

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2 (2016 9) 159-170

~ ~ ~

УДК 621.039.75+666.266.62+662.613.136

## Composite Zirconomolybdate Sorbents for Immobilization of f-Metal (III) Cations in a Mineral-Like Matrix

**Ekaterina A. Kutikhina and Tatiana A. Vereshchagina\***  
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"  
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 06.02.2016, received in revised form 24.03.2016, accepted 30.04.2016

*Composite zirconomolybdate sorbents of different compositions were prepared by agglomeration of layered zirconomolybdate with a SiO<sub>2</sub> gel followed by impregnation of a sodium salt of bis-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinic acid (Cyanex 272). Sorption properties of two composites with respect to Nd<sup>3+</sup>, as an actinide (Am, Cm) surrogate, and possibility of Nd<sub>2</sub>Zr<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>9</sub> phase formation, which is similar by structure to a kosnarite mineral, by high-temperature phase conversion were studied. It was shown that the inorganic and hybrid composites trap Nd<sup>3+</sup> cations from solutions with distribution coefficients of about 10<sup>4</sup> mL/g and limit sorption capacities of 30 and 50 mg/g, accordingly. It was established that solid-phase crystallization of both composites with sorbed Nd<sup>3+</sup> takes place at 650 °C resulting in a polyphase system with the content of the target phase Nd<sub>2</sub>Zr<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>9</sub> of about 30 %.*

*Keywords: radioactive waste, zirconomolybdates, sorbent, Cyanex-272, mineral-like phase.*

*DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-2-159-170.*

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: [tatiana@icct.ru](mailto:tatiana@icct.ru)

## **Композитные циркономолибдатные сорбенты для иммобилизации катионов f-металлов (III) в минералоподобной матрице**

**Е.А. Кутихина, Т.А. Верещагина**

*Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

*Получены композитные циркономолибдатные сорбенты различного состава путем агломерации слоистого циркономолибдата с гелем  $\text{SiO}_2$  с последующим нанесением на неорганическую композицию бис-(2,4,4-триметилпентил)-фосфината натрия (Суапех 272). Изучены сорбционные свойства двух композиций в отношении катионов  $\text{Nd}^{3+}$  как имитатора актиноидов (Am, Cm) и возможность формирования фазы  $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ , изоструктурной минералу коснариту, посредством высокотемпературного фазового превращения сорбента. Показано, что неорганическая и гибридная композиции извлекают катионы  $\text{Nd}^{3+}$  из растворов с коэффициентом распределения порядка  $10^4$  мл/г и предельной сорбционной ёмкостью 30 и 50 мг/г соответственно. Установлено, что при  $650^\circ\text{C}$  обе композиции с сорбированными катионами  $\text{Nd}^{3+}$  претерпевают твердофазную кристаллизацию с образованием полифазной системы, в которой содержание целевой фазы  $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  составляет в среднем около 30 %.*

*Ключевые слова: радиоактивные отходы, циркономолибдаты, сорбент, Суапех-272, минералоподобная фаза.*

### **Введение**

Международная стратегия экологически безопасного обращения с жидкими радиоактивными отходами (РАО) направлена на сокращение их объемов путем концентрирования и фиксации наиболее опасных компонентов в структуре устойчивых твердых матричных материалов, пригодных для длительного хранения и/или окончательного захоронения [1-3].

В качестве матриц высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива, содержащих продукты деления и трансурановые элементы, рассматриваются несколько типов материалов – стеклоподобные, минералоподобные (СИНРОК), керамические и ряд других [3-6]. При этом в промышленном масштабе реализован только один метод – включение ВАО в блоки боросиликатных (Франция, Бельгия, США, Англия) и алюмофосфатных однофазных стекол (НПО «Маяк», Россия) [4]. С учетом недостаточной гарантии надежности остеклованных форм ВАО [5] в мире продолжается поиск альтернативных способов иммобилизации радионуклидов жидких ВАО, в первую очередь долгоживущих изотопов актиноидов, что стало достижимым в связи с развитием методов фракционирования жидких ВАО с выделением узких групп радионуклидов в соответствии с их свойствами и периодом полураспада [7, 8].

В качестве матриц для захоронения лантаноидно-актиноидной фракции ВАО (Ln-An), содержащей редкоземельные элементы цериевой группы с преобладающим содержанием неодаима и долгоживущие изотопы Am и Cm [9], рассматриваются монофазные кристаллические керамики и стеклокерамические формы, включающие кристаллические фазы-концентраторы актиноидов [8]. В перечень наиболее устойчивых матричных фаз входят Zr-содержащие минералоподобные фазы [10], среди которых заслуживают внимания фазы каркасного строения NZP типа на основе  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (триг. синг., пр. гр.,  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ), являющиеся структурными аналогами минерала коснарит  $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$  и способные инкорпорировать смесь разновалентных катионов, включая Pu [7-9]. В работах [11, 12] получены моделирующие матрицу NZP монофазные продукты-фиксаторы радиоактивных отходов сложного состава, например  $(\text{Na}_{2.05}\text{Cs}_{0.13}\text{Ba}_{0.20})(\text{Zr}_{0.84}\text{Fe}_{0.12}\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.04}\text{Sn}_{0.01}\text{Ce}_{0.55}\text{Nd}_{0.40})(\text{P}_{1.52}\text{Si}_{1.22}\text{Mo}_{0.26})\text{O}_{12}$ , включающие широкий спектр катионов. При этом утверждается, что вхождение Mo в состав монофазных систем структурного типа NZP приводит к уменьшению скорости выщелачивания Mo по сравнению со стеклами, стеклокерамикой и синтроком, содержащими отдельные фазы хорошо растворимых молибдатов щелочных (Cs, Na) и щелочно-земельных (Ca, Sr, Ba) элементов.

Соединения структурного типа NZP могут быть синтезированы различным путем, включая твердофазный синтез исходя из смеси порошков оксидов [13], «мокрые» методы подготовки прекурсора [9, 12], золь-гель-метод [13], ионный обмен [14], гидротермальный синтез [15] и др. Авторами [16] продемонстрирована возможность иммобилизации имитатора Ln-An фракции ВАО в монофазную матрицу на основе соединения  $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$  (NZM), изоструктурного NZP-фазе, с использованием комбинированного способа, согласно которому прекурсор целевой фазы получают в процессе неспецифической сорбции всех компонентов имитатора методом пропитки с применением неорганического сорбента – слоистого циркономолибдата состава  $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [16]. В результате последующей термической обработки при  $650^\circ\text{C}$  прекурсор претерпевал фазовое превращение в практически монофазный продукт с содержанием фазы NZM около 90 %.

Преимуществом сорбционных схем отверждения жидких РАО с использованием радиационно устойчивых неорганических сорбентов, специфичных в отношении определенных катионов металлов, является возможность совмещения процессов извлечения радионуклидов из РАО и их локализации в объеме сорбента [17-19]. Вместе с тем результаты, представленные в работе [16], свидетельствуют о незначительной сорбционной емкости слоистого циркономолибдата в отношении катионов  $\text{Nd}^{3+}$ , выступающего в роли имитатора трехвалентных актиноидов Am и Cm, что в сочетании с высокой дисперсностью материала делает сложным и неэффективным его применение в сорбционном режиме. В связи с этим представляет интерес повышение специфических сорбционных свойств слоистого циркономолибдата, в том числе в условиях, приближенных к составам реальных РАО, что позволит в дальнейшем его использовать в процессах сорбционного извлечения радионуклидов из растворов РАО, содержащих америций и кюрий, с последующей их локализацией в циркономолибдатной керамике на основе фазы NZM.

Целью данной работы являлось получение композитных сорбентов на основе слоистого циркономолибдата с улучшенными эксплуатационными характеристиками и оценка возможности перевода катионов неодаима как имитатора актиноидов Am(III) и Cm(III) в матрицу

структурного типа NZM в процессе сорбции  $\text{Nd}^{3+}$  из растворов нитрата неодима с последующей твердофазной кристаллизацией сорбента-прекурсора.

### Экспериментальная часть

Циркономолибдаты в  $\text{NH}_4^+$ -форме ( $\text{NH}_4\text{-ZM}$ ) получали путем гидротермальной обработки при 100, 150 или 180 °С ( $\tau=3$  сут,  $\text{pH}=5\text{-}6$ , с перемешиванием) суспензии осадка, образующегося при взаимодействии растворов 0,1 М  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  и 1 М  $\text{ZrOCl}_2$  в мольном соотношении  $\text{Mo}/\text{Zr}$ , равном 3, 2 или 1.

Структуру и фазовый состав образцов определяли методом порошкового рентгенофазового анализа с использованием подхода Ритвельда [20] и метода минимизации производной разности [21]. РФА-спектры записывали на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MPD (Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel и вторичным графитовым монохроматором для  $\text{Cu K}_\alpha$  излучения.

Текстурные характеристики циркономолибдатов (размеры и объем пор, удельная поверхность) определяли на анализаторе ASAP 2020MP-C (Micromeritics, США) путем низкотемпературной адсорбции азота при 77 К.

Электронно-микроскопические исследования образцов осуществляли с помощью электронного сканирующего микроскопа S-5500 (Hitachi, Япония).

Введение  $\text{SiO}_2$  происходило путем смешения влажного циркономолибдата с гелем, полученным золь-гель методом в водно-спиртовой среде исходя из тетраэтоксисилана, с последующей сушкой композиции при 180 °С и кальцинацией при 500 °С. Фосфорсодержащий компонент  $\text{Na}^+$ -форма бис-(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновой кислоты (Суапех 272) наносили на полученные неорганические композиции методом пропитки раствором Суапех 272 в этаноле с последующей сушкой при 60 °С.

Сорбцию катионов неодима осуществляли из водных растворов нитрата неодима при температуре 25 °С в статических условиях методом переменных концентраций. Навеску сорбента массой  $(0,025 \pm 0,0005)$  г помещали в ёмкость с 0,02 л раствора нитрата неодима известной концентрации и выдерживали при заданной температуре 24 ч.

Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат анализировали на содержание  $\text{Nd}^{3+}$  методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS 7500a, Agilent, США).

Количество сорбированного неодима рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах по формуле

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

где  $C_0$  – исходная концентрация  $\text{Nd}^{3+}$  в растворе, мг/л;  $C_p$  – равновесная концентрация  $\text{Nd}^{3+}$  в растворе, мг/л;  $V$  – объем исходного раствора, л;  $m$  – масса навески сорбента, г.

Выбор температурного режима кристаллизации полученных сорбентов осуществляли, основываясь на данных синхронного термического анализа (СТА), который проводили на приборе Netzsch STA Jupiter 449C, сопряжённый с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS 403C. Эксперименты проводили в потоке смеси 20 %  $\text{O}_2$  –  $\text{Ar}$  в платиновых тиглях с перфори-

рованными крышками, масса навески 4 мг. Температурная программа включала сегмент стабилизации температуры при 40 °С 30 мин, за которым следовал нагрев до 700 °С со скоростью 10 °С·мин<sup>-1</sup>. Качественный состав отходящих газов оценивали по изменению интенсивности ионов с  $m/z = 18$  (H<sub>2</sub>O), 28 (N<sub>2</sub>, CO), 32 (O<sub>2</sub>), 44 (CO<sub>2</sub>).

### Результаты и обсуждение

Для получения сорбентов с необходимыми характеристиками были определены условия синтеза основного компонента сорбентов – слоистого циркономолибдата в NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-форме, обладающего повышенным объемом пор по сравнению с известным аналогом [16]. Маркировка полученных циркономолибдатов и условия синтеза приведены в табл. 1. На рис. 1 изображены электронно-микроскопические снимки поверхности частиц продуктов синтеза при различных температурах.

Установлено, что с уменьшением в реакционной смеси мольного отношения Mo/Zr от 3 до 1 снижается общий объем пор от 0,41 до 0,21 см<sup>3</sup>/г, при этом максимальное значение объема микропор (14,9·10<sup>-3</sup> см<sup>3</sup>/г), внешней поверхности (63 м<sup>2</sup>/г) и поверхности микропор (29 м<sup>2</sup>/г) достигается при мольном отношении Mo/Zr=2. Изменение мольного отношения Mo/Zr не влияет на тип пористой структуры материала. По данным, приведенным в табл. 1, вклад микропор в общий объем пор незначительный и не превышает 4 % для образцов с максимальным общим объемом пор, полученным при 180 °С (NH<sub>4</sub>-ZM-180-2, NH<sub>4</sub>-ZM-180-3). Ана-

Таблица 1. Условия синтеза и основные текстурные характеристики слоистых циркономолибдатов

Образец	(Mo/Zr) <sub>мол</sub>	T, °C	S <sup>BET</sup> , м <sup>2</sup> /г	S <sup>ext</sup> , м <sup>2</sup> /г	Вклад микропор		V <sup>total</sup> , см <sup>3</sup> /г
					S <sup>micro</sup> , м <sup>2</sup> /г	V <sup>micro</sup> , x 10 <sup>-3</sup> см <sup>3</sup> /г	
NH <sub>4</sub> -ZM-100-3	3	100	77	55	22	11,0	0,16
NH <sub>4</sub> -ZM-150-3	3	150	89	81	8	3,6	0,30
Na-ZM-150-3 [16]	3	150	56	49	7	3,6	0,23
NH <sub>4</sub> -ZM-180-3	3	180	69	60	8	4,4	0,41
NH <sub>4</sub> -ZM-180-2	2	180	92	63	29	14,9	0,38
NH <sub>4</sub> -ZM-180-1	1	180	56	44	13	6,1	0,21

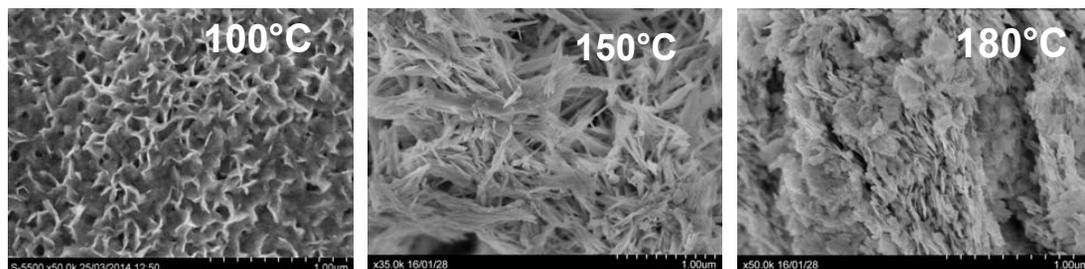


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности слоистых циркономолибдатов в NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-форме при различных температурах синтеза

лиз распределения пор по размерам показал, что преобладают мезопоры с размером около 20, 109 и 408 Å.

Таким образом, среди изученных соединений максимальным объемом пор  $\sim 0,4$  см<sup>3</sup>/г и удельной поверхностью до 92 м<sup>2</sup>/г обладают слоистые циркономолибдаты, полученные при 180 °С и мольном отношении Mo/Zr, равном 2 и 3. Поэтому для создания композиций в качестве прекурсора был выбран образец NH<sub>4</sub>-ZM-180-2.

Для получения неорганической композиции, которая приводит к укрупнению частиц сорбента, порошок высокодисперсного слоистого циркономолибдата был агломерирован с гелем SiO<sub>2</sub> в качестве связующего компонента (образец 15 %SiO<sub>2</sub>/NZM). Гибридная форма композиции (образец 10 %Na<sup>+</sup>-C-272/SiO<sub>2</sub>/NZM) была получена путем нанесения на исходный образец неорганического компонента SiO<sub>2</sub>, а затем методом пропитки было нанесено фосфорорганическое соединение Na<sup>+</sup>-форма бис-(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновой кислоты, которое применяется в жидкостной экстракции в качестве одного из наиболее селективных ионообменных реагентов для разделения смесей актиноиды/лантаноиды [22].

Полученные образцы использовали в сорбционных экспериментах в отношении катионов Nd<sup>3+</sup>, выбранных в качестве имитатора актиноидов.

По экспериментальным данным построены изотермы сорбции неодима, которые были аппроксимированы уравнением Ленгмюра (рис. 2а, б):

$$A = \frac{a_m \cdot K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p},$$

где А – количество адсорбированного неодима на 1 г сорбента при равновесии, мг/г;  $a_m$  – адсорбционная ёмкость сорбента при насыщении, мг/г;  $K_L$  – константа уравнения Ленгмюра, л/мг;  $C_p$  – равновесная концентрация Nd<sup>3+</sup> в растворе, мг/л.

Модель Ленгмюра основана на том, что адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которые считаются независимыми и тождественными. Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата; в результате на поверхности может образоваться только один слой (монослой) адсорбированных молекул [23]. Высокие значения коэффициентов корреляции ( $R^2$ ) свидетельствуют о статистически значимом соответствии экспериментальных данных выбранной модели. Подтверждением этому является также положительная корреляция данных в координатах линеаризованной формы уравнения (рис. 2в, г)

На рис. 2а, б видно, что при малых концентрациях неодима (начальные участки изотерм) наблюдается резкий подъем кривых и величина адсорбции практически прямо пропорциональна концентрации неодима. Это свидетельствует о сильном взаимодействии адсорбата с поверхностью адсорбента. С ростом концентрации неодима в растворе растет и степень его извлечения. С дальнейшим увеличением концентрации неодима в растворе кривые практически выходят на насыщение. Максимальное значение сорбционной ёмкости порядка 30 мг/г наблюдается для неорганической композиции 15 %SiO<sub>2</sub>/NZM и 50 мг/г – для гибридной композиции 10 %Na<sup>+</sup>-C-272/SiO<sub>2</sub>/NZM. Близкие значения сорбционной емкости гибридных сорбентов, содержащих Суапех-272, в отношении лантаноидов были получены в работе [24]. Обе компози-

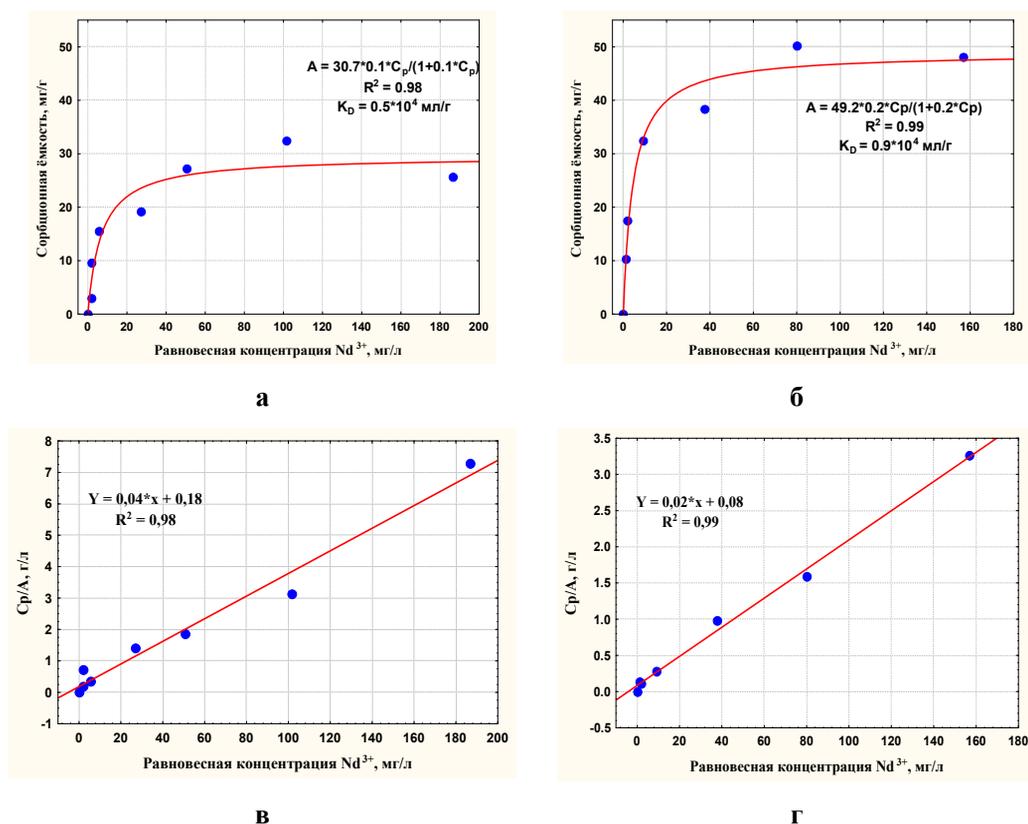


Рис. 2. Изотермы сорбции неодима на композитных циркономолибдатных сорбентах в координатах уравнения Ленгмюра (а, б) и его линейаризованной формы (в, г): а, в – 15 %SiO<sub>2</sub>/NZM (a<sub>m</sub> = 30,7 мг/г); б, г – 10 %Na<sup>+</sup>-C-272/SiO<sub>2</sub>/NZM (a<sub>m</sub> = 49,2 мг/г)

ции позволяют извлекать катионы Nd<sup>3+</sup> из растворов азотнокислого неодима с коэффициентом распределения (K<sub>D</sub>) порядка 10<sup>4</sup> мл/г.

Для дальнейшего перевода катионов Nd<sup>3+</sup> в минералоподобную форму полученные композиции были подвержены высокотемпературной обработке при 650 °С. Выбор условий проведения твердофазной кристаллизации полученных композиций проводили на основании результатов синхронного термического анализа. На рис. 3 приведены типичные кривые ДСК для данных композиций с сорбированными катионами неодима, полученные для скорости нагрева β=10 °/мин.

По данным термического анализа для неорганической композиции во всем изученном температурном интервале не наблюдалось значительного изменения массы. Потеря Δm=-1,75 % при 80-500 °С связана, вероятно, с выделением воды (m/z=18). На кривой ДСК наблюдался ряд эффектов:

1. Экзоэффект (T<sub>макс</sub>=595 °С) без потери массы, который, скорее всего, соответствует твердофазному превращению полученной композиции.

2. Эндоэффект (T<sub>макс</sub>=631 °С), протекающий с потерей массы (Δm=-0.36 %) и увеличением интенсивности иона m/z=28 (N<sub>2</sub><sup>+</sup>) в масс-спектре. Данный процесс можно отнести к разложению остаточных нитратов с образованием азота.

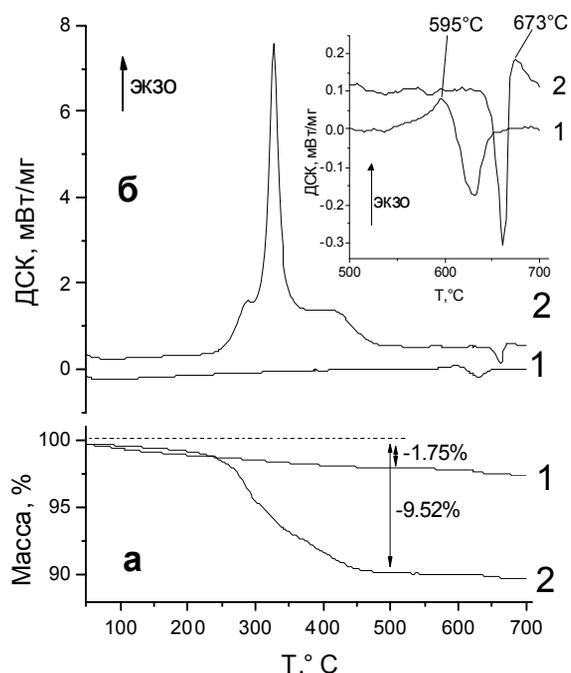


Рис. 3. ТГ (а) и ДСК (б) кривые для процесса термического превращения образцов Nd/15 %SiO<sub>2</sub>/NZM (1) и Nd/10 % Na<sup>+</sup>-C-272/SiO<sub>2</sub>/NZM (2). На вставке увеличенный фрагмент ДСК кривых в области 500-700 °С. Динамическая атмосфера 20 % O<sub>2</sub>-Ar, скорость подъема температуры β=10 °/мин.

На ТГ и ДСК кривых для гибридного образца можно выделить несколько областей, соответствующих окислительному превращению:

1. В температурном интервале 230-500 °С наблюдалось несколько неразрешенных экзоэффектов ( $T_{\text{макс}}=290, 326$  и  $405$  °С), сопровождающихся снижением массы ( $\Delta m=-9,52$  %). При этом в масс-спектре наблюдалось резкое увеличение интенсивности ионов  $m/z=18$  (H<sub>2</sub>O) и  $44$ (CO<sub>2</sub>), что указывает на протекание процесса окисления органической части – фосфорсодержащего компонента.
2. Эндоэффект ( $T_{1,\text{макс}}=662$  °С), протекающий с потерей массы ( $\Delta m=-0,24$  %) и увеличением интенсивности иона  $m/z=28$ . Данный процесс можно отнести к разложению остаточных нитратов.
3. Неразрешенный с пиком разложения нитратов слабый экзоэффект ( $T_{2,\text{макс}}=673$  °С), протекающий без изменения массы. Можно отнести к твердофазному превращению.

Поскольку положение пика на кривых ДСК зависит от скорости нагрева, процесс разложения был проведен при скоростях нагревания 1, 3 и 10 °/мин. Снижение β приводило к смещению максимума пика кристаллизации в сторону низких температур. Энергия активации процесса, рассчитанная по этим данным, составила  $E_a=690\pm 32$  кДж/моль (рис. 4).

На основе данных ДСК и более ранней работы [16] для проведения кристаллизации была выбрана температура 650 °С.

Методом порошкового рентгенофазового анализа установлено, что продукты синтеза в качестве основной фазы, включающей неодим, содержат прогнозируемую фазу каркасного циномолибата неодима Nd<sub>2</sub>Zr<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>9</sub>, идентичную по структурным параметрам фазе, опи-

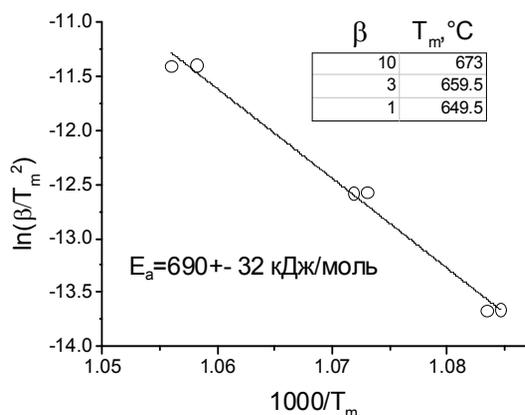


Рис. 4. Зависимость величины  $\ln(\beta/T_m^2)$  от обратной температуры максимума пика кристаллизации  $T_m$  для образца 10 %  $\text{Na}^+\text{-C-272/SiO}_2\text{/NZM}$ . Определение энергии активации процесса в соответствии с ASTM E698 при скоростях подъема температуры  $\beta=1, 3$  и  $10$  °/мин.  $T_m$  – температура максимума пика кристаллизации

Таблица 2. Фазовый состав ( % мас.) продуктов фазового превращения прекурсоров на основе неорганической и гибридной композиций

Тип фазы	Nd/10 % $\text{Na}^+\text{-C-272/SiO}_2\text{/NZM}$	Nd/15 % $\text{SiO}_2\text{/NZM}$
$\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$	35,4	40,2
$\text{ZrO}_2$	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.

санной ранее [16]. В табл. 2 приведен фазовый состав продуктов твердофазной кристаллизации двух композиций с введенным  $\text{Nd}^{3+}$  в количестве, близком к ёмкости насыщения.

Наряду с этой фазой в системе кристаллизуются другие цирконийсодержащие фазы  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ , которые тоже могут содержать неодим. В качестве минорных фаз в системах, содержащих фосфорорганический компонент, формируются фаза молибдата неодима  $\text{Nd}_{0,67}\text{MoO}_4$  (структурный аналог минерала шеелит) и фаза структурного типа Nasicon  $\text{M}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , способная включать кремний и фосфор.

На рис. 5 приведены наблюдаемые дифрактограммы в сравнении с расчетными для циркономолибдатной керамики, содержащей  $\text{Nd}^{3+}$ , образующейся в результате твердофазного превращения сорбентов при  $650$  °C. Можно видеть, что содержание в ней аморфной фазы для обеих композиций незначительно.

## Выводы

Получены неорганическая и гибридная сорбционно-активные композиции различного состава на основе слоистых циркономолибдатов с добавками  $\text{SiO}_2$  и фосфорсодержащего компо-

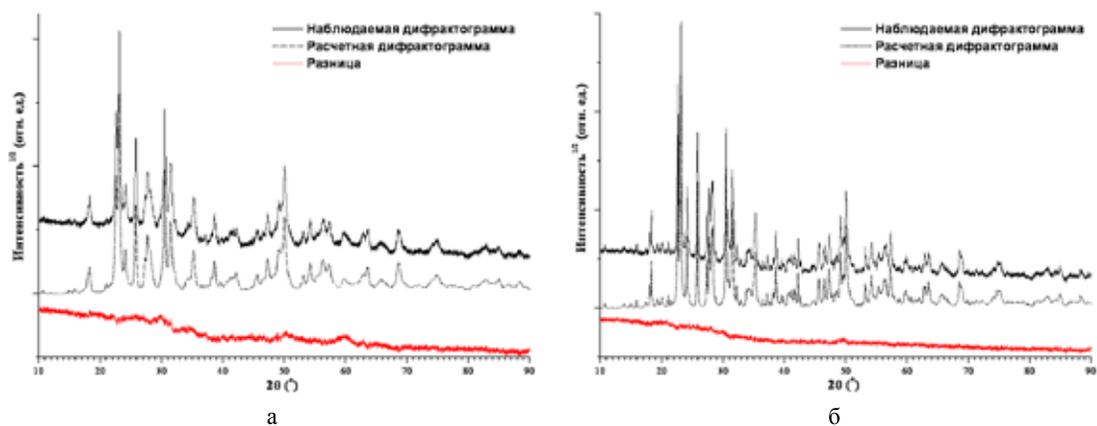


Рис. 5. Наблюдаемая дифрактограмма в сравнении с расчетной для циркономолибдатной керамики, полученной в результате фазового превращения композиции при 650 °С: а – Nd/15 %SiO<sub>2</sub>/NZM; б – Nd/10 % Na<sup>+</sup>-C-272/SiO<sub>2</sub>/NZM

нента бис-(2,4,4-триметилпентил)-фосфината натрия (Суапех 272), обладающие сорбционной способностью в отношении Nd<sup>3+</sup> 30 и 50 мг/г, соответственно, при его извлечении из модельных растворов нитрата неодима. Показано, что обе композиции извлекают катионы Nd<sup>3+</sup> из растворов азотнокислого неодима с коэффициентом распределения порядка 10<sup>4</sup> мл/г. Изучение влияния состава композиций на состав продуктов высокотемпературного фазового превращения их Nd<sup>3+</sup>-форм, моделирующего процесс иммобилизации сорбированных форм Am (III) или Cm (III) в минералоподобной форме, показало, что при 650 °С обе композиции с сорбированными катионами Nd<sup>3+</sup> претерпевают твердофазную кристаллизацию с образованием полифазной системы, в которой содержание целевой фазы Nd<sub>2</sub>Zr<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>9</sub> (структурный аналог минерала коснарит) составляет в среднем около 30 %. Полученные результаты являются основанием для проведения дальнейшего тестирования свойств композитных сорбентов в процессе иммобилизации долгоживущих компонентов реальных РАО более сложного химического состава в циркономолибдатах каркасного строения.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН Л.А. Соловьеву за проведение количественного рентгенофазового анализа, С.Н. Верещагину за проведение синхронного термического анализа, А.М. Жижяеву за съемку образцов на сканирующем электронном микроскопе, В.В. Юмашеву за определение текстурных характеристик полученных сорбентов.*

*Работа выполнена за счет средств Федерального бюджета на реализацию проекта № V.45.3.1 в рамках программы ФНИ ГАН на 2013-2020 гг.*

#### Список литературы

1. The principles of radioactive waste management: IAEA Safety series, № 111-F, STI/PUB/989 / International Atomic Energy Agency – Vienna: IAEA, 1995. – 24 p.
2. ElBaradei M. Geological Repositories: The Last Nuclear Frontier. International Conference on Geological Repositories: Political and Technical Progress, 8-10 December 2003, Stockholm, Sweden.

3. Lutze W., Ewing R.C. Radioactive Waste Forms for the Future, Eds. N. Y.: Elsevier Science Publishers, 1988.
4. Ojovan M. I., Lee W. E. Glassy waste forms for nuclear waste immobilization. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2011. Vol. 42(4), P. 837–851.
5. Ojovan M. I., Lee W. E. New developments in glassy nuclear wasteforms.– New York: Nova Science Publishers, 2007.– 131 p.
6. Hatch L. P. Ultimate Disposal of Radioactive Waste. *American Scientist* 1953. Vol. 41, P. 410-421.
7. Полуэктов П.П., Суханов Л.П., Матюнин Ю.И. Научные подходы и технические решения в области обращения жидкими высокоактивными отходами. *Российский химический журнал* 2005. Т. 49(4), С. 29-41. [Polouektov P.P., Sukhanov L.P., Matyunin Y.I. Scientific approaches and technical solutions in the treatment of high-level liquid waste management. *Russian Chemical Journal* 2005. Vol. 49(4), P. 29-41. (In Russ.)]
8. Waste forms technology and performance: Final report. – Washington D.C.: The National Academies Press, 2011. – 308 p.
9. Orlova A.I., Orlova V.A., Orlova M.P., Bykov D.M., Stefanovskii S.V., Stefanovskaya O.I., Nikonov B.S. The crystal-chemical principle in designing mineral-like phosphate ceramics for immobilization of radioactive waste. *Radiochemistry* 2006. Vol. 48(4), P. 330-339.
10. Trachenko K. Topical Review. Understanding resistance to amorphization by radiation damage. *Journal of Physics Condensed Matter* 2004. Vol. 16, P. 1491-1515.
11. Hirose Y., Suzuoki A., Fukasawa T., Agraval D.K., Hawkins H.L., Scheetz B.E. An alternative conditioning method for the wastes from LWR fuel reprocessing. Proc. Int. Conf. Future Nuclear Systems “GLOBAL’97”. Tokyo (Japan). Atomic Energy Society of Japan, Yokohama (Japan), 5-10 October 1997, Vol. 2, P. 1181-1186.
12. Hirose Y., Fukasawa T., Agraval D.K., Scheetz B.E., Nageswaran R., Curtis J.A., Limaye S.Y. An alternative process to immobilize intermediate wastes from LWR fuel reprocessing. Proc. Int. Conf. Waste Management (WM’99), February 28 – March 4, 1999. Tucson, Arizona, USA. <http://www.wmsym.org/archives/1999/60/60-7.pdf>
13. Clearfield A., Jirustithipong P., Cotman R.N., PACK S.P. Synthesis of Sodium Dizirconium Tri-phosphate from alpha-zirconium Phosphate. *Materials Research Bulletin* 1980. Vol. 15, P. 1603-1610.
14. Komarneni S., Lenain G.E., Roy R. Thermal Expansion of  $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . *Journal of Materials Science Letters* 1986. Vol. 5, P. 1-3.
15. Komarneni S. Hydrothermal Preparation of the Low Expansion NZP Family of Crystals. *International Journal of High Technology Ceramics* 1988. Vol. 4, P. 31-39.
16. Vereshchagina T.A., Fomenko E.V., Vasilieva N.G., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Bazarova Zh.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, P. 12001-12007.
17. Kim I.-T., Kim K.-W., Park H.-S. Immobilization of the molten salt wastes into NZP materials by using an anion exchange, a precipitation or a GRSS (gel-route stabilization/solidification) method. Proc. 10<sup>th</sup> Int. Conf. Environ. Remed. & Rad. Waste. Manag. (ICEM’05), September 4-8, 2005, Glasgow, Scotland. – 2005. – № 1238. – P. 1210–1215.

18. Dosch R.G. Ceramics from ion exchangers: an approach to nuclear waste solidification. *Journal of American Nuclear Society*. 1975. Vol. 2, P. 355–357.
19. 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  $^{135,137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$ . *Journal of Nuclear Materials*. 2013. Vol. 437, P. 11–18.
20. Reitveld H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969. Vol. 2, P. 65-71.
21. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *Journal of Applied Crystallography*. 2004. Vol. 37, P. 743-749.
22. Мастрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев, И.Г. Экстракционные свойства нейтральных фосфорорганических соединений для фракционирования радиоактивных отходов. *Российский химический журнал* 2005. Т. 49(2), С. 86-96. [Mastryukova T.A., Artiushin O.I., Odinets I.L., Tananaev, I.G. Extraction properties of neutral organophosphorus compounds for the fractionation of radioactive waste. *Russian Chemical Journal* 2005. Vol. 49(2), P. 86-96. (In Russ.)]
23. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд.– М.: Мир, 1984.– 306 с., ил. [Greg S., Singh K. Adsorption, surface area, porosity. Per. from English. 2nd izd.- М.: Mir, 1984. 306 pp., Ill. (In Russ.)].
24. Basualto C. et al. Lanthanide sorbent based on magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus extractants. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2015. Vol. 16. № 3. P. 035010.