

## Оптимизация метода синтеза кристаллических матриц для иммобилизации радионуклидов

В. А. Суворова, А. М. Ковальский, А. Р. Котельников  
Институт экспериментальной минералогии РАН

[lera@iem.ac.ru](mailto:lera@iem.ac.ru)

В работе представлен метод синтеза минеральных матричных материалов для иммобилизации радионуклидов щелочноземельных и редкоземельных элементов, основанный на реакциях метасоматического замещения по схеме «мокрого процесса», рассмотрены способы его оптимизации. Метод позволяет проводить иммобилизацию радионуклидов в фосфат-содержащих минеральных композициях при комнатной температуре и атмосферном давлении в мокрых условиях. В работе приведены результаты синтеза минеральных матриц, содержащих как двойные (Sr, Na)- и (Ce, Na)- фосфаты так и простые фосфаты стронция и церия.

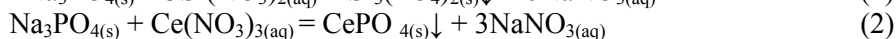
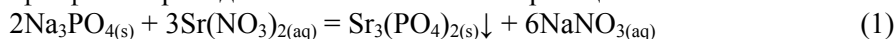
Показано, что дефицит растворов Sr- и Ce- нитратов способствует формированию минеральных фаз, близких по составу природным минералам ольгиту  $\text{NaSrPO}_4$  и витуситу  $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ . Простые ортофосфаты Sr и Ce синтезированы с применением избыточных количеств растворов нитратов. Для последующей оптимизации процесса синтеза минеральной матрицы – снижения температуры синтеза и увеличения плотности матрицы, применена пропитка композиции силикатом Na в виде жидкого стекла. В результате экспериментов синтезированы полиминеральные керамики, сложенные полевыми шпатами, кварцем, фосфатами стронция и церия и небольшим количеством Sr-содержащего стекла.

*Ключевые слова:* иммобилизация радионуклидов, кристаллические матричные материалы, синтез матриц.

**Ссылка:** Суворова, В. А., А. М. Ковальский, А. Р. Котельников (2012), Оптимизация метода синтеза керамических матриц для иммобилизации радионуклидов, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

Концепция фазового и химического соответствия в системе матрица – раствор – вмещающая порода [Котельников и др., 1994] позволила оптимизировать матричные материалы для иммобилизации радионуклидов, содержащихся в отходах ядерного топливного цикла и предложить в качестве устойчивых матриц твердые растворы породообразующих и аксессуарных минералов. Наши эксперименты по исследованию скоростей выщелачивания элементов из природных минералов [Котельников и др., 1999] показали, что для фиксации радионуклидов редких земель и трансуранов можно рекомендовать применение керамических матриц на основе аксессуарных минералов групп фосфатов, титанатов, цирконатов. Для синтеза керамических минералоподобных матриц используются методики горячего прессования и пиросинтеза [Ringwood et al., 1988; Мартынов и др., 1993]. Однако в процессе синтеза таких керамик остается нерешенной проблема распыления исходной шихты на стадии смешивания с компонентами отходов. Для ее решения нами была применена схема «мокрого процесса» [Котельников и др., 2005; Суворова и др., 2006; Суворова и др., 2012].

Синтез фосфатов проводился с использованием реакций метасоматического замещения:



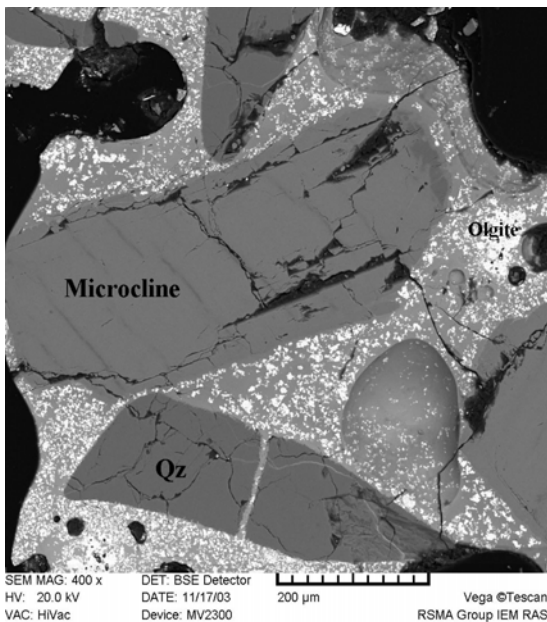
Суть этих реакций состоит в замене кристаллической фазы фосфата натрия малорастворимым фосфатом стронция (церия) с выносом растворимого соединения (нитрата натрия) в водный раствор. Для проведения реакций замещения растворы нитратов стронция (церия) фильтровались через колонки из кварцевого стекла, заполненные модельным или природным гранитом и зёрнами кристаллического ортофосфата натрия. При моделировании гранитного состава в качестве стартовых использовались смеси зёрен природных полевых шпатов (микроклин, альбит) и кварца (в ряде опытов использовался кварцевый песок).

После проведения метасоматического замещения в колонке, фильтрат анализировался на содержание стронция (церия) и натрия. Извлеченные из колонок матрицы прокаливались при

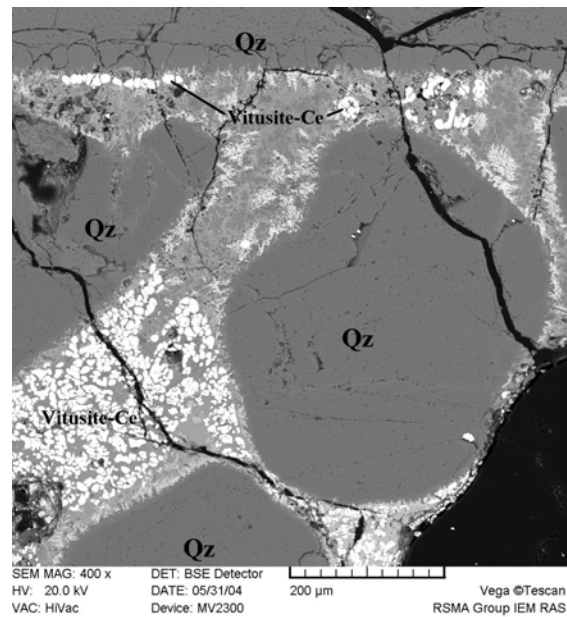
температурах 1100–1250°C в течение 2 часов. При этом происходила полная дегидратация водных фосфатов и спекание продуктов синтеза в твердые керамики. Продукты экспериментов исследованы методом рентгеновской дифракции, для определения химического состава синтезированных твердых фаз применялся метод рентгеноспектрального микроанализа.

В первых сериях экспериментов через колонки удавалось пропустить лишь около 50% водных растворов  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . Далее происходило закупоривание колонок, полностью препятствующее протеканию раствора. После высушивания при 400°C и отжига при 1100°C в продуктах опытов диагностированы двойные ортофосфаты Na и Sr или Na и Ce.

Таким образом, дефицит растворов нитрата Sr и Ce приводил к образованию в колонке минералов, близких по составу природным минералам ольгиту  $\text{NaSrPO}_4$  (рис. 1) или витуситу  $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$  (рис. 2).



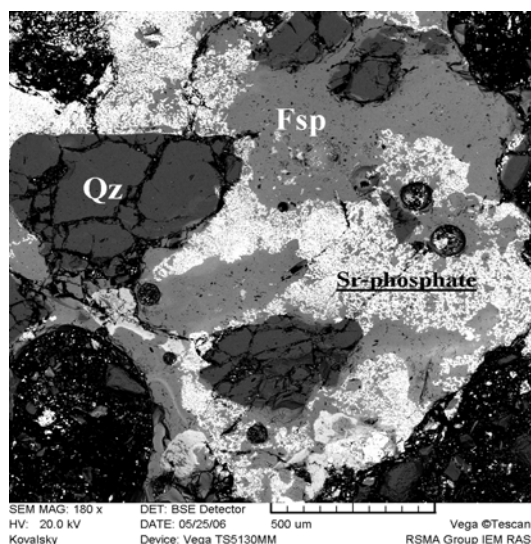
**Рис. 1.** Полиминеральная матрица на основе модельного гранита для иммобилизации стронция в Sr-фосфат. На фото мелкие светлые зерна – фосфат Sr ольгит ( $\text{NaSrPO}_4$ ).



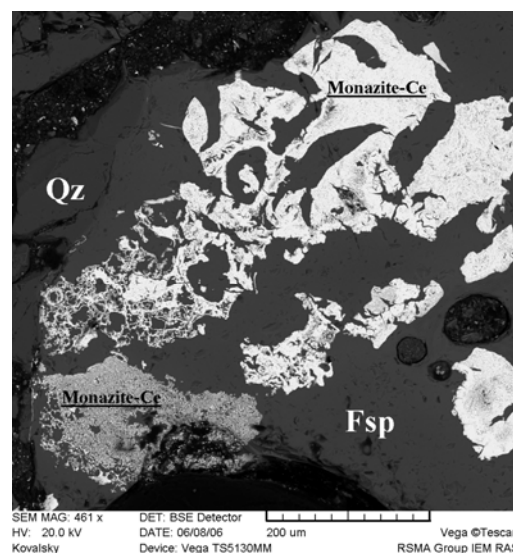
**Рис. 2.** Полиминеральная матрица на основе кварцевого песка для иммобилизации церия в Ce-фосфат. Светлые зерна на фото – фосфат Ce витусит ( $\text{Na}_3\text{Ce}[\text{PO}_4]_2$ ).

При избыточном количестве растворов нитратов в экспериментах происходил синтез простых ортофосфатов стронция и церия. Для снижения температуры спекания матриц и повышения их плотности при спекании, вместо отдельных зерен полевых шпатов и кварца, в качестве исходного был использован лейкогранит месторождения Спокойнинское (Восточное Забайкалье). При проведении экспериментов использована методика, описанная выше и подобранный ранее оптимальный режим. Принудительное разрежение на выходе из колонки повышало скорость протекания раствора через смеси лейкогранита с фосфатом Na.

В результате этой серии экспериментов получены полиминеральные керамические композиции, состоящие из полевого шпата, кварца и фосфатов стронция (рис. 3) или церия (рис. 4). Фосфат стронция близок по составу стронциевому ортофосфату  $\alpha$ -  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ , а фосфат церия - монациту-Ce ( $\text{CePO}_4$ ).



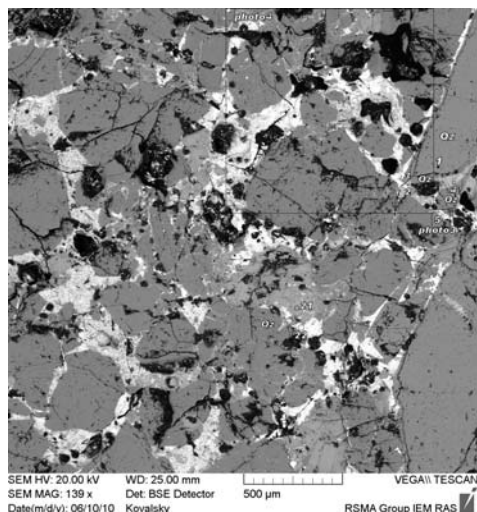
**Рис. 3.** Минеральная матрица для иммобилизации стронция на основе гранита из месторождения Спокойнинское, содержащая  $\alpha$ -фосфат стронция,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ .



**Рис. 4** Минеральная матрица для иммобилизации церия на основе гранита из месторождения Спокойнинское, содержащая монацит-Ce,  $\text{CePO}_4$ .

Отработанные условия синтеза минеральных матричных материалов позволяют получать плотные керамики с минимальной поверхностью для выщелачивания компонентов. Повышение плотности кристаллической минеральной композиции для дополнительного снижения скоростей выщелачивания компонентов матрицы достигается: 1) отжигом полученной композиции при атмосферном давлении и температуре в интервале 900–1250°C (в зависимости от минерального состава гранитной основы матрицы) или 2) горячим прессованием при осевом давлении 700 кг/см<sup>2</sup> и температуре в интервале 815–900°C (в зависимости от минерального состава гранитной основы).

Для оптимизации процесса синтеза керамики (уменьшения температуры спекания и увеличения плотности матрицы) применен метод синтеза матричного материала с добавлением в состав индустриального жидкого стекла. Силикат Na в форме жидкого стекла с силикатным модулем равным 2 добавлялся в колонку после метасоматической реакции замещения. Принудительное разрежение на выходе из колонки повышало скорость протекания жидкого стекла через смеси лейкогранита с фосфатом Na. Дальнейшее высушивание керамической композиции без выгрузки из колонки выполнялось при 110°C в течение 24 часов. Цилиндрические фрагменты колонки получены в результате горячего прессования при 850°C и осевом давлении 680 кг/см<sup>2</sup>. Продукты экспериментов по синтезу Sr-содержащей композиции с применением описанной методики состоят из полевого шпата, кварца, фосфата стронция (белые фазы на рис. 5) и Sr-содержащего стекла (мелкие светло-серые фазы на рис. 5).



**Рис. 5.** Матрица для иммобилизации Sr в минеральной композиции с добавлением жидкого стекла (силиката Na).

В случае использования в экспериментах мелкозернистого природного гранита эвтектическое подплавление на границах зерен достигается при минимальной температуре. Такая природная минеральная композиция может быть рекомендована к применению в качестве алюмосиликатной основы минеральной матрицы для иммобилизации компонентов жидких РАО групп щелочноземельных и редкоземельных элементов в кристаллическом фосфате.

#### Литература

Котельников, А. Р., Г. М. Ахмеджанова, В. А. Суворова (1999). Минералы и их твердые растворы - матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов, *Геохимия*, № 2, сс.192–200.

Котельников, А. Р., В. Н. Зырянов, М. Б. Эпельбаум (1994). Концепция фазового и химического соответствия при размещении высокоактивных отходов в породах земной коры, *В кн.: Геохимические проблемы захоронения радиоактивных отходов*, Миасс, сс. 83–103.

Котельников, А. Р., А. М. Ковальский, В. И. Тихомирова и др. (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, сс. 468–470.

Мартынов, К. В., К. И. Гуцин, Г. М. Ахмеджанова и др. (1993). Синтез и изучение свойств керамических матриц на основе минералов группы сложных оксидов, содержащих элементы-имитаторы РАО, *Рефераты 4-ой ежегод. науч.-техн. конф. Ядерного общества «Ядерная энергия и безопасность человека NE-93»*, Нижний Новгород, ч. 2, сс. 968–969.

Суворова, В. А., А. М. Ковальский, А. Р. Котельников и др. (2012). «Способ иммобилизации радионуклидов щелочноземельных и редкоземельных элементов в минеральной матрице», *Патент на изобретение №2444800, Заявка № 2010151828*, Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений РФ 10 марта 2012 г.

Суворова, В. А., В. И. Тихомирова, А. М. Ковальский и др. (2006). Синтез матричных материалов для иммобилизации радионуклидов по методу «мокрого процесса», *Тезисы докладов ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ЕСЭМПГ-2006*, Москва, ГЕОХИ РАН, с. 70.

Ringwood, A. E., S. E. Kesson, K. D. Reeve et al. (1988). SYNROC, Radioactive waste forms for the future, *Ed. by W. Lutze and R. C. Ewing*, Elsevier, New York, pp. 233–334.