

Синтетический иванюкит – перспективный ионообменный материал

N.Yu. Yanicheva, G.O. Kalashnikova

Synthetic ivanyukite – perspective ion-exchange material

Аннотация. Исследованы ионообменные свойства синтетического аналога иванюкита-Na по отношению к ионам цезия. Методами электронной микроскопии, рентгенофазового и микрозондового анализов установлено, что синтетический иванюкит по своим свойствам идентичен природному титаносиликату фармакосидеритового типа иванюкиту-Na. Обладая высокой обменной емкостью по цезию и лавинообразной кинетикой соответствующей обменной реакции, он может быть рекомендован для быстрой и эффективной очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от ^{137}Cs .

Abstract. The ion-exchange properties of a synthetic analogue of ivanyukite-Na towards cesium cations have been examined. Electron microscopy, powder X-ray diffraction and microprobe analysis have shown that this synthetic product is identical to the natural pharmacosiderite-type titanosilicate ivanyukite-Na. It has been found that synthetic ivanyukite has high ion-exchange capacity for cesium and has an avalanche-like kinetics of corresponding exchange reaction. Hence, ivanyukite can be recommended for the extremely rapid and effective removal ^{137}Cs from nuclear waste solutions.

Ключевые слова: иванюкит, микропористый титаносиликат, ионный обмен, цезий, ЖРО

Key words: ivanyukite, microporous titanosilicate, cation exchange, cesium, nuclear waste solutions

1. Введение

Исследования, проведенные сотрудниками КНЦ РАН, показали, что формирование апатитовых, магнетитовых и лопаритовых месторождений в щелочных массивах Кольского полуострова сопровождалось образованием крайне необычных микропористых титано-, ниобо- и цирконосиликатов, включая минералы, кристаллическая структура которых построена из отдельных нанокластеров, нанонитей и нанотрубок (*Yakovenchuk et al.*, 2005; *Иванюк и др.*, 2009; *Ivanyuk et al.*, 2012). Как правило, эти минералы обладают теми или иными полезными свойствами, и их синтетические аналоги могут найти или уже нашли применение в качестве функциональных материалов (*Николаев и др.*, 2010).

Кристаллическая структура микропористых титаносиликатов может быть представлена как более или менее прочный каркас из титана, кремния и кислорода, крупные каналы в котором заполнены атомами натрия, калия, редкоземельных элементов, кальция, а также молекулами воды. Внекаркасные катионы могут быть легко удалены из таких веществ без разрушения кристаллической структуры последних или заменены на другие катионы (например, Sr^{2+} , Rb^{+} , Cs^{+} , Co^{2+} , Ag^{+} , Tl^{+} , Ln^{3+}) и целые молекулы (как неорганические, так и органические). Число таких природных соединений на месторождениях Кольского полуострова чрезвычайно велико – только в последние годы здесь открыто около десяти титаносиликатов с выраженными функциональными свойствами: чивруайит, пункаруайит, елисеевит, диверсилит-(Ce), чильманит-(Ce), минералы группы иванюкита и др.

Четыре минерала группы иванюкита с общей формулой $(\text{Na,K,Cu})_{1-3}[\text{Ti}_4(\text{O,OH})_4(\text{SiO}_4)_3]\cdot 6-9\text{H}_2\text{O}$, недавно открытые В.Н. Яковенчуком и его коллегами (*Yakovenchuk et al.*, 2009) в линзе натролитизированного микроклино-эгирино-содалитового пегматита г. Коашва (Хибинский массив), являются первыми природными минералами, относящимися к фармакосидеритовому типу. Кристаллическая структура иванюкита-Na (рис. 1) образована изолированными кубанитоподобными кластерами из 4 титанокислородных октаэдров TiO_6 , связанными в единый каркас изолированными кремнекислородными тетраэдрами SiO_4 (*Yakovenchuk et al.*, 2009; 2012). В широких каналах этого каркаса располагаются внекаркасные катионы Na и K, а также молекулы воды. Учитывая тот факт, что ситинакит и его синтетический аналог IONSIV IE-911 обладают выраженными катионообменными свойствами (*Clearfield*, 2000), открытие иванюкита инициировало обменные эксперименты, показавшие весьма интересные результаты.

В частности, было установлено (*Yakovenchuk et al.*, 2008; 2012), что при нормальных условиях иванюкит-Na способен полностью обменивать свои внекаркасные катионы на Cs^{+} , Rb^{+} , $(\text{N}_2\text{H}_5)^{+}$, $(\text{NH}_4)^{+}$, Tl^{+} и частично – на Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и La^{3+} . Важно, что цезийзамещенный иванюкит является более кристаллическим соединением, чем исходный минерал, вследствие чего он становится более устойчивым в растворах других солей и практически не участвует в дальнейших обменных реакциях. Это означает, что

иванюкит-Na может быть использован не только для сорбции, но и для консервации ^{137}Cs (Yakovenchuk et al., 2012), однако ввиду своей чрезвычайной редкости в природе он должен быть для этого синтезирован в достаточных количествах.

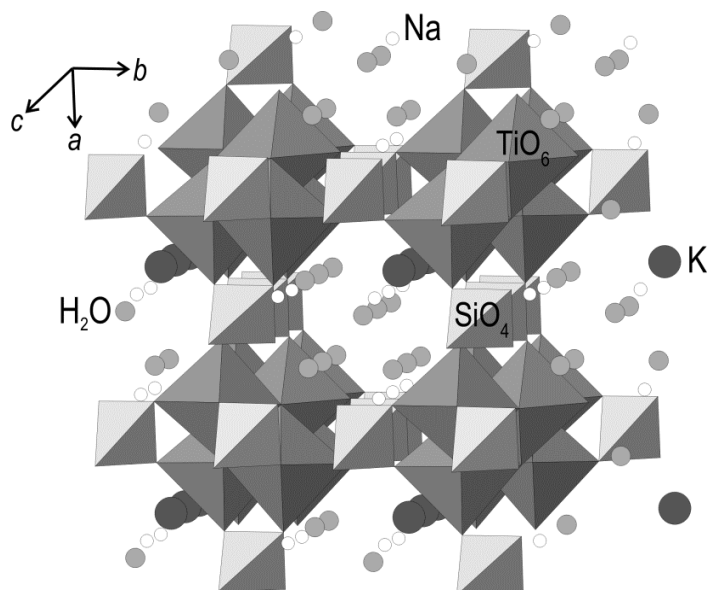


Рис. 1. Кристаллическая структура иванюкита-Na-T (Yakovenchuk et al., 2009)

2. Результаты и их обсуждение

Впервые синтез иванюкитоподобного титаносиликата $\text{Na}_4[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был осуществлен М. Дадачевым и В. Харрисоном из раствора Na_4TiO_6 , смешанного с силикатом натрия (Dadachov, Harrison, 1997). В 2012 г. нашими коллегами была разработана методика гидротермального синтеза иванюкита на основе сульфата титанила, получаемого при сернокислотной переработке апатит-титанит-нефелиновых руд хибинских месторождений (Герасимова и др., 2012), а для целей настоящего исследования иванюкит был синтезирован гидротермальным способом из композиции на основе четыреххлористого титана, получаемого при переработке лопаритового концентрата ловозерских месторождений.

С помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионной электронно-зондовой приставкой QUANTAX было определено, что синтетический иванюкит, представляющий собой белый тонкокристаллический порошок (рис. 2а) с мельчайшими (до 10 мкм) остроугольными частицами, имеет состав (мас. %): Na_2O 4.84, K_2O 7.64, TiO_2 58.37, SiO_2 27.89, Al_2O_3 0.64, FeO 0.23, CaO 0.36 – соответствующий формуле иванюкита-Na ($\text{Na}_{0.98}\text{K}_{1.02}\text{Ca}_{0.04}$) $_{\Sigma 2.04}$ [($\text{Ti}_{4.58}\text{Fe}_{0.02}$) $_{\Sigma 4.60}$ ($\text{Si}_{2.92}\text{Al}_{0.08}$) $_{\Sigma 3.00}$ $\text{O}_{16.18}$] $\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Его рентгенофазовый анализ подтвердил соответствие минералам группы иванюкита. Химические тесты показали, что зернышки синтетического иванюкита устойчивы в растворах кислот и щелочей. По данным изучения пористости полученного материала методом N_2/BET на установке FlowSorb 2300 (Micromeritics 2000), для синтетического аналога иванюкита характерны большая удельная поверхность порядка $157 \text{ м}^2/\text{г}$ и малый диаметр пор порядка 15 нм.

По аналогии с IONSIV IE-911 и природным иванюкитом-Na, можно было ожидать, что полученный материал проявит выраженные обменные свойства в отношении крупных одновалентных катионов, в первую очередь, цезия (эта реакция особенно важна для целей радиохимии). Изучение кинетики извлечения синтетическим иванюкитом цезия из водных растворов, а также оценка сорбционной емкости этого титаносиликата проводились по следующей методике:

1. Во всех опытах навеска иванюкита 0.050 ± 0.002 г приводилась в равновесие с 20 мл раствора хлорида цезия с концентрацией 1.69 г/л по Cs (pH = 5.82).
2. Опыты проводились в стеклянных пробирках при температуре 24 ± 0.5 °C и периодическом перемешивании.
3. Продолжительность контакта иванюкита с раствором составляла 0.5, 1, 4, 8, 15, 60 и 1440 мин.

4. После центрифугирования и вакуумного фильтрования выдержанных образцов определялось содержание Cs, Na и K в равновесном растворе и твердой фазе методами атомно-эмиссионной спектроскопии и микрозондового анализа соответственно.

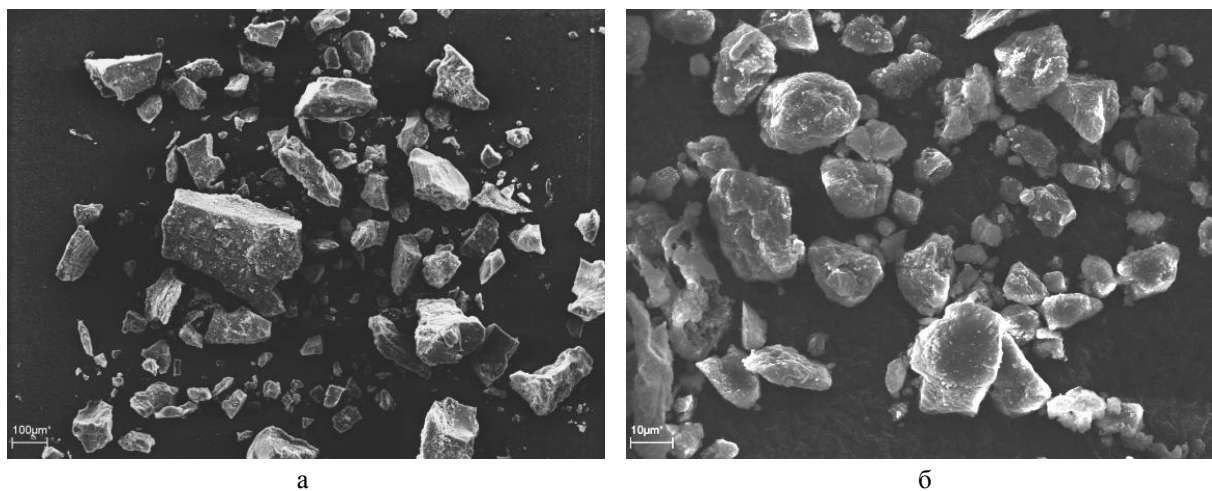


Рис. 2. СЭМ-изображение зерен синтетического иванюкита (а) и его Cs-замещенной формы (б)

Исследование твердых продуктов обменной реакции показало, что морфология частиц иванюкита сколько-нибудь выраженных изменений не претерпевает (рис. 1б), при том, что их состав существенно изменяется в отношении внекаркасных катионов (таблица).

Таблица. Извлечение синтетическим иванюкитом цезия из водных растворов

Время контакта, мин	Состав сорбента	Содержание Cs в растворе, г/л	Степень извлечения Cs, %
0	$(\text{Na}_{0.98}\text{K}_{1.02}\text{Ca}_{0.04})_{\Sigma 2.04}(\text{Ti}_{4.58}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 4.60}(\text{Si}_{2.92}\text{Al}_{0.08})_3\text{O}_{16.18}$	1.69	0
0.5	$(\text{Cs}_{1.83}\text{Na}_{0.35}\text{K}_{0.72})_{\Sigma 2.90}\text{Ti}_{4.72}\text{Si}_3\text{O}_{16.90}$	0.71	58.0
4	$(\text{Cs}_{1.58}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.81})_{\Sigma 2.86}\text{Ti}_{4.54}\text{Si}_3\text{O}_{16.52}$	0.72	57.4
8	$(\text{Cs}_{2.52}\text{Na}_{0.15}\text{K}_{0.24})_{\Sigma 2.91}\text{Ti}_{4.42}\text{Si}_3\text{O}_{16.30}$	0.66	60.9
15	$(\text{Cs}_{2.46}\text{Na}_{0.05}\text{K}_{0.19})_{\Sigma 2.70}\text{Ti}_{4.53}\text{Si}_3\text{Ca}_{0.07}\text{O}_{16.49}$	0.65	61.5
60	$(\text{Cs}_{2.54}\text{Na}_{0.04}\text{K}_{0.18})_{\Sigma 2.76}\text{Ti}_{4.51}\text{Si}_3\text{Ca}_{0.08}\text{O}_{16.47}$	0.61	63.9
1440	$(\text{Cs}_{2.77}\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.09})_{\Sigma 2.78}\text{Ti}_{4.49}\text{Si}_3\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{16.40}$	0.61	63.9

Фактически, рассматриваемая обменная реакция протекает в лавинообразном режиме (таблица), так что уже через 20-30 секунд содержание цезия достигает 90 % от своего максимального значения. В течение следующих 8 минут происходит постепенное нарастание концентрации цезия в иванюките до 413 мг на 1 г сорбента (40 % от его веса), и дальнейшее увеличение времени экспозиции существенного изменения в составе сорбента не вызывает. Таким образом, максимальная обменная емкость исследуемого материала по отношению к цезию составляет порядка 400 мг/г. Увеличение содержания цезия происходит, в основном, за счет натрия, практически исчезающего из состава титаносиликата уже через 15 минут. Для полного замещения калия ионами цезия требуется более 24 часов.

Не менее серьезные изменения происходят в составе раствора. В частности, pH раствора увеличивается с 5.82 до 10.15 по мере перехода в него ионов Na и K. Уже через 30 секунд концентрация последних составляет, соответственно, 0.06-0.09 г/л и 0.05-0.10 г/л, а после 8 минут соответствует 0.08 г/л для ионов Na^+ и 0.12 г/л для ионов K^+ . В условиях эксперимента, близких к нормальным, показатель COE по цезию соответствует 60 % от его содержания в исходном растворе (таблица).

Немаловажно, что при спекании порошка Cs-замещенного иванюкита при температуре порядка 1 000 °C образуется прочная однородная керамика (рис. 4).

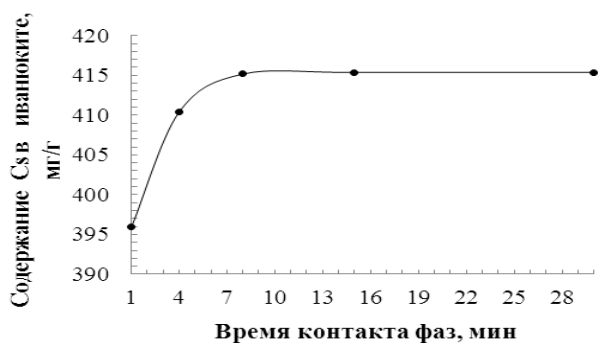


Рис. 3. Кинетика ионного обмена Na и K на Cs в синтетическом иванюките

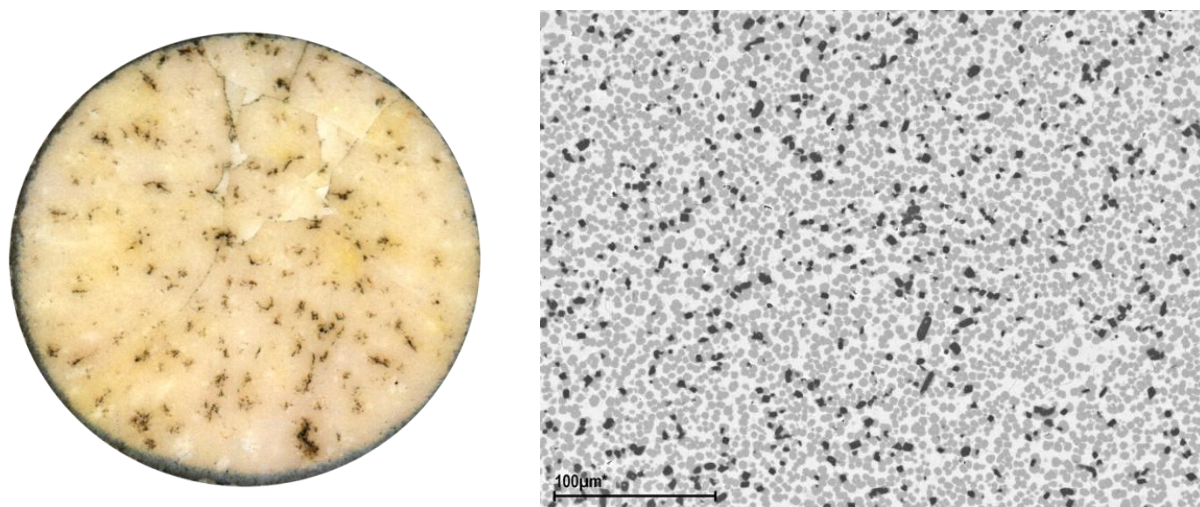


Рис. 4. Керамическая таблетка (1 см в диаметре), полученная при прокаливании Cs-замещенного иванюкита при 1 000 °С в течение 6 часов, и электронно-микроскопическое изображение слагающих ее частиц рутила (черные включения), лейцитоподобной фазы $CsSi_{1.5}Ti_{1.5}O_{6.5}$ (серые зерна) и Cs-иванюкита (светло-серое)

Полученная керамика состоит из микроскопических (порядка 3-6 мкм) зерен рутила, лейцитоподобной фазы $CsSi_2TiO_{6.5}$ и сложных оксидов цезия и титана со структурой голландита и пирохлора. Сколько-нибудь существенной потери цезия при этом не происходит.

3. Выводы

Полученные результаты говорят о том, что синтетический иванюкит как неорганический ионообменник аналогичен природному иванюкиту-Na. Он обладает высокой обменной емкостью по цезию, лавинообразной кинетикой соответствующей обменной реакции и, таким образом, способен обеспечить быструю и эффективную очистку ЖРО от ^{137}Cs . Кроме того, полученный Cs-замещенный продукт можно рассматривать в качестве материала, пригодного для долгосрочного захоронения ^{137}Cs в виде керамических таблеток. Многовариантность схем гидротермального синтеза иванюкита и доступность прекурсоров для его производства делают данный продукт перспективным для практического применения не только при очистке ЖРО, но и в качестве адсорбента токсичных неорганических и органических веществ из промышленных и сточных вод.

Благодарности. Электронно-микроскопическое изучение образцов и их микронзондовый анализ выполнялись Я.А. Пахомовским и А.В. Базай, рентгенофазовый анализ – Е.А. Селивановой в ГИ КНЦ РАН. Атомно-эмиссионное определение состава растворов проводилось И.В. Глуховской, удельная поверхность исследуемого материала измерялась А.В. Князевой в ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Л.Г. Герасимова (ИХТРЭМС КНЦ РАН) консультировала авторов по вопросам гидротермального синтеза иванюкита, А.И. Николаев, В.Н. Яковенчук и Г.Ю. Иванюк (ЦНМ КНЦ РАН) – по вопросам ионного обмена в природном и синтетическом иванюките. Всем названным лицам авторы выражают глубокую благодарность за ценные рекомендации и помощь в подготовке данного материала.

Литература

- Clearfield A.** Structure and ion exchange properties of tunnel type titanium silicates. *Solid State Sciences*, v. 3, p. 103-112, 2000.
- Dadachov M.S., Harrison W.T.A.** Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_4[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 134, p. 409-415, 1997.
- Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A.** Where are new minerals hiding? The main features of rare mineral localization within alkaline massifs. Minerals as advanced materials II. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 13-24, 2012.
- Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P.** Khibiny. Laplandia minerals. Ed. F. Wall. Apatity, KSC RAS, 468 p., 2005.
- Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A. et al.** Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T. *American Mineralogist*, v. 94, p. 1450-1458, 2009.
- Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu. et al.** First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties. Minerals as advanced materials I. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 27-35, 2008.
- Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V. et al.** Ivanyukite-group minerals: Crystal structure and cation-exchange properties. Minerals as advanced materials II. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 205-213, 2012.
- Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В.** Способ переработки титаносодержащего концентрата. Патент РФ № 2467953 по заявке 2011127614 от 05.07.11, МПК C01G 23/00, C22B 3/08, Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН; Оpubл. 27.11.2012. Бюл. № 33, 2012.
- Иванюк Г.Ю., Горяинов П.М., Пахомовский Я.А., Коноплева Н.Г., Яковенчук В.Н., Базай А.В., Калашников А.О.** Самоорганизация рудных комплексов. М., ГЕОКАРТ-ГЕОС, 392 с., 2009.
- Николаев А.И., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Селиванова Е.А., Спиридонова Д.В., Коноплева Н.Г.** Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза. *Вестник КНЦ РАН*, № 3, с. 51-62, 2010.

References

- Clearfield A.** Structure and ion exchange properties of tunnel type titanium silicates. *Solid State Sciences*, v. 3, p. 103-112, 2000.
- Dadachov M.S., Harrison W.T.A.** Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_4[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 134, p. 409-415, 1997.
- Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A.** Where are new minerals hiding? The main features of rare mineral localization within alkaline massifs. Minerals as advanced materials II. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 13-24, 2012.
- Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P.** Khibiny. Laplandia minerals. Ed. F. Wall. Apatity, KSC RAS, 468 p., 2005.
- Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A. et al.** Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T. *American Mineralogist*, v. 94, p. 1450-1458, 2009.
- Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu. et al.** First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties. Minerals as advanced materials I. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 27-35, 2008.
- Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V. et al.** Ivanyukite-group minerals: Crystal structure and cation-exchange properties. Minerals as advanced materials II. Ed. S.V. Krivovichev. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 205-213, 2012.

- Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S.V.** Sposob pererabotki titansoderzhaschego kontsentrata [Method a titanium-containing concentrate processing]. Patent RF N 2467953 po zayavke 2011127614 ot 05.07.11, MPK C01G 23/00, S22B 3/08, In-t himii i tehnologii redkih elementov i miner. syr'ya KNTs RAN; Opubl. 27.11.2012. Byul. N 33, 2012.
- Ivanyuk G.Yu., Goryainov P.M., Pakhomovskiy Ya.A., Konopleva N.G., Yakovenchuk V.N., Bazay A.V., Kalashnikov A.O.** Samoorganizatsiya rudnyih kompleksov [Self-organization of ore complexes]. M., GEOKART-GEOS, 392 p., 2009.
- Nikolaev A.I., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Pakhomovskiy Ya.A., Gerasimova L.G., Maslova M.V., Selivanova E.A., Spiridonova D.V., Konopleva N.G.** Nanoporistyie titanosilikaty: kristallohimiya, usloviya lokalizatsii v shelochnyih massivah i perspektivy sinteza [Nanoporous titanosilicates: Crystallochemistry, conditions of localization within alkaline massifs and prospects for synthesis]. Vestnik KNTs RAN, N 3, p. 51-62, 2010.

Информация об авторах

Яничева Наталия Юрьевна – Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, инженер, e-mail: Mage13@bk.ru

Yanicheva N.Yu. – Nanomaterial Research Centre of KSC RAN, Engineer, e-mail: Mage13@bk.ru

Калашникова Галина Олеговна – Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, инженер,
e-mail: galka27_89@mail.ru

Kalashnikova G.O. – Nanomaterial Research Centre of KSC RAN, Engineer, e-mail: galka27_89@mail.ru