

Фазовый состав, структура и гидролитическая устойчивость магнийкалийфосфатного компаунда, содержащего уран

© С. Е. Винокуров^{*а}, С. А. Куликова^а, К. Ю. Белова^{а,б}, А. А. Родионова^а, Б. Ф. Мясоедов^а

^а Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19,

^{*} e-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com

^б Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Получено 07.12.2017

УДК 621.039.73

Синтезированы образцы магнийкалийфосфатного (МКФ) компаунда при иммобилизации азотнокислого раствора урана. Показано, что уран в МКФ компаунде находится в форме ортофосфата калия-уранила со структурой природного минерала метаанколеита $K(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$. Установлено, что дифференциальная и интегральная скорость выщелачивания урана, определенные в соответствии с ГОСТ Р 52126–2003, на 28-е сутки контакта компаунда с водой составляют $1.7 \cdot 10^{-6}$ и $2.7 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут) соответственно, а степень выщелачивания – 0.014%. Высокая гидролитическая устойчивость компаунда к выщелачиванию урана обеспечивает снижение риска попадания изотопов урана, содержащихся в радиоактивных отходах, в окружающую среду.

Ключевые слова: магнийкалийфосфатный компаунд, уран, иммобилизация, скорость выщелачивания, механизм выщелачивания.

DOI: 10.1134/S0134347518060128

Длительное контролируемое хранение или захоронение – один из ключевых этапов обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) с точки зрения радиационной безопасности. Подготовка ЖРО к этому этапу включает перевод отходов в стабильную отвержденную форму с использованием консервирующих матриц [1]. Цементирование нашло широкое применение в атомной отрасли для обращения с различными ЖРО, несмотря на существенные недостатки метода, прежде всего относительно невысокую степень включения солей отходов, а также низкие гидролитическую устойчивость и морозостойкость цементного компаунда. Остекловывание – в настоящее время единственная промышленная технология обращения с высокоактивными отходами (ВАО) [2]. К недостаткам метода относят невысокую химическую и кристаллизационную устойчивости стекла при повышенных температурах, а также необходимость использования дорогостоящих высокотемпературных плавителей, ликвидация которых после окончания относительно короткого срока эксплуатации представляет собой пока не решенную радиоэкологическую проблему.

В последние годы нами и специалистами других организаций из различных стран проводятся исследования, посвященные разработке новых методов отверждения ЖРО с использованием магнийкалийфосфатного (МКФ) компаунда на основе матрицы состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ [3–12]. Матрица образуется в водном растворе при комнатной температуре в результате кислотно-основной реакции между MgO и KH_2PO_4 и является аналогом природного минерала К-струвит [13]. Показано, что метод иммобилизации ЖРО в МКФ компаунде сочетает универсальность,

простоту реализации и относительную дешевизну подобно цементированию, а также высокую физико-химическую стабильность компаунда, не уступающую стеклу.

Для практического использования МКФ компаунда при обращении с ЖРО необходимо обоснование надежной иммобилизации радионуклидов, прежде всего долгоживущих актинидов, определяющих длительную радиоэкологическую опасность отвержденных отходов для окружающей среды. Уран как основной компонент ядерного топлива максимально извлекают из растворов при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) для его возврата в топливный цикл с целью повторного использования. Тем не менее остаточное содержание урана ($^{232,235,236,238}U$), например, в растворах ВАО, которые будут образовываться после переработки ОЯТ реактора ВВЭР-1000, существенно и составляет около 3–4 г/л. Таким образом, сведения о форме нахождения урана в МКФ компаунде, а также о его поведении при выщелачивании в результате возможного контакта компаунда с грунтовыми водами представляют научный интерес. В настоящей работе изучены состав, структура и гидролитическая устойчивость МКФ компаунда, содержащего весовое количество урана.

Экспериментальная часть

Образцы урансодержащего МКФ компаунда получали согласно методике, ранее приведенной в работе [3]. Отверждали водный раствор нитрата уранила с концентрацией по урану 228.3 г/л. Содержание урана в полученных образцах компаунда 6.2 мас%. Состав и структуру компаунда изучали методами рентгенов-

ской дифракции (Ultima-IV, Rigaku) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Jeol JSM-6480LV, комбинированная система микроанализа Oxford Instruments).

Гидролитическую устойчивость МКФ компаундов определяли в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126–2003 [14]. Условия теста: монолитный образец $2 \times 2 \times 2$ см; выщелачивающий агент – бидистиллированная вода ($\text{pH } 6.6 \pm 0.1$, 200 мл); температура $23 \pm 2^\circ\text{C}$; периодическая замена выщелачивающего агента через 1, 3, 7, 10, 14 и 21 сут; общая продолжительность теста 28 сут. Содержание урана в растворах после выщелачивания определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС X Series2, Thermo Scientific) и спектрофотометрии (Cary 100 Scan, Varian). Механизм выщелачивания урана из компаунда оценивали согласно модели [15], описываемой уравнением линейной зависимости $\lg B_i$ от $\lg t$, где B_i – суммарный выход урана из образца за время контакта с водой, мг/м^2 ; t – время контакта, сут. Порядок расчета B_i приведен в работе [3]. Значениям тангенса угла наклона этой зависимости соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов из компаунда: >0.65 – растворение поверхностного слоя; $0.35\text{--}0.65$ – диффузия; <0.35 – вымывание с поверхности (в том числе с последующим обеднением поверхностного слоя).

Результаты и обсуждение

Фазовый состав и структура урансодержащего МКФ компаунда. Установлено, что полученный МКФ компаунд содержит две основные кристаллические фазы (рис. 1): фазу гидратированного калий-уранилортофосфата, рентгенодифракционные параметры которой соответствуют природному минералу метаанколеиту $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и фазу МКФ матрицы $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (К-струвит). В компаунде также присутствует фаза MgO (периклаз), что связано с избытком использованного MgO в соответствии с разработанной методикой [3]. Следует особо отметить, что собственной фазы уранилнитрата в МКФ компаунде не обнаружено.

Наличие в компаунде фосфатных фаз – аналогов метаанколеита и К-струвита – подтверждается результатами расчета элементного состава характерных участков компаунда по данным СЭМ. Установлено, что средний состав компаунда в точках 1 и 2, обогащенных по урану (расположение точек показано на рис. 2, а, пример энергодисперсионного спектра – на рис. 3, а), без учета незначительного количества азота (около 1 мас%) соответствует общей формуле соединения $\text{Mg}_{0.33}\text{K}(\text{UO}_2)_{0.67}\text{PO}_4 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ (содержание урана около 45 мас%) или вероятной

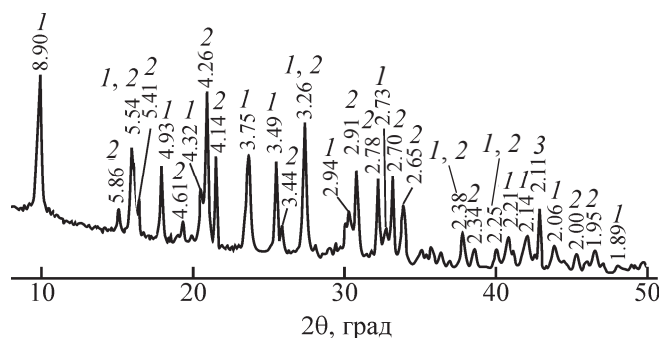


Рис. 1. Дифрактограмма МКФ компаунда, содержащего уран. 1 – $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (метаанколеит), 2 – $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (К-струвит), 3 – MgO (периклаз). Излучение CuK_α .

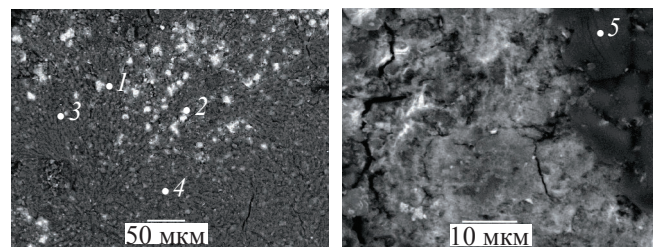


Рис. 2. СЭМ изображения МКФ компаунда, содержащего уран, при различном разрешении с нанесенными точками элементного микроанализа: а – точки 1–4, б – точка 5.

смеси фосфатов $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении 2 : 1. При этом основная матричная фаза компаунда (точки 3 и 4 на рис. 2, а, пример энергодисперсионного спектра – на рис. 3, б) содержит не более 3 мас% урана, а ее средний состав отвечает формуле $\text{Mg}_{1.05}\text{K}_{0.90}\text{PO}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$. Соотношения структурообразующих элементов (К, Mg, U, P) в вышеуказанных фосфатных соединениях практически соответствуют рентгенодифракционным данным, однако, по данным СЭМ, содержание кислорода и, следовательно, расчетное количество связанной гидратной воды в смеси фосфатов ниже, что, вероятно, связано с ее частичным удалением вследствие локального разогрева МКФ компаунда выше 100°C при воздействии электронов, как ранее было показано в работах [3, 8].

Очевидно, что иммобилизованные нитрат-ионы в МКФ компаунде находятся в виде KNO_3 , как ранее было показано в работе [3]. Идентифицировать эту фазу рентгенодифракционным методом не удалось, вероятно, вследствие ее малого содержания (теоретически не более 5 мас%), однако ее наличие однозначно подтверждено данными микроанализа (темно-серая фаза на рис. 2, б, энергодисперсионный спектр точки 5 на рис. 3, в). Обнаруженные примеси Mg, P и U в фазе KNO_3 не превышают 0.6, 1.4 и 1.3 мас% соответственно.

Таким образом, при изучении состава МКФ компаунда, полученного при отверждении раствора уранилнитрата, однозначно показано, что уран в компа-

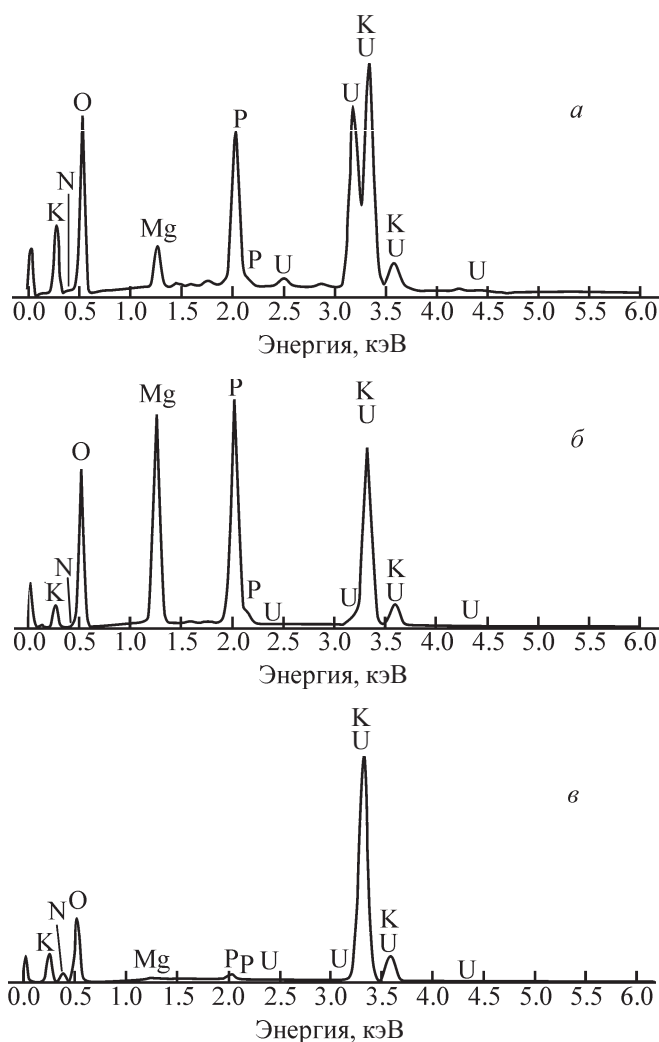


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры в точках элементного микроанализа МКФ компаунда, содержащего уран (расположение точек приведено на рис. 2). Точки: а – 1, б – 4, в – 5.

унде находится преимущественно в отдельных включениях в форме калийуранилортофосфата – аналога стабильного в природной среде минерала метаанколеита [16, 17], что должно обеспечить высокую устойчивость компаунда к выщелачиванию урана.

Гидролитическая устойчивость урансодержащего МКФ компаунда. Установлено, что значения pH растворов, полученных после контакта урансодержащего МКФ компаунда с бидистиллированной водой, находятся в диапазоне 8.0–8.4, что соответствует результатам для холостой МКФ матрицы [3]. Скорость выщелачивания урана из компаунда убывает в зависимости от времени контакта изученных образцов компаунда с водой (рис. 4, а). В соответствии с ГОСТ Р 52126–2003 получены следующие характеристики гидролитической устойчивости компаунда к выщелачиванию урана на 28-е сутки контакта с водой (рис. 4, а): дифференциальная ($R_{\text{диф}}$) и интегральная ($R_{\text{инт}}$) скорость выщелачивания – $1.7 \cdot 10^{-6}$ и

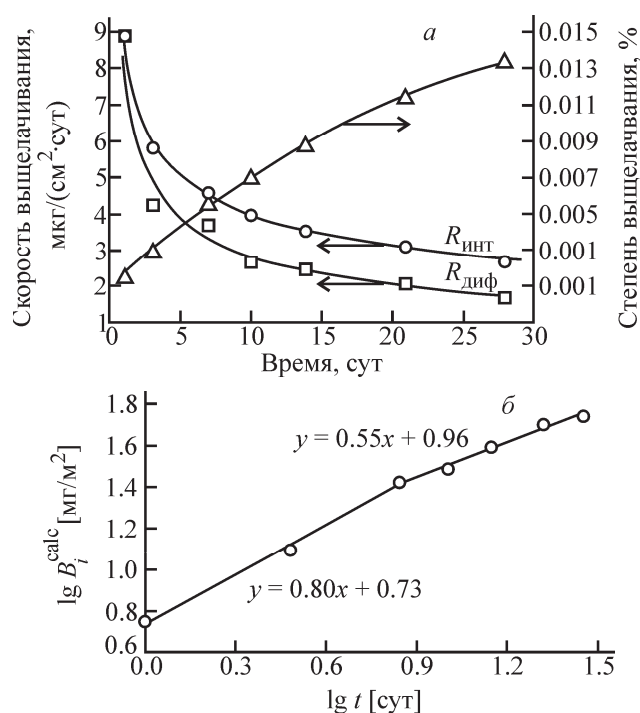


Рис. 4. Характеристики гидролитической устойчивости МКФ компаунда, содержащего уран: а – кинетические кривые скорости и степени выщелачивания урана, б – логарифмическая зависимость выхода урана от времени контакта компаунда с водой.

$2.7 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут) соответственно; степень выщелачивания – 0.014%.

В то же время логарифмическую зависимость выхода урана из МКФ компаунда от времени контакта с водой (рис. 4, б) можно разделить на 2 участка, которые описываются линейными уравнениями с тангенсом угла наклона 0.80 и 0.55 в течение 7 сут от начала теста и в последующие 21 сут соответственно. Таким образом, механизм выщелачивания урана изменяется в зависимости от продолжительности контакта компаунда с водой. Так, в течение первых 7 сут выщелачивание урана происходит за счет растворения поверхностного слоя компаунда, где, вероятно, были локализованы отдельные частицы гидратированного уранилнитрата. При этом в последующие 21 сут выщелачивание урана однозначно определяется механизмом диффузии из внутренних слоев компаунда.

Таким образом, нами изучено поведение урана при отверждении его азотнокислого раствора в МКФ компаунд. Показано, что уран в компаунде находится в форме малорастворимого калийуранилортофосфата, что обеспечивает низкую скорость выщелачивания урана и соответственно низкий риск попадания изотопов урана в окружающую среду.

Определение содержания урана в растворах методом ИСП-МС проведено в Лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов

ГЕОХИ РАН (Торопченова Е. С.). Авторы также благодарят Крупскую В. В. (ИГЕМ РАН) за проведение рентгенодифракционного анализа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект N 16-13-10539).

Список литературы

- [1] *Stefanovsky S. V., Yuditsev S. V., Vinokurov S. E., Myasoe-dov B. F.* // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, N 13. P. 1136–1156.
- [2] *Стефановский С. В., Стефановская О. И., Винокуров С. Е. и др.* // *Радиохимия.* 2015. Т. 57, N 4. С. 295–301.
- [3] *Винокуров С. Е., Куликова С. А., Крупская В. В., Мясо-едов Б. Ф.* // *Радиохимия.* 2018. Т. 60, N 1. С. 66–73.
- [4] *Куликова С. А., Винокуров С. Е., Мясоедов Б. Ф.* // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы.* 2017. Вып. 2(89). С. 32–39.
- [5] *Винокуров С. Е., Куляко Ю. М., Слюнчев О. М. и др.* // *Радиохимия.* 2009. Т. 51, N 1. С. 56–62.
- [6] *Винокуров С. Е., Куляко Ю. М., Мясоедов Б. Ф.* // *Рос. хим. журн.* 2010. Т. 54, N 3. С. 81–88.
- [7] *Vinokurov S. E., Kulyako Yu. M., Slyuntchev O. M. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 2009. Vol. 385. P. 189–192.
- [8] *Wagh A. S.* *Chemically Bonded Phosphate Ceramics. Twenty-First Century Materials with Diverse Applications.* Elsevier, 2004. 300 p.
- [9] *Al-Abed S. R., Hageman P. L., Jegadeesan G. et al.* // *Sci. Total Environ.* 2006. Vol. 364. P. 14–23.
- [10] *Torras J., Buj I., Rovira M., de Pablo J.* // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 186. P. 1954–1960.
- [11] *Wagh A. S., Sayenko S. Y., Shkuropatenko V. A. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2016. Vol. 302. P. 241–249.
- [12] *Xue Q., Wang P., Li J.-S. et al.* // *Chemosphere.* 2017. Vol. 166. P. 1–7.
- [13] *Graeser S., Postl W., Bojar H.-P. et al.* // *Eur. J. Mineral.* 2008. Vol. 20, N 4. P. 629–633.
- [14] *ГОСТ Р 52126–2003.* Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003.
- [15] *de Groot G. J., van der Sloot H. A.* // *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes: ASTMSTP 1123 / Eds T. M. Gilliam, G. Wiles.* Philadelphia: Am. Soc. for Testing and Materials. 1992. Vol. 2. P. 149–170.
- [16] *Gallagher M. J., Atkin D.* // *Bull. Geol. Soc. Great Brit.* 1966. Vol. 25. P. 49–54.
- [17] *Fleischer M.* // *Am. Mineral.* 1967. Vol. 52. P. 559–564.