УДК 621.039.73

Куликова С.А., Белова К.Ю., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А.

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ–КАЛИЙ-ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ УРАН И ЛАНТАН

Куликова Светлана Анатольевна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии, e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru;
ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
119991, Москва, ул. Косыгина, д.19
Белова Ксения Юрьевна, студентка 4 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия;
Винокуров Сергей Евгеньевич, к.х.н., заведующий лаборатории радиохимии, ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия;
Тюпина Екатерина Александровна, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Синтезированы образцы низкотемпературной минералоподобной магний-калий-фосфатной матрицы при отверждении водных растворов уранилнитрата и нитрата лантана. Изучена гидролитическая устойчивость синтезированных образцов в соответствии с действующими нормативными требованиями. Исследованы структура матрицы, содержащей лантан, и распределение матрицеобразующих компонентов. Показано, что магний-калий-фосфатная матрица является перспективным материалом для кондиционирования отходов, содержащих остаточные количества урана и плутония после переработки отработавшего ядерного топлива, а также трансплутониевые и редкоземельные элементы.

Ключевые слова: *магний-калий-фосфатная матрица, уран, лантан, структура, скорость выщелачивания, степень выщелачивания, гидролитическая устойчивость.*

HYDROLITICAL STABILITY OF MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE MATRIX CONTAINING URANIUM AND LANTHANE

Kulikova S.A., Belova K.Yu.*, Vinokurov S.E., Tyupina E.A.*

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

* D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The samples of low-temperature mineral-like magnesium potassium phosphate matrix were synthesized under solidification of aqueous solutions of uranyl nitrate and lanthanum nitrate. The hydrolytic stability of the synthesized samples was studied in accordance with the current regulatory requirements. The structure of a matrix containing lanthanum and the distribution of matrix-forming components were studied. It was shown that the magnesium potassium phosphate matrix is a promising material for conditioning of wastes containing residual amounts of uranium and plutonium after reprocessing spent nuclear fuel, as well as transplutonium and rare-earth elements.

Key words: *magnesium potassium phosphate matrix, uranium, lanthanum, structure, leaching rate, leaching degree, hydrolytic stability.*

Введение

Развитие атомной отрасли зависит от решения проблемы обращения с большим количеством радиоактивных отходов (РАО), образующихся при функционировании ядерного топливного цикла, при выводе из эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов, а также накопленными предприятиями атомной отрасли при выполнении оборонных программ. Актуальность исследований по поиску новых эффективных матриц, оптимальных с точки зрения физико-химической стабильности получаемых компаундов, обусловлена необходимостью иммобилизации значительно расширившейся номенклатуры РАО сложного химического и радиохимического состава, содержащих долгоживущие высокотоксичные актинидные элементы и продукты деления ядерного топлива. Следует отметить, что обращение с некоторыми РАО сложного химического состава стандартными методами (цементирование и остекловывание) не отвечает действующим нормативным требованиям НП-019-15 [1].

Ранее было показано, что иммобилизация РАО может быть реализована при использовании матриц на основе малорастворимых ортофосфатов элементов, прежде всего магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы - синтетического аналога природного минерала K-струвит [2-4].

Экспериментальная часть

МКФ матрицу синтезировали при комнатной температуре согласно реакции:

$$MgO+KH_2PO_4+5H_2O = MgKPO_4\cdot 6H_2O \qquad (1)$$

Для синтеза образцов МКФ матрицы согласно реакции (1) использовали оксид магния,

предварительно прокаленный при 1300ºС в течение 3 часов (удельная поверхность 6.6 $м^2/г$), а также дигидроортофосфат калия, измельченный до размера частиц 0,15-0,25 мм. Образцы готовили при следующем соотношении (в граммах): MgO : H_2O: KH_2PO_4 =1:2:3. Избыток MgO относительно стехиометрии реакции (1) составлял 10 масс.% [4]. Для снижения скорости реакции (1) в исходную смесь вносили борную кислоту из расчета ее содержания в образце 1,4±0.1 масс.%. Использованные в экспериментах химические реагенты имели чистоту не ниже «х.ч».

Влияние состава отверждаемого раствора на гидролитическую устойчивость образцов МКФ матрицы определяли при иммобилизации концентрированных водных растворов $UO_2(NO_3)_2$ (солесодержание 567 г/л) и $La(NO_3)_3$ (солесодержание 567 г/л) как имитаторов компонентов РАО. После набора прочности в течение не менее 15 суток были получены образцы МКФ матрицы с плотностью 1,7±0.1 $г/см^3$.

Структуру образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (LEOSupra 50 VP, Carl Zeiss, Германия) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (энергодисперсионный анализатор X-MAX 80, Oxford Inst., Великобритания). Гидролитическую устойчивость образцов МКФ матрицы определяли в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 [5] при Т=23±2ºС. Содержание урана в растворах после выщелачивания определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) (спектрометр X Series2, Thermo Scientific, США), а лантана - атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) (iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, Великобритания).

Результаты и обсуждение

Установлено, что МКФ матрица, содержащая 6,7 масс.% лантана представляет собой гомогенный кристаллический материал. Показано, что, расчетный элементный состав матрицы соответствует $Mg_{0.60}K_{0.68}La_{0.36}PO_4 \cdot 6.3H_2O$ (K-струвит) (табл. 1). Также обнаружена фаза KNO_3, что указывает на замещение калия лантаном в кристаллической решетке МКФ матрицы.

Распределение лантана (рис.1 г) в матрице является равномерным и отвечает распределению фосфора и магния (рис. 1 б, в). Таким образом показано, что лантан участвует в образовании малорастворимых фосфатов, что в свою очередь указывает на надежную иммобилизацию трансплутониевых и редкоземельных элементов РАО по механизму микрокапсуляции - посредством химического связывания компонентов.

Установлена высокая гидролитическая устойчивость образцов МКФ матрицы к выщелачиванию урана и лантана (табл. 2) как основной критерий практической применимости матрицы для хранения и/или захоронения РАО. Дифференциальная скорость выщелачивания урана и лантана из образцов МКФ матрицы на 28-е сутки его контакта с водой составила $2,5 \cdot 10^{-7}$ и $1,1 \cdot 10^{-6}$ г/($см^2$·сутки), соответственно.

Таким образом установлено, что магний-калий-фосфатная матрица обладает высокой гидролитической устойчивостью, что позволяет рассматривать матрицу как новый перспективный материал для кондиционирования актинидсодержащих отходов.

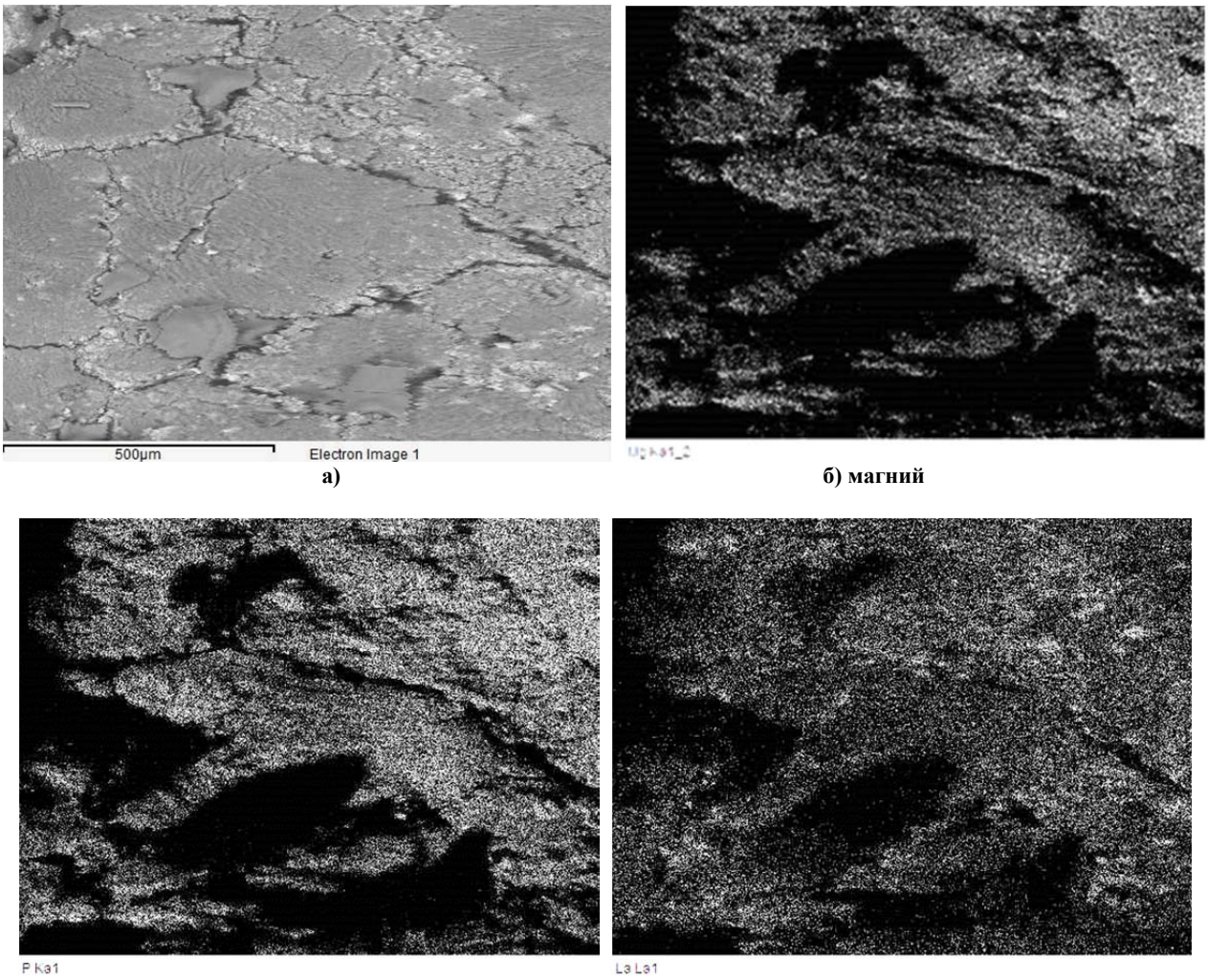
Таблица 1. Элементный состав частиц МКФ матрицы с иммобилизованным раствором $La(NO_3)_3$ по данным РСМА

Содержание элементов в точках РСМА частиц МКФ матрицы, ат. %						Расчетная химическая формула частиц МКФ матрицы
Mg	K	P	O	La	N	
4.6	5.2	7.7	79.5	2.8	-	$Mg_{0.60}K_{0.68}La_{0.36}PO_4 \cdot 6.3H_2O$ K-струвит
-	18.4	-	58.5	-	23.1	KNO_3

.

Таблица 2. Гидролитическая устойчивость образцов МКФ матрицы согласно ГОСТ Р 52126-2003

Выщелачиваемый элемент	Наполнение компаундов по солям, мас %	Содержание катионов в образцах матрицы, мас%	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/($см^2$·сутки)	Интегральная скорость выщелачивания, г/($см^2$·сутки)	Степень выщелачивания, мас%
La	15,6	6,7	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,05
U	14,5	8,6	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	0,004



а) б) магний

в) фосфор г) лантан

Рис. 1. СЭМ-изображение образца МКФ матрицы с иммобилизованным нитратом лантана в обратно-отраженных электронах (а) и элементные карты компонентов матрицы (б-г)

Определение содержания элементов в растворах методами АЭС-ИСП и МС-ИСП проведено в Лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН (Громяк И. Н., Торопченова Е.С.).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10539).

Список литературы

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности, НП-019-15, Ростехнадзор, 2015 (с изменениями №3 (81) – 2016).
2. Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyunchev O.M. et al. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices // J. Nuclear Materials. – 2009. – Vol. 385. – Issue 1. – P. 189-192.
3. Куликова С.А., Винокуров С.Е. Низкотемпературная магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации радиоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. - Т. XXX. - №6 (175). - С.109-110.
4. Куликова С.А., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Изучение состава и свойств магний-калий-фосфатной матрицы для иммобилизации актинидсодержащих радиоактивных отходов // Сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 3х томах. –2016. – С. 399-401.
5. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Громяк И.Н. Химическая и механическая устойчивость магний-калий-фосфатных компаундов для кондиционирования среднеактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. - Т. XXX. - №6 (175). - С.106-108.
6. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России, 2003.