Механизм преобразования гидрофосфатов (Na, Ce) и (Na, Sr) в реакциях метасоматического замещения по схеме «мокрого процесса» иммобилизации радионуклидов

В. А. Суворова, Г. М. Ахмеджанова
Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

lera@iem.ac.ru

Приведены результаты исследования взаимодействия в системе: фосфат-содержащая минеральная композиция – нитрат Sr или Ce–фосфат Sr или Ce. Методами элементного, рентгеноструктурного и атомно-адсорбционного анализов исследованы условия, при которых практически весь фосфат натрия, входящий в исходную минеральную композицию, можно замещать нерастворимыми фосфатами соответствующих радионуклидов (Sr или Ce). Таким способом полученные фосфаты являются теми фазами в синтезированных минеральных матрицах, которые удерживают радионуклиды.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, минеральные матрицы, скорости процессов, иммобилизация радионуклидов Sr и Ce

Ссылка: Суворова, В. А., Г. М. Ахмеджанова (2012), Механизм преобразования гидрофосфатов (Na, Ce) и (Na, Sr) в реакциях метасоматического замещения по схеме «мокрого процесса» иммобилизации радионуклидов, *Вестник ОНЗ РАН, 4,* NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Для синтеза керамик на основе титанатов, цирконатов и фосфатов с целью иммобилизации радионуклидов редкоземельных элементов и актиноидов используются методики горячего прессования и пиросинтеза [*Ringwood et al., 1988, Мартынов и др., 1993*]. В работе [*Суворова и др., 2009*] описывается метод синтеза матричных материалов, основанный на метасоматических реакциях замещения по схеме «мокрого процесса» [*Котельников и др., 2005*]. Метод позволяет проводить процесс сорбции радионуклидов на фосфат-содержащих минеральных композициях при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Синтез фосфатов стронция и церия проводили с использованием следующих реакций:

$$2Na_3PO_{4(s)} + 3Sr(NO_3)_{2(aq)} = Sr_3(PO_4)_{2(s)}\downarrow + 6NaNO_{3(aq)} \quad (1)$$

$$Na_3PO_{4(s)} + Ce(NO_3)_{3(aq)} = CePO_{4(s)}\downarrow + 3NaNO_{3(aq)} \quad (2)$$

Суть реакций состоит в замене кристаллической фазы фосфата натрия малорастворимым фосфатом стронция (церия) и выносом растворимого соединения (нитрата натрия) в водный раствор. В работе исследованы процессы взаимодействия фосфат-содержащих минеральных композиций с нитратами Sr или Ce, а также чистого фосфата Na с теми же нитратами.

Поведение Sr и Ce при взаимодействии с прокалённым Na_3PO_4

Исходные материалы. Безводный ортофосфат натрия получали сушкой и прокаливанием при 1100°C реактива $Na_3PO_4 \times 12H_2O$, при этом происходило спекание отдельных кристаллитов в поликристаллические агрегаты. В колонках с фракцией исходной смеси 0.40÷0.63 мм скорость просачивания раствора обеспечивала протекание обменных реакций в фосфатах, поэтому эта фракция была выбрана для проведения реакций метасоматического замещения.

Для проведения реакций замещения в исходной серии опытов растворы нитратов стронция фильтровались через колонки, заполненные модельным гранитом и зернами кристаллического ортофосфата натрия (25 мас.% от веса смеси). Для получения модельного гранита применяли смеси зерен альбита (90 мас.%) или микроклина (85 мас.%) и кварца (10 ÷ 15 мас.%).

В предварительных опытах через колонки со смесями прилито в течение 5 суток порциями 6.86 мл 1М раствора $Sr(NO_3)_2$. После первой порции (1.5 мл раствора) замещение резко тормозилось т.к. пробка из образовавшегося студенистого гидрофосфата стронция – $SrH(PO_4)$ - не пропускала следующую порцию раствора. В каждой порции протекшего

фильтрата определяли содержание Sr. В фильтрате из колонки с Mic стронция нет, он весь перешёл в $Sr_3(PO_4)_2$ и $NaSrPO_4$, осевших в колонке. В колонке с Ab осталось незначительное количество Sr.

Для сравнения в статических условиях (без протока новых порций раствора) были проведены опыты по взаимодействию фосфата натрия с дистиллированной водой, с 1M раствором $Sr(NO_3)_2$ и со смесью Mic+Qz + Na_3PO_4 + 1M $Sr(NO_3)_2$. Содержание Sr и Na определяли, отбирая аликвоты из растворов. Результаты этих опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение содержания Sr и Na в ходе обменных реакций с фосфатом Na_3PO_4

Состав	Длительность контакта	[Na], мг/мл	[Sr], мг/мл
Mic+Qz + Na_3PO_4 + $Sr(NO_3)_2$	5 сут, колонка № 4	1.06	0.0
Ab+Qz + Na_3PO_4 + $Sr(NO_3)_2$	5 сут, колонка № 2	145.0	0.012
Na_3PO_4 + 6.86 мл H_2O	2 часа, статика	315.0	-
Na_3PO_4 + 6.86 мл $Sr(NO_3)_2$	2 часа, статика	21.6	51.0
Mic+Qz + Na_3PO_4 + $Sr(NO_3)_2$	2 часа, статика	46.0	23.0

В составе твердой фазы, оставшейся в реакционной ёмкости, кроме Mic+Qz, присутствуют $Sr_3(PO_4)_2$ и $NaSrPO_4$. Опыты по взаимодействию фосфата натрия смешанного с Mic+Qz или Ab+Qz в статических условиях были проведены также с 1M раствором $Ce(NO_3)_3$. В составе твердых фаз в обоих опытах, кроме Mic+Qz или Ab+Qz, присутствуют $CePO_4$ и $Na_3Ce(PO_4)_2$.

Исследована кинетика взаимодействия в колонке раствора $Ce(NO_3)_3$ различной концентрации с различными модельными гранитовыми смесями, наиболее подробно - кинетика протекания 0.1M раствора $Ce(NO_3)_3$ через колонку, заполненную гранитно-фосфатной смесью. Содержание Ce определяли в порциях протекшего фильтрата. Соль, просочившаяся в фильтрат, - рабдофанит $CePO_4 \times nH_2O$, где n = 0,5-1,5. Результаты этого опыта представлены на рис. 1.

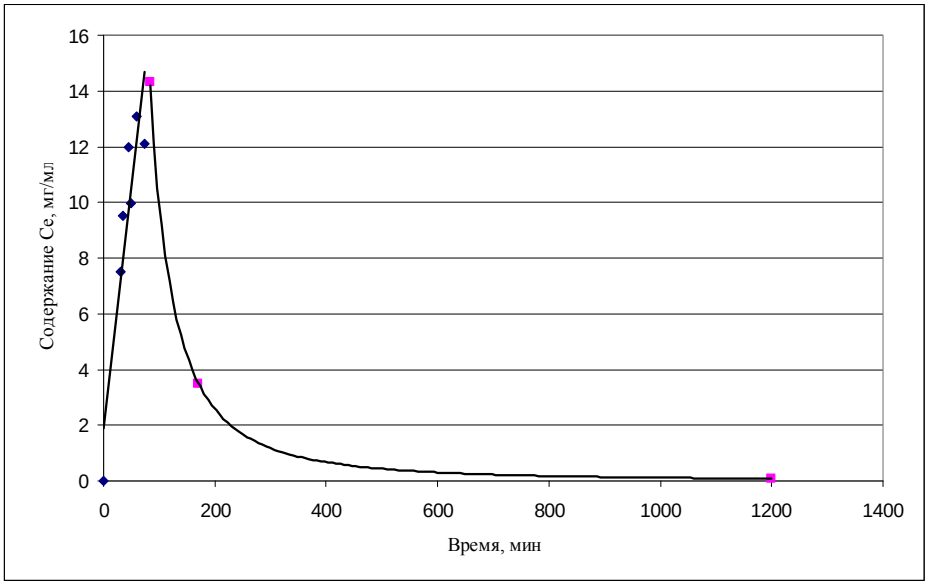

Рис. 1. Кинетика изменения содержания Ce в продукте реакции гранитно-фосфатной смеси с 0.1M раствором $Ce(NO_3)_3$.

Как следует из рис. 1 по мере поступления раствора растёт содержание Ce так как раствор расходуется на увлажнение фосфата Na, что приводит к его гидролизу. Появление NaOH приводит к образованию гидроокиси Ce – $Ce(OH)_3$. Постепенно гидролиз подавляется добавками раствора $Ce(NO_3)_3$, приводящими к росту концентрации Ce. В конце концов, накопление плохо растворимой гидроокиси приводит к закупорке колонки и уменьшению выхода фильтрата. Через 2 часа в сливе наблюдалось выпадение соли $CePO_4$ - продукта взаимодействия поступившего раствора $Ce(NO_3)_3$ с новообразованным гидрофосфатом Na. Началось уменьшение концентрации Ce. Фильтрат шел очень медленно. Механизм этого взаимодействия можно описать следующей схемой:

$$Na_3PO_4 + H_20 = Na_2HPO_4 + NaOH \quad (3)$$
$$Ce(NO_3)_3 + 3\ NaOH = Ce(OH)_3 + 3\ NaNO_3 \quad (4)$$
$$Na_2HPO_4 + Ce(NO_3)_3 = \underline{CePO_4}\downarrow + 2\ NaNO_3 + HNO_3, \quad (5)$$
$$Na_2HPO_4 + HNO_3 = NaNO_3 + NaH_2PO_4 \quad (6)$$

Этот механизм подтверждается и другими колоночными опытами с нитратами Sr и Ce**.** Результаты этих опытов представлены в таблице 2 и на рисунке 2.

A) **Таблица 2.** Изменение содержания Sr и Na в ходе опыта с 1M раствором $Sr(NO_3)_2$

Длительность взаимодействия, мин	37	42	47	67	80	122
Содержание Sr, мг/мл	32	27.3	25.5	30	34	8.5
Содержание Na, мг/мл	3	-	-	-	-	22.5

B)

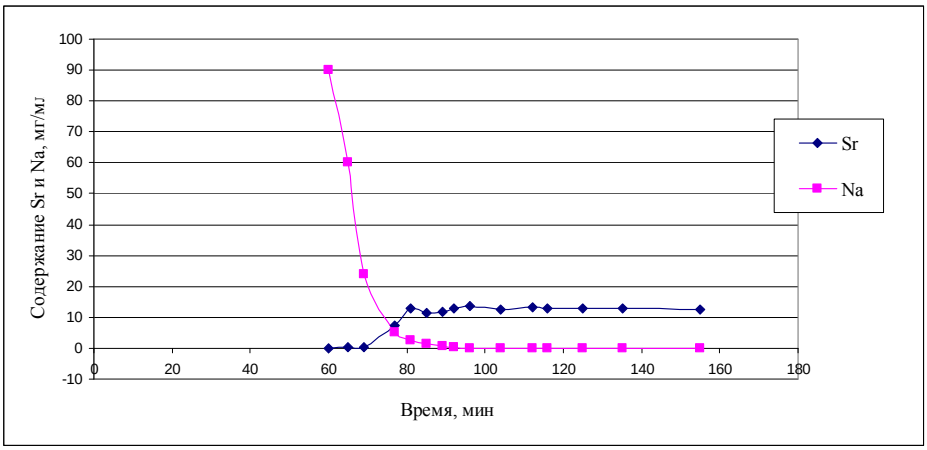

Рис. 2. Кинетика изменения содержания Sr и Na в продукте реакции фосфат-содержащей композиции с 0.2M раствором $Sr(NO_3)_2$

C) Аналогичные опыты с 1M раствором $Ce(NO_3)_3$ тоже показывают небольшое количество натрия в фильтрате (17 мг/мл) - раствор нитрата расходуется на гидролиз фосфата Na.

Итак, во всех колоночных опытах наблюдается схожий характер взаимодействия – образование соединения, препятствующего протеканию расчетного количества раствора нитратов, что приводит к преждевременному прекращению взаимодействия реагентов. Чтобы определить оптимальные параметры «мокрого процесса» иммобилизации радионуклидов, была проведена серия опытов по взаимодействию нитратов этих нуклидов с чистым реактивом $Na_3PO_4x12H_2O$.

Поведение Ce и Sr при взаимодействии с гидратом $Na_3PO_4\times12\ H_2O$

1. Статические условия

Ce: В каждую из 6 ёмкостей помещено по 250 мг $Na_3PO_4x12H_2O$ и прилито по 6,6 мл 0.2M раствора $Ce(NO_3)_3$. По истечению выбранного времени определяли содержание Ce в растворе из очередной ёмкости. Оно практически не менялось, как это представлено в таблице 3.

Таблица 3. Изменение содержания Ce в продуктах реакции с 0.2M раствором $Ce(NO_3)_3$.

Длительность взаимодействия, минут	50	130	220	1200	2460	3880
[Ce], мг/мл	20.3	20.5	21.5	22.7	18.9	18.2

Sr: Аналогичная методика была использована в опытах с 0.2M раствором $Sr(NO_3)_2$. Результаты представлены на рисунке 3.

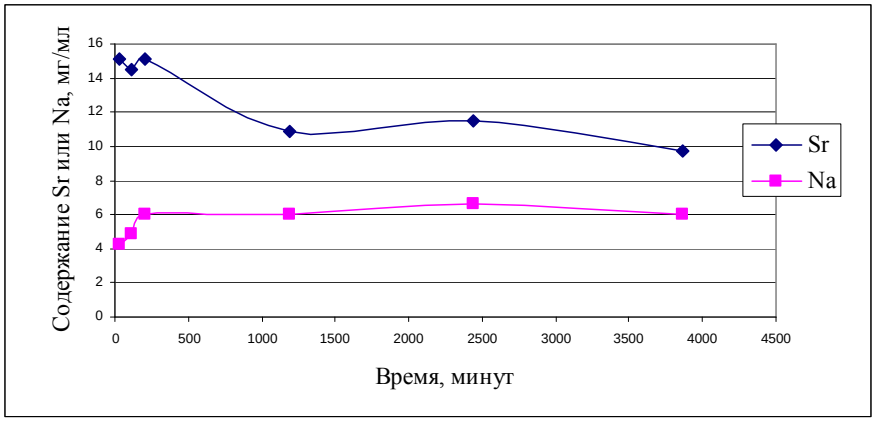

Рис. 3. Зависимость от длительности взаимодействия с 0.2М раствором $Sr(NO_3)_2$ содержания Sr и Na в продукте реакции с Na_3PO_4 x $12H_2O$.

Как видно из рисунка 3, Na_3PO_4 гидролизовался с образованием растворимых форм, определивших повышение концентрации натрия в течение первых 20 часов. За этот короткий период содержание стронция в растворе только обозначилась, а затем стало падать т.к. проходила реакция замещения $Sr(NO_3)_2$ на оседающий $Sr_3(PO_4)_2$. Концентрации обоих элементов, как и церия (см. табл. 3), остаются после примерно 20 часов постоянными, несмотря на длительную выдержку.

2. Кинетические условия

Ce: Через колонку, в которую помещен 1 г Na_3PO_4 x $12H_2O$, прилито порциями 18 мл 0.2М раствора $Ce(NO_3)_3$. Результаты этого опыта представлены в таблице 4.

Таблица 4. Изменение содержания Ce в продукте реакции Na_3PO_4 x$12H_2O$ с 0.2М раствором $Ce(NO_3)_3$.

Длительность взаимодействия, мин	15	960	970	1200	1220	1305
[Ce], мг/мл	0.034	0.44	0.466	0.51	-	0.91

Sr: Аналогичная методика использована в опыте с 0.2М раствором $Sr(NO_3)_2$. Результаты представлены на рис. 4.

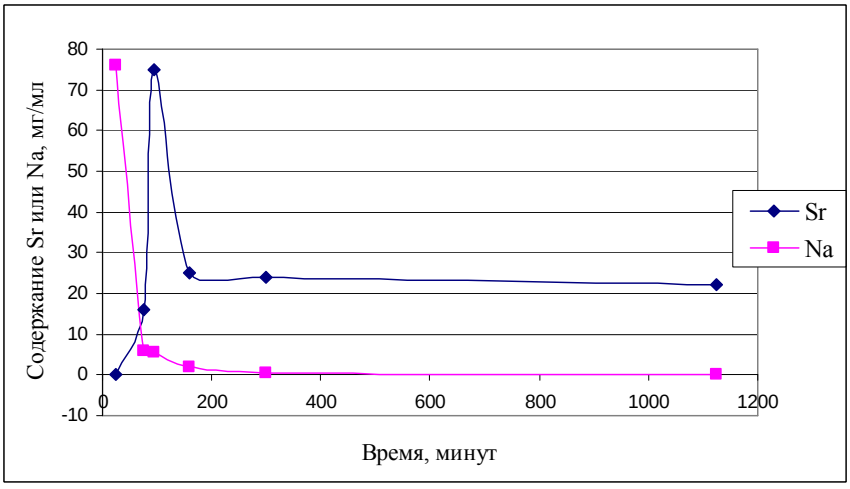

Рис. 4. Кинетика изменения содержания Sr и Na в продукте реакции Na_3PO_4 x$12H_2O$ с 0.2М раствором $Sr(NO_3)_2$

В этих опытах – с участием мало концентрированных растворов, как и во всех колоночных опытах, можно наблюдать первоначальный резкий рост концентрации церия и стронция, хотя у церия он наступает позже. Затем концентрации обоих элементов падают т.к. проходит реакция замещения $Sr(NO_3)_2$ на оседающий $Sr_3(PO_4)_{2(s)}$ по реакции (1) или $Ce(NO_3)_3$ на оседающий $CePO_{4(s)}$ по реакции (2). Резко упав, они остаются постоянными, несмотря на

длительную выдержку, т.е. дальнейшего взаимодействия не происходит вследствие образования гелеобразных гидрофосфатов, препятствующих контакту реактивов. Судя по количеству натрия в фильтрате, его замещение происходит активно, и он расходуется до конца.

Литература

Ringwood, A. E., S. E. Kesson, K. D. Reeve, D. M. Levins, E. J. Ramm (1988). SYNROC, *Radioactive waste forms for the future.* Eds.: W.Lutze and R.C.Ewing, Elsevier Sci. Publ., Ch. 4. 324 p.

Мартынов, К. В., К. И. Гущин, Г. М. Ахмеджанова, О. А. Волегова (1993). Синтез и изучение свойств керамических матриц на основе минералов группы сложных оксидов, содержащих элементы-имитаторы РАО, *4-ая Ежегод. науч.-техн. конф. Ядер. о-ва "Ядерная энергия и безопасность человека NE-93"*, Реф. конф. Нижний Новгород, Ч. 2. С. 968-969.

Суворова, В. А., А. М. Ковальский, А. Р. Котельников (2009). Синтез фосфат-содержащих матриц методом метасоматических реакций замещения, *Геохимия*, № 11, С.1216-1222.

Котельников, А. Р., А. М. Ковальский, В. И. Тихомирова, В. А. Суворова, Г. М. Ахмеджанова (2005). Минеральные матрицы для иммобилизации элементов радиоактивных отходов (новые возможности «мокрого» процесса), *Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии,* Сыктывкар, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, С. 468-470.