

УДК 621.039.736  
© 2007

## ФОСФАТЫ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА КОСНАРИТА КАК УСТОЙЧИВЫЙ МАТРИЧНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А.Р. Зарипов, О.М. Слюнчев, М.Г. Шмакова, В.А. Орлова, Д.Д. Галузин, С.И. Ровный  
Россия, г. Озерск, ФГУП "ПО "Маяк"  
Е.А. Асабина, В.И. Петьков  
Россия, г. Нижний Новгород, ННГУ им. Н.И. Лобачевского*

Предложен состав кристаллической фосфатной матрицы для иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$ -содержащих жидких радиоактивных отходов с высокой концентрацией натрия. С помощью РФА и синхронного ДТА, ТГ и ДТГ анализом исследовано образование целевой фазы на основе  $(\text{Na,Cs})_3(\text{Fe,Al,Cr})_2(\text{PO}_4)_3$ . Температура начала ее синтеза составила 400 °С, а верхний предел термической стабильности – не ниже 800 °С. Синтезированный фосфат кристаллизуется в структуре типа коснарита (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ):  $a = 8,736\text{Å}$ ,  $c = 21,63\text{Å}$ ,  $V = 1429\text{Å}^3$ . Установлена высокая гидролитическая устойчивость предложенной фосфатной матрицы: скорость выщелачивания  $^{137}\text{Cs} \sim 10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>·сут.

Одной из важнейших проблем в радиохимии и радиохимическом производстве является проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО). В соответствии с многоуровневой концепцией изоляции РАО от биосферы первым барьером служит матричный материал, в который фиксируют радионуклиды. Процесс получения экологически безопасных материалов-фиксаторов РАО должен иметь удобную для массового применения технологию изготовления.

Ряд жидких радиоактивных отходов (ЖРО) ФГУП "ПО "Маяк", накопленных в результате реализации оборонных программ СССР, представляют собой щелочные растворы с концентрацией  $\text{Na}^+$  от 150 до 200 г/л, в которых присутствуют коррозионные и технологические катионы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ). Активность указанных ЖРО на 99,9 % определяется радионуклидом цезия-137 (табл. 1). Ввиду технологических сложностей при переработке такие растворы-декантаты не остекловываются, либо остекловываются только в смеси с текущими ВАО предприятия. В настоящее время объем накопленных высокоактивных ЖРО остается

значительным. Утечка отходов из-за возможной разгерметизации емкостей-хранилищ является серьезной потенциальной угрозой экологического характера. Поэтому актуальной задачей представляется создание технологии отверждения щелочных ЖРО, первый этап которой сводится к разработке химической формы их связывания.

Среди перспективных веществ-фиксаторов особый класс образуют минералоподобные фосфаты каркасного строения, характеризующиеся большим разнообразием химических составов и высокими показателями устойчивости: термической, химической, радиационной [1–5]. Имеющиеся минералогические и кристаллохимические данные о каркасных фосфатах, знание величин ионных радиусов и характерных типов металл-кислородных координационных полиэдров элементов, входящих в состав щелочных ЖРО позволили предположить, что они могут стать эффективными матричными материалами для иммобилизации щелочных ЖРО ФГУП "ПО "Маяк".

Кристаллохимическую формулу для

Таблица 1

## Характеристика перерабатываемого продукта

Концентрация компонентов, г/л										$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
NaOH	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	*Fe <sup>3+</sup>	
213	173	8	99	38	13	6,3	<1	6,7	280	1,28
Удельная активность, Бк/л										
<sup>137</sup> Cs			<sup>134</sup> Cs				$\Sigma\alpha$			
5,8·10 <sup>10</sup>			3,4·10 <sup>7</sup>				2,0·10 <sup>4</sup>			

Примечание. \* – железо, введенное в качестве флюса.

семейства фосфатов со структурой минерала коснарита  $KZr_2(PO_4)_3$  или его структурного аналога  $NaZr_2(PO_4)_3$  (NЗР) можно записать в виде  $(M1)_{0-1}(M2)_{0-3}\{[L_2(PO_4)_3]P^*\}_{3n}$ , где  $(M1)_{0-1}$  и  $(M2)_{0-3}$  – типы внекаркасных катионных позиций с обозначением заполнения позиций в каждом типе, L – октаэдрически координированные позиции каркаса. Наличие нескольких типов структурных позиций (M1, M2 и L) позволяет включать в кристаллическую решетку одновременно до 40 различных элементов, составляющих РАО, в том числе концентрировать значительные количества щелочных металлов.

Для разработки сложного фосфата, включающего компоненты щелочного декантата нами был выбран формульный тип  $A_3R_2(PO_4)_3$  (A и R – катионы в степенях окисления +1 и +3, соответственно). NЗР-фосфаты такого состава могут содержать во внекаркасных полостях до трех одинаковых или различных щелочных катионов на формульную единицу [6, 7], их каркас может быть сформирован из доступных и дешевых элементов, часто уже присутствующих в отходах, например, железа (рис. 1).

Натрийсодержащие фосфаты вида  $Na_3R_2(PO_4)_3$  изучены достаточно полно для ряда p- и d-элементов: R = Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, In [7]. Некоторые из этих соединений существуют в нескольких структурных модификациях: низкотемпературной – моноклинной (пр. гр. C2/c или Cc) и высокотемпературной – ромбоэдрической (пр. гр. R3c), отличающихся упорядочением катионов натрия в структурных позициях. Цезий

содержащие фосфаты ромбоэдрической структуры известны и охарактеризованы в ряде работ [2, 8, 9]. Так в цезий-цирконий фосфате [9] цезий занимает позицию M1 (к.ч. 6) при этом реализуется NЗР-структура. Можно предположить, что локализация цезия, натрия и других компонентов ЖРО возможна в монофазной матрице NЗР типа.

В настоящей работе представлены результаты исследований по синтезу и тестированию кристаллической фосфатной матрицы  $(Na,Cs)_3R_2(PO_4)_3$  со структурой коснарита для целей возможной переработки <sup>137</sup>Cs-содержащих ЖРО с высокой концентрацией натрия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема синтеза матрицы-фиксатора ЖРО представлена на рис. 2. Следует отметить, во-первых, что в случае отверждения цезия и других радионуклидов из реального щелочного продукта в фосфат типа  $(Na,Cs)_3R_2(PO_4)_3$  требуется дополнительно вводить катион-каркасообразователь для обеспечения соотношения Na : R = 3 : 2. С этой целью дополнительно вводили рассчитанное количество катиона Fe<sup>3+</sup>. Во-вторых, содержание цезия и других радионуклидов значительно ниже содержания неактивных компонентов отходов, поэтому при расчете химического состава фазы отверждения их концентрациями можно пренебречь.

При синтезе раствор-имитатор щелочных ЖРО флюсовали нитратом железа в количес-

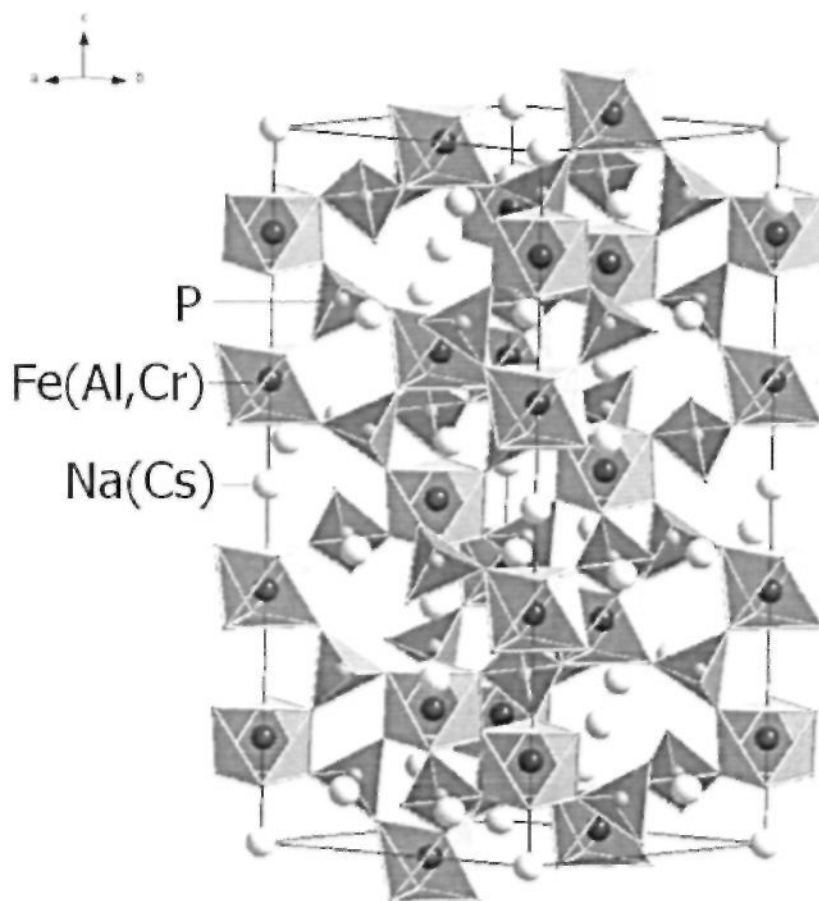


Рис. 1. Фрагмент структуры  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

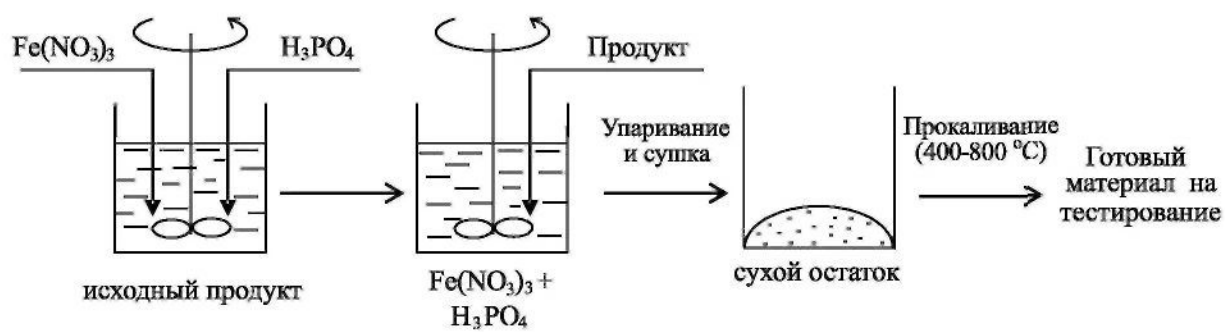


Рис. 2. Схема синтеза фосфатной матрицы

тве, обеспечивающем мольное соотношение  $\text{Na} : \text{Fe} = 3 : 2$ . Далее медленно добавляли фосфорную кислоту в количестве, обеспечивающем мольное отношение  $\text{Na} : \text{Fe} : \text{P} = 3 : 2 : 3$ . Полученный раствор упаривали до сухого остатка при температуре 90–120 °С, а затем подвергали последовательной термообработке в условиях свободного доступа воздуха при температурах 400, 600 и 800 °С. Диспергирование, как нежелательная операция, на всех этапах синтеза было исключено.

Образование промежуточных и конечных продуктов контролировали при помощи методов рентгенофазового и дифференциального термического анализов (РФА и ДТА, соответственно). Рентгенографическое изучение выполняли на дифрактометре ДРОН-4-13 в  $\text{CoK}\alpha$ -фильтрованном излучении ( $\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов отражения  $2\theta$  от 15° до 60°. Синхронный ДТА, ТГ- и ДТГ-анализы проводили на термоанализаторе SDT Q600 в интервале температур от 20 °С до 900 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин, в среде воздуха со скоростью потока 100 мл/мин.

Гидролитическую устойчивость образца оценивали в соответствии с ГОСТ Р 52126–2003 [10], при этом удельную поверхность исследуемого порошка определяли методом низкотемпературной сорбции азота на установке "Сорби". Активность цезия, перешедшего в среду выщелачивания, измеряли гамма-радиометрическим методом.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированный образец представлял собой светло-коричневый порошок. По данным РФА (рис. 3) шихта, отожженная при 200 °С, преимущественно аморфна, единственной кристаллической фазой является  $\text{NaNO}_3$ . На рентгенограмме образца, отожженного при 400 °С, рефлексы нитрата натрия исчезают и наблюдается образование фазы со структурой коснарита. Дальнейшее повышение температуры до 600 и 800 °С приводит к увеличению кристалличности и позволяет получить монофазный образец.

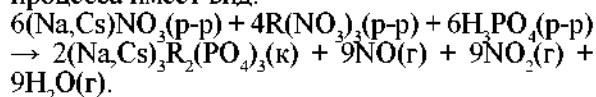
В качестве структурного аналога для индирования рентгенограммы исследуемого фосфата был выбран фосфат натрия-железа

$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , кристаллизующийся в тригональной сингонии (пр. гр. Rc), структурный тип минерала коснарита). Положение и относительные интенсивности рефлексов соответствовали описанным для этого аналога. Результаты индирования приведены в табл. 2.

Как видно из представленных данных, параметры элементарной ячейки фосфата сложного катионного состава меньше, чем у используемого аналога  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , что, по-видимому, связано с вхождением в каркас соединения меньших по размеру, чем  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r = 0,63 \text{ \AA}$ ), катионов  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0,53 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Cr}^{3+}$  ( $r = 0,62 \text{ \AA}$ ).

Процессы, предшествующие образованию целевой фазы, изучали методом ДТА. Исследование поведения реакционной смеси (сухой остаток), полученной при высушивании исходного раствора-имитатора с флюсующим агентом (нитратом железа) и фосфорной кислотой проводили при скорости нагрева 5 °С/мин в условиях тока воздуха.

Кривые ДТА, ТГ и ДТГ изображены на рис. 4. На основании проведенных термогравиметрических исследований можно сделать вывод о том, что образование продукта протекает в несколько этапов. В интервале температур от 280 °С до 330 °С наблюдается потеря массы, характеризующаяся эндотермическим эффектом с минимумом при температуре 313 °С. Эта температурная область отвечает, по-видимому, плавлению нитрата натрия. От 420 до 520 °С выделяем два максимума потери массы при температурах 455 °С и 478 °С. Им соответствует один слабо выраженный эндотермический эффект с размытым минимумом при 480 °С. В этом интервале температур происходит образование конечного продукта – сложного фосфата натрия-железа, сопровождающееся в процессе реакции выделением воды и оксидов азота. Таким образом, с учетом только основных компонентов раствора суммарное уравнение процесса имеет вид:



Для проведения испытаний на гидролитическую устойчивость синтезирован фосфат, содержащий радиоактивный цезий –  $^{137}\text{Cs}$ . Удельная активность образца массой 1 г и площадью поверхности 13520 см<sup>2</sup> составила

Таблица 2

## Результаты индирования рентгенограммы продукта

Номер рефлекса	hkl	Na <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (пр. гр. R3c)			(Na,Cs) <sub>3</sub> [(Al,Cr,Fe) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]		
1	012	16,56	6,215	70	16,58	6,201	25
2	104	23,36	4,422	90	23,48	4,400	53
3	110	23,66	4,366	60	23,62	4,369	35
4	113	27,67	3,743	100	27,72	3,733	100
5	006	28,53	3,633	50	28,74	3,605	17
6	202	29,00	3,574	10	29,00	3,572	7
7	024	33,49	3,107	80	33,58	3,097	35
8	211	36,82	2,834	80	36,82	2,832	40
9	116	37,38	2,793	100	37,58	2,777	90
10	300	41,59	2,521	80	41,58	2,522	55
11	223	50,69	2,091	70	50,78	2,085	20
12	128	53,97	1,973	60	54,24	1,961	15
13	134	–	–	–	54,52	1,953	11
14	315	56,56	1,889	50	56,68	1,884	6
15	042	57,43	1,863	40	57,36	1,864	37
16	00,12	59,04	1,817	50	59,60	1,798	9
Параметры элементарной ячейки:		a = b = 8,733 Å, c = 21,79 Å, V = 1440 Å <sup>3</sup>			a = b = 8,736 (4) Å, c = 21,63 (3) Å, V = 1429 (3) Å <sup>3</sup>		

1,11·10<sup>5</sup> Бк/г. Эксперимент проводили в статическом режиме при температуре 25 °С в течение 28 сут. Пробоотбор выполняли на 1, 3, 7, 14 и 28 сутки.

Кинетическая кривая и зависимость скорости выщелачивания от времени представлены на рис. 5. Как следует из приведенных данных уже на первые сутки испытаний скорость выщелачивания <sup>137</sup>Cs составила всего 3·10<sup>-6</sup> г/см<sup>2</sup>·сут, через неделю она снизилась до величины 2·10<sup>-7</sup> г/см<sup>2</sup>·сут и стабилизировалась в области значений (1–5)·10<sup>-8</sup> г/см<sup>2</sup>·сут. Степень выщелачивания <sup>137</sup>Cs за время испытаний не превысила 6,2 %.

Эти значения сопоставимы с данными по гидролитической устойчивости других известных фосфатов каркасного строения, относящихся к структурным типам NZP [2], лангбейнита [11] и тридимита [12]. Согласно

[13], при исследовании в аналогичных условиях скорости выщелачивания цезия из различных видов фосфатных стекол, применяемых для отверждения ЖРО, составляют 10<sup>-2</sup>...10<sup>-6</sup>, из цементированных и битумированных форм ≤10<sup>-3</sup>, а из керамики Synroc D – 10<sup>-5</sup> г/см<sup>2</sup>·сут. Полученные в работе результаты иллюстрируют высокую гидролитическую устойчивость фосфатов каркасного строения по сравнению с некристаллическими матричными материалами и многофазными керамическими матрицами (Synroc и др.).

Итак, в работе проведена успешная адаптация исследуемого раствора ЖРО к спрогнозированной кристаллической фазе типа (Na,Cs)<sub>3</sub>R<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Важной отличительной особенностью матрицы является низкая, в сравнении с алюмофосфатным стеклом, температура начала синтеза (400 °С), что позволяет

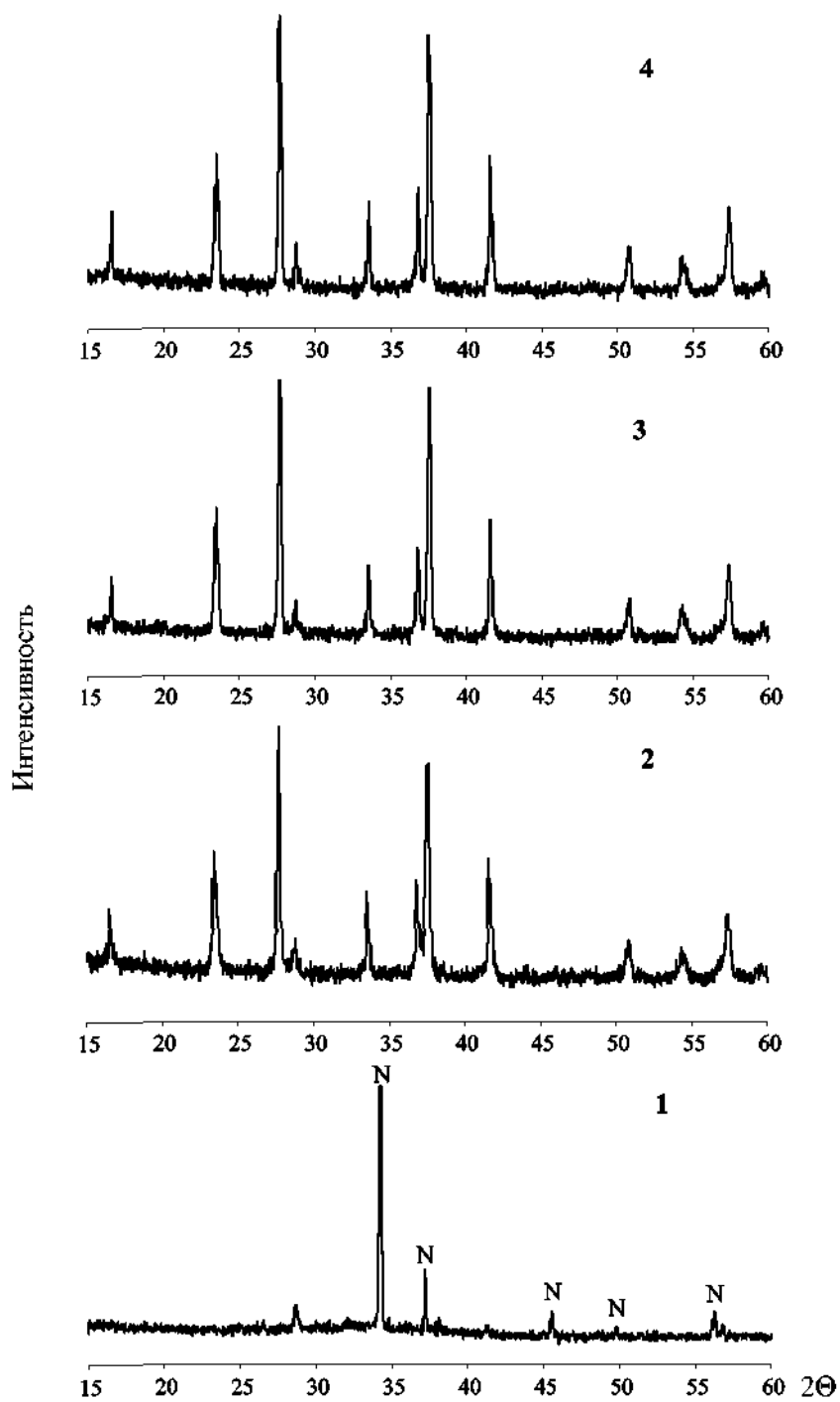


Рис. 3. Рентгенограммы образца после различных стадий термообработки:  
1 – 200 °С, 2 – 400 °С, 3 – 600 °С, 4 – 800 °С

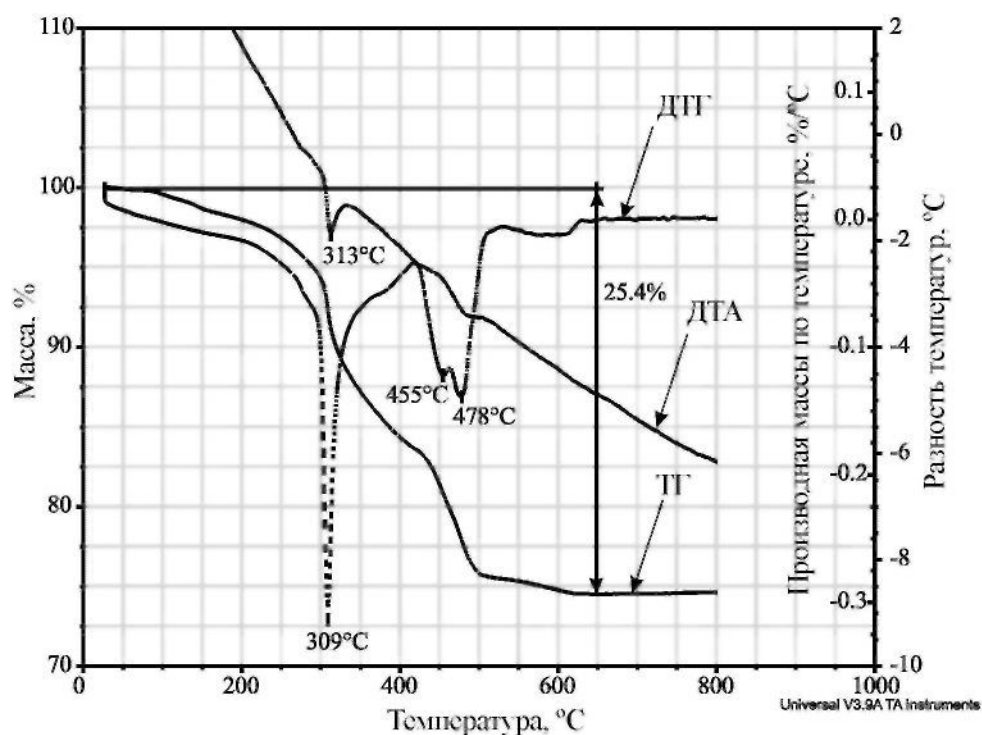


Рис. 4. Кривые ДТА, ТГ и ДТГ сухого остатка

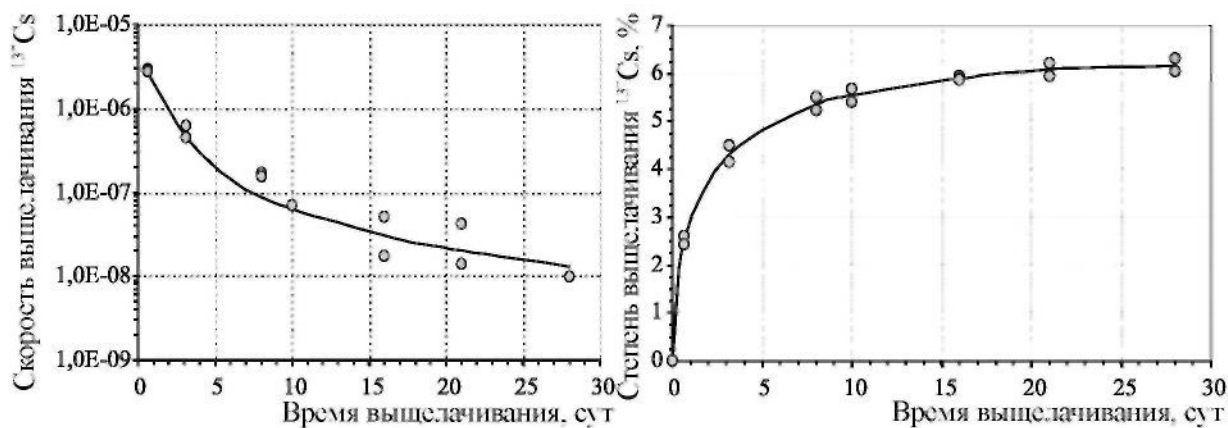


Рис. 5. Зависимости скорости и степени выщелачивания  $^{137}\text{Cs}$  от времени

надеяться на успех в разработке менее энергоемкой и безопасной технологии иммобилизации РАО. Нагревание образца-фиксатора до 800 °С не приводило к химическим превращениям. Матрица обладает высокими показателями гидролитической устойчивости, проста в получении, добавляемые реагенты (растворы железа и фосфорной кислоты) имеют низкую стоимость. Высокая термическая и гидролитическая устойчивость монофазной фосфатной керамики с минералоподобной структурой типа коснарита допускают возможность ее применения в качестве устойчивой матрицы для иммобилизации ЖРО с высокой концентрацией щелочных ионов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ проекта № 05-03-32127.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Scheetz В.Е., Agrawal D.K., Breval E., Roy R. Sodium zirconium phosphate (NZP) as a host structure for nuclear waste immobilization: a review // Waste Manag. – 1994. – V. 14. – № 6. – P. 489–505.
2. Itoh K., Nakayama S. Immobilization of cesium by crystalline zirconium phosphate // Journal of Materials Science. – 2002. – V. 37. – P. 1701–1704.
3. Петьков В.И., Суханов М.В., Куражковская В.С. Изучение возможности использования кристаллических матриц NZP для фиксации молибдена // Радиохимия. – 2003. – Т. 45. – № 6. – С. 560–565.
4. Алой А.С., Кольцова Т.И., Самойлов С.Е. и др. Иммобилизация рафинада РЗЭ и ТПЭ в керамику со структурой монацита // Четвертая Российская конференция по радиохимии. Тезисы докладов. – Озерск, 2003.
5. Волков Ю.В. Соединения со структурой циркона и монацита и возможность их использования для включения радионуклидов // Радиохимия. – 1999. – Т. 41, вып. 2. – С. 161–166.
6. Сигарев С.Е. Суперионные проводники со смешанным каркасом  $[M_2P_3O_{12}]_{3\infty}$  кристаллическая структура и физические свойства. Литийпроводящие фосфаты // Кристаллография. – 1992. – Т. 37. – № 4. – С. 1055–1086.
7. Сигарев С.Е. Суперионные проводники со смешанным каркасом  $[M_2P_3O_{12}]_{3\infty}$  кристаллическая структура и физические свойства. Натрийпроводящие фосфаты // Кристаллография. – 1993. – Т. 38. – № 3. – С. 203–238.
8. Орлова В.А. Закономерности образования, строение и свойства каркасных фосфатов октаэдро-тетраэдрического типа кубического строения (тип лангбейнита) // Автореферат дис. на соиск. ученой степ. канд. хим. наук. – Н. Новгород, 2005. – 26 с.
9. Асабина Е.А., Петьков В.И., Лошкарев В.Н. и др. Фосфат цезия-дициркония. Синтез и теплофизические свойства // Радиохимия. – 2006. – Т. 48. – № 3. – С. 53–55.
10. ГОСТ Р 52126–2003 Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2003.
11. Орлова А.И., Орлова В.А., Бучирин А.В. и др. Цезий и его аналоги рубидий, калий в ромбоэдрических (тип  $NaZr_2(PO_4)_2$ ) и кубических (тип лангбейнита) фосфатах. 2. Свойства: поведение при нагревании, в водных растворах и расплавах солей // Радиохимия. – 2005. – Т. 47. – № 3. – С. 213–218.
12. Зарипов А.Р., Слюнчев О.М., Орлова В.А. и др. Синтез и изучение физико-химических свойств фосфатов со структурой тридимита как перспективных материалов для изготовления цезиевых радиоизотопных источников // Вопросы рад. безопасности. – 2006. – № 2. – С. 18–28.
13. Медведев Г.М., Ремизов М.Б., Дубков С.А. Исследование свойств фосфатных и борофосфатных стекол // Вопросы рад. безопасности. – 2004. – № 2. – С. 15–23.