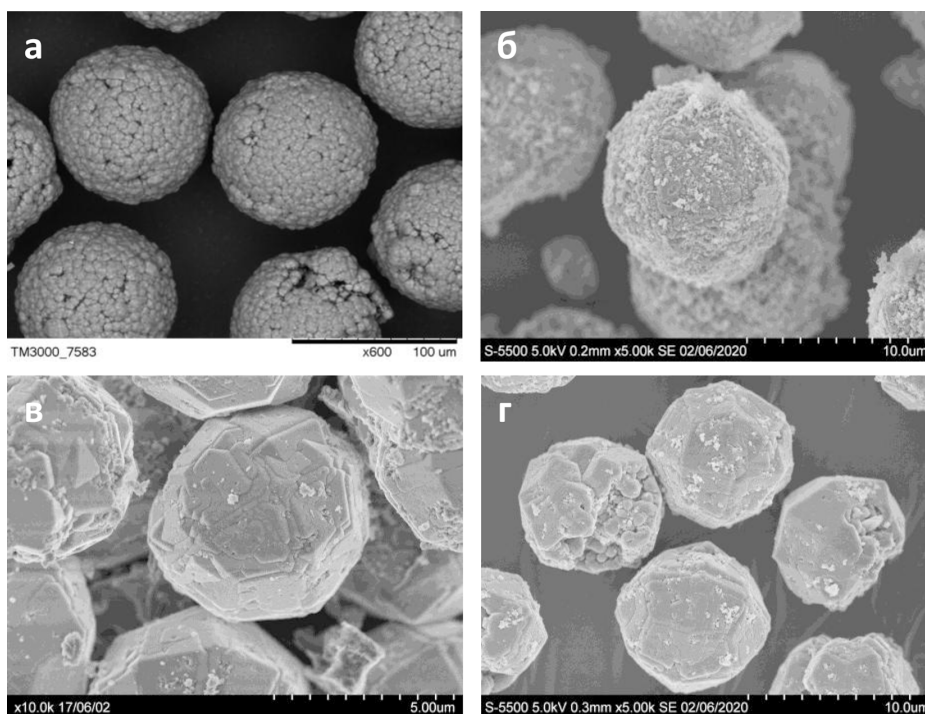


Рис. 2. РЭМ-снимки продуктов синтеза: *a* – ANA-50; *б* – Zr-ANA-30; *в* – Zr-ANA-50; *г* – Zr-ANA-200
 Fig. 2. SEM images of synthesis products: *a* – ANA-50; *б* – Zr-ANA-30; *в* – Zr-ANA-50; *г* – Zr-ANA-200

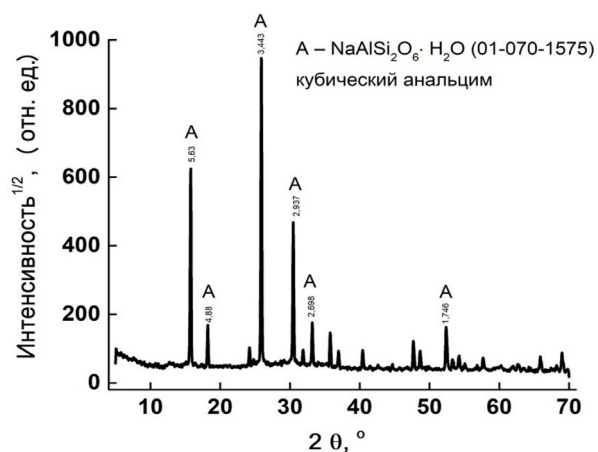


Рис. 3. Дифрактограмма композиции Zr-ANA-30
 Fig. 3. Diffraction pattern of the composition Zr-ANA-30

анальцима присутствует Zr, содержание которого составляет 5,0–6,0 мас.% (рис. 4). Ранее методом РФЭС было показано, что цирконий в составе композиции находится в форме диоксида циркония [8, 9]. На дифрактограммах Zr-содержащих образцов рефлексов, относящихся к диоксиду циркония, не обнаружено, что может свидетельствовать об аморфном состоянии этого компонента.

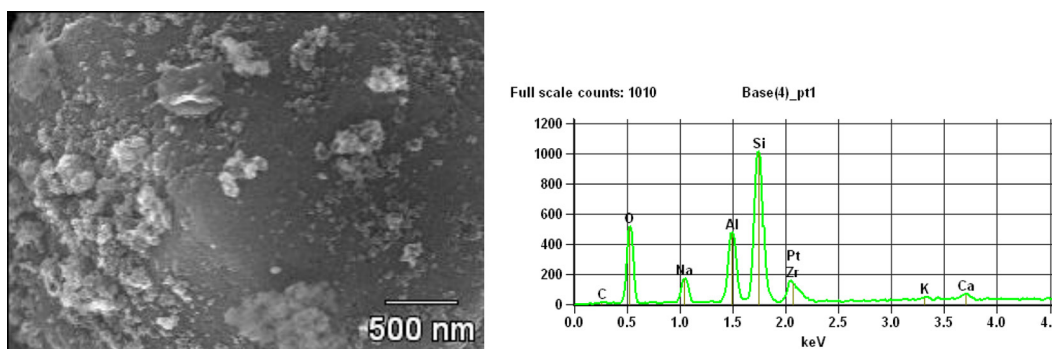


Рис. 4. РЭМ-ЭДС участка поверхности композиции Zr-ANA-30

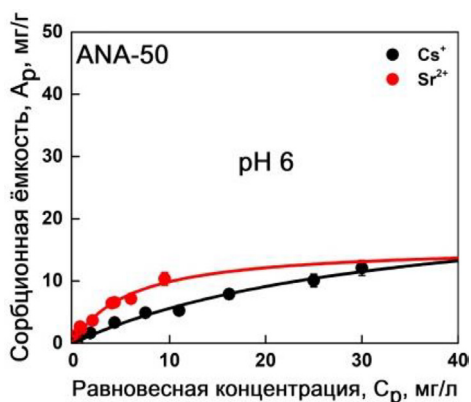
Fig. 4. SEM-EDS of the Zr-ANA-30 surface area

По данным РЭМ, наиболее дефектной структурой кристалла и более однородным распределением циркониевого компонента по его поверхности характеризуется образец Zr-ANA-30, полученный при самой низкой скорости перемешивания в переменном режиме.

Проведена оценка возможности использования продуктов синтеза в качестве сорбентов Cs^+ и Sr^{2+} . Определены изотермы сорбции катионов Cs^+ и Sr^{2+} при различных pH для анальцима, не содержащего цирконий, и композиций ZrO_2 -анальцима, полученных при различных режимах перемешивания (рис. 5, 6).

Из представленных на рис. 5 данных видно, что анальцим, не содержащий Zr, в нейтральной среде проявляет наиболее низкую сорбционную способность в отношении катионов Cs^+ , что обусловлено проявлением ионно-ситового эффекта [19]. Наблюдаемая незначительная сорбция катионов Cs^+ связана, скорее всего, с участием в сорбции остаточной стеклофазы, выступающей в качестве подложки для анальцима. Данный образец характеризуется также невысокой емкостью в отношении Sr^{2+} , сопоставимой с величиной сорбции катионов Cs^+ .

Среди Zr-содержащих композиций в нейтральной среде (pH = 6) лишь для образца Zr-ANA-30 наблюдается значительное повышение сорбционных параметров в отношении Cs^+

Рис. 5. Изотермы сорбции Cs^+ , Sr^{2+} на ANA-50 при pH = 6 (точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)Fig. 5. Cs^+ and Sr^{2+} sorption isotherms for ANA-50 at pH = 6 (points – experiment, lines – Langmuir model)

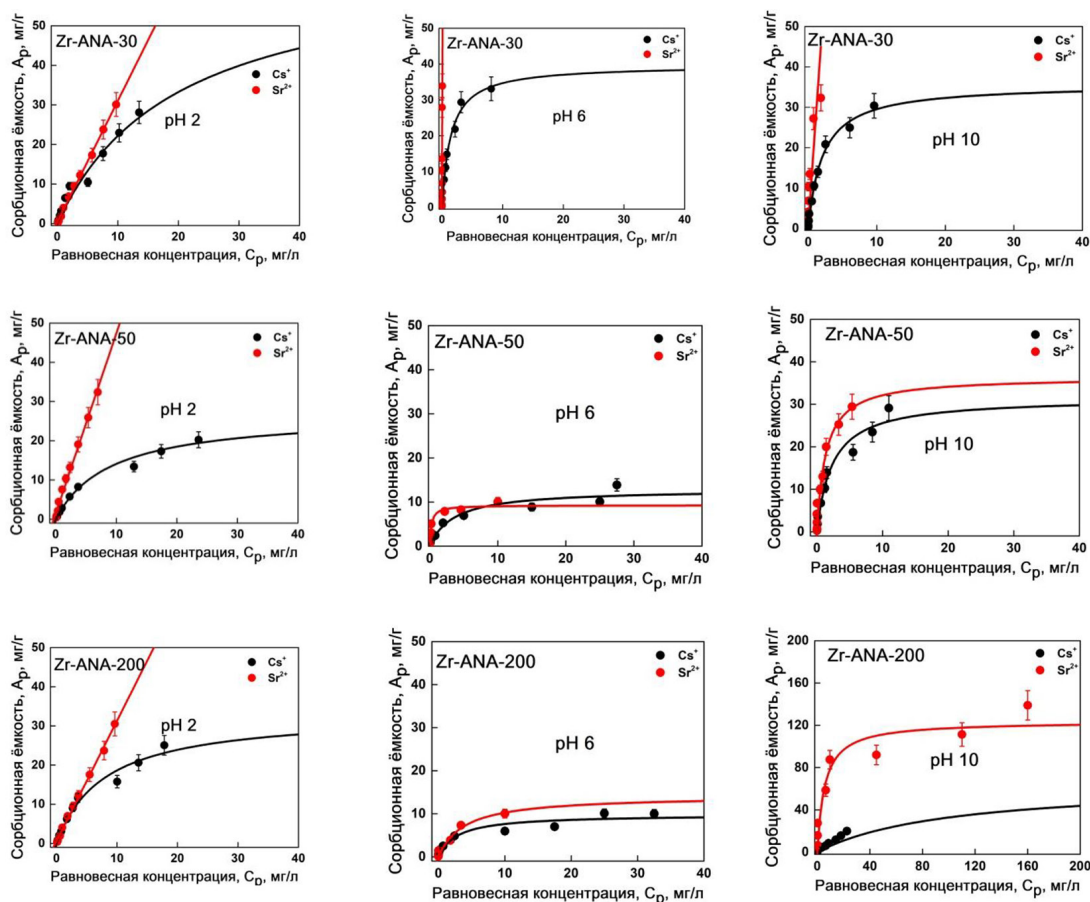


Рис. 6. Изотермы сорбции Cs^+ и Sr^{2+} на композициях ZrO_2 -анальцим при различных pH (точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)

Fig. 6. Cs^+ and Sr^{2+} sorption isotherms for ZrO_2 -analcime compositions at different pH (points – experiment, lines – Langmuir model)

и Sr^{2+} (емкость более 40 мг/г, $K_D \sim 10^4\text{--}10^6$ мл/г) (рис. 6), 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. Вероятно, это связано с более дефектной структурой кристалла этого продукта и более однородным распределением циркониевого компонента по поверхности кристалла анальцима, а также более высокой удельной поверхностью по сравнению с другими композициями.

В кислой среде (pH 2) при сопоставимых сорбционных параметрах в случае сорбции Cs^+ существенно возрастает сорбционная емкость (103–374 мг/г) в отношении катионов Sr^{2+} с максимальным значением для образца Zr-ANA-30. Возможно, ZrO_2 на поверхности анальцима, полученного в данном режиме, частично находится в форме силиката циркония, который в кислой среде функционирует как катионообменник.

В щелочной среде композиции Zr-ANA-30 и Zr-ANA-50 проявляют близкие сорбционные свойства в отношении Cs^+ и Sr^{2+} – емкость 30–36 мг/г и $K_D \sim 10^4\text{--}10^6$ мл/г. Проведение сорбции в более широком интервале концентраций катионов Cs^+ и Sr^{2+} , продемонстрированное для об-

разца Zr-ANA-200, позволило в 3 раза повысить емкость в отношении Sr^{2+} и в 1,5 раза аналогичный показатель для Cs^+ .

Таким образом, композиция ZrO_2 -анальцим, полученная при переменном перемешивании со скоростью 30 об/мин, в кислой, щелочной и нейтральной среде сорбирует катионы Cs^+ и Sr^{2+} с высокой сорбционной емкостью порядка 40–60 мг/г и при высоких значениях коэффициента распределения порядка 10^3 – 10^6 мл/г.

Выбор условий проведения твердофазной кристаллизации полученных композиций проводили на основании результатов синхронного термического анализа. На рис. 7 изображены ТГ- и ДСК-кривые для процесса термического превращения композиции ZrO_2 -анальцим с сорбированными катионами Cs^+ и Sr^{2+} . Как следует из приведенных на рис. 7 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 ч с медленным подъемом температуры в течение 4 ч.

Для изучения фазового состава продуктов термического превращения полученные композиции, насыщенные катионами Cs^+ и Sr^{2+} , были исследованы методом РФА. На рис. 8 изображены дифрактограммы для продукта фазового превращения при 1000 °С композиций ZrO_2 -анальцим, содержащих Cs^+ и Sr^{2+} . 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, способного инкорпорировать f-металлы, и стеклофазу.

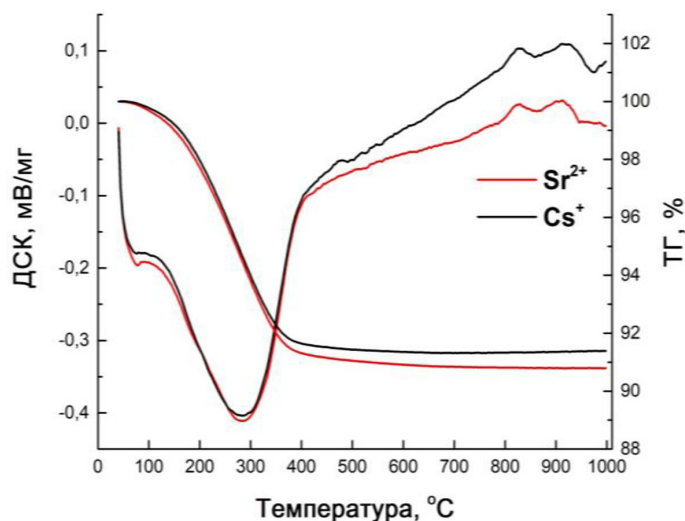


Рис. 7. ТГ- и ДСК-кривые для процесса термического превращения образца ZrO_2 -анальцим

Fig. 7. TG- and DSC-curves for the thermal conversion process of the ZrO_2 -analcime

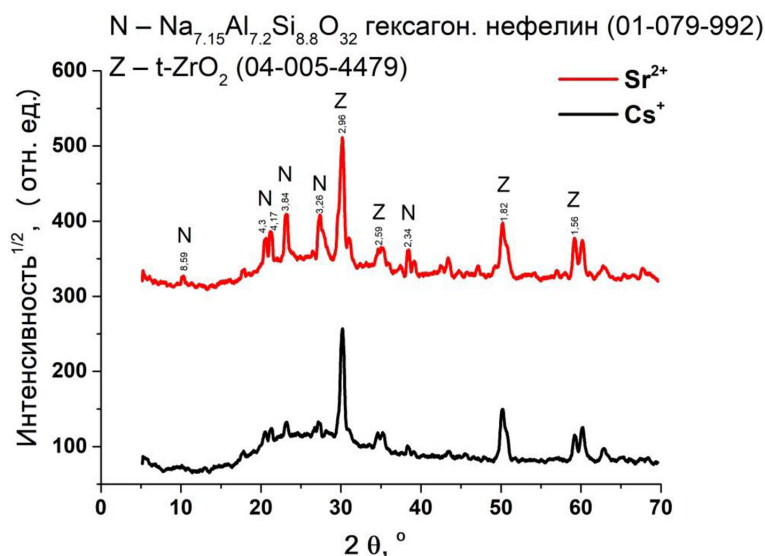


Рис. 8. Диффрактограммы цирконоалюмосиликатного материала, полученного в результате фазового превращения при 1000 °С композиции ZrO_2 -анальцима с сорбированными катионами Cs^+ и Sr^{2+}

Fig. 8. Diffraction patterns for the zirconaluminosilicate material resulted from the phase transformation of the ZrO_2 -analclime composition with sorbed Cs^+ and Sr^{2+} at 1000 °С

Выводы

Таким образом, получен композитный сорбент на основе ZrO_2 -содержащего анальцима, который демонстрирует высокие сорбционные параметры (емкость 40–60 мг/г, $K_D \sim 10^3$ – 10^6 мл/г) в процессе сорбции катионов Cs^+ и Sr^{2+} из кислых, щелочных и нейтральных сред при содержании в растворах Cs^+ и Sr^{2+} , сопоставимом с концентрацией радионуклидов Cs-137 и Sr-90 в жидких радиоактивных отходах. Сравнительные исследования сорбционных свойств ZrO_2 -содержащего анальцима и Na-формы анальцима позволили установить, что за связывание катионов Cs^+ и Sr^{2+} отвечает компонент композиции на основе гидратированного диоксида циркония.

Показано, что при 1000 °С все композиции с сорбированными катионами Cs^+ и Sr^{2+} претерпевают твердофазную кристаллизацию с образованием стеклокристаллической полифазной системы близкого состава, включающей минералоподобные фазы нефелина, являющегося потенциальной матрицей для изоляции катионов цезия и стронция, и тетрагонального диоксида циркония, способного инкорпорировать f-металлы.

Учитывая, что данная композиция, включающая анальцим и диоксид циркония, также способна улавливать катионы Nd^{3+} за счет сорбции на анальциме, ее можно рассматривать как полифункциональный сорбент для совместного выделения радионуклидов различного типа, которые могут быть стабилизированы в полифазном продукте термической обработки обменных форм сорбента с размещением сорбированных катионов в двух фазах.

Список литературы / References

1. Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2002. 124 p.

2. Saeb S., Patchet S. J. Radioactive Waste Disposal (Geology). Ed. R. A. Meyers. Encyclopedia of Physical Science and Technology. M.: Academic Press, 2003. P. 633–641.
3. Figueiredo B.R., Cardoso S.P., Portugal I., Rocha J., Silva C.M. Inorganic ion exchangers for cesium removal from radioactive wastewater. *Separation & Purification Reviews* 2018. Vol. 47(4), P. 306–336.
4. El-Kamash A. M. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *Journal of Hazardous Materials* 2008. Vol. 151(2–3), P. 432–445.
5. Mimura H., Akiba K., Ozawa M. Preparation of ceramic solid forms immobilizing cesium and/or strontium and evaluation of their physical and chemical properties. *International Conference «Nuclear Energy for New Europe»*. Slovenia: 9–12 September 2002. Kranjska Gora, P. 553–560
6. Vereshchagina T.A., Fomenko E. V., Vasilieva N. G., Solovyov L. A., Vereshchagin S. N., Bazarova Z. G., Anshits A. G. A novel layered zirconium molybdate as a precursor to a ceramic zirconomolybdate host for lanthanide bearing radioactive waste. *Journal of Materials Chemistry* 2011. Vol. 21(32), P. 12001–12007.
7. Dosch R. G. Ceramics from Ion-Exchangers: Approach to Nuclear Waste Solidification. *Transactions of the American Nuclear Society* 1975. Vol. 22(Nov.16), P. 355–355.
8. Vereshchagina T.A., Kutikhina E. A., Solovyov L. A., Vereshchagin S. N., Mazurova E. V., Chernykh Ya. Yu., Anshits A. G. Synthesis and structure of analcime and analcime-zirconia composite derived from coal fly ash cenospheres. *Microporous and Mesoporous Materials* 2018. Vol. 258(March), P. 228–235.
9. Верещагина Т.А., Кутихина Е.А., Черных Я.Ю., Фоменко Е.В., Мазурова Е.В., Верещагин С.Н., Бондаренко Г.Н. Получение и свойства Zr-содержащих сорбционно-активных материалов на основе микросфер летучих энергетических зол. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия Химия* 2019. Vol. 12(3), P. 347–363. [Vereshchagina T.A., Kutikhina Ye.A., Chernykh Ya. Yu., Fomenko Ye.V., Mazurova Ye.V., Vereshchagin S.N., Bondarenko G.N. Polucheniye i svoystva Zr-soderzhashchikh sorbtsionno-aktivnykh materialov na osnove mikrosfer letuchikh energeticheskikh zol. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo Universiteta. Seriya Khimiya* 2019. Vol. 12(3), P. 347–363. (In Russ.)]
10. Orlova A.I., Ojovan M. I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization. *Materials & Design* 2019. Vol. 12(16), P. 2638–2683.
11. Waste Forms Technology and Performance: Final Report, Washington, DC: National Research Council, 2011.– 308 p.
12. Amphlett C. B. Inorganic Ion Exchangers. Amsterdam-London-New York: Elsevier Publishing Company, 1964. 141 p.
13. Tel H., Altas Y., Gur F., Ugur A. Sorption kinetics of cesium on ZrO₂ and ZrO₂-SiO₂-TiO₂ microspheres. *Radiochimica Acta* 2010. Vol. 98(4), P. 215–219.
14. Hamoud M.A., Allan K. F., Sanad W. A., El-Hamouly S.H., Ayoub R. R. Gamma irradiation induced preparation of poly(acrylamide-itaconic acid)/zirconium hydrous oxide for removal of Cs-134 radionuclide and methylene blue. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2014. Vol. 302(1), P. 169–178.
15. Venkatesan K.A., Selvam G.P., Vasudeva Rao P.R. Sorption of strontium on hydrous zirconium oxide. *Separation Science and Technology* 2000. Vol. 35(14), P. 2343–2357.

16. Greg S.J., Singh K. S.W. Adsorption, surface area, porosity. London: Academic Press, 1982. 304 p.

17. ГОСТ 5382–2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. М: Стандартиформ, 2019.– 70 с. [GOST 5382–2019. Tsementy i materialy tsementnogo proizvodstva. Metody khimicheskogo analiza. M: Standartinform, 2019. 70 p. (In Russ.)]

18. Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Chernykh Y.Y., 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. *Journal of Nuclear Materials* 2018. Vol. 510 (November), P. 243–255.

19. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. John Wiley & Sons, 1973. 771 p.