

PACS: 81.05.Mh; 81.20.Ka

HIGH LEVEL WASTES IMMOBILIZATION IN CERAMIC AND HYDRATED PHOSPHATE MATRIX

V.A. Shkuropatenko

National Science Center "Kharkov Institute of physics and technology"

1, Academicheskaya Str., 61108, Kharkov, Ukraine

E-mail: shkuropatenko@kipt.kharkov.ua

Received February 1, 2016

The results of experimental research for obtaining of phosphate matrix materials: fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, sodium zirconium phosphate $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and potassium magnesium phosphate $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were presented. The evolution of phase composition in their synthesis was investigated. The optimal parameters for obtaining monophasic phosphate matrix materials were found. Possibility of obtaining powders of calcium $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ and strontium-containing $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ fluorapatites by both solid phase reaction method with subsequent heat treatment and chemical co-precipitation method from solutions of the initial components was investigated. Nanosized zirconium orthophosphate powders $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ were synthesized by the sol-gel method. Hydrated phosphatic matrices $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by a chemical reaction between MgO and KH_2PO_4 in water at a room temperature were obtained. The requirements for high-level waste matrix were presented. The suitability of the use of synthetic phosphate materials as a matrix for the immobilization of high level nuclear wastes was determined.

KEY WORDS: phosphate ceramic, high level wastes, immobilization, synthesis, matrix, phase composition

ІММОБІЛІЗАЦІЯ ВИСОКОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ У КЕРАМІЧНІ ТА ГІДРАТОВАНІ ФОСФАТНІ МАТРИЦІ

В.А. Шкуропатенко

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

вул. Академічна 1, м. Харків 61108, Україна

Приведені результати експериментальних досліджень по отриманню фосфатних матричних матеріалів: фторапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, натрій цирконієвого фосфату $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ та калій магнієвого фосфату $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Досліджено еволюцію фазового складу при їх синтезі та визначені оптимальні параметри отримання монофазних фосфатних матричних матеріалів. Досліджена можливість отримання порошоків кальцієвого $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ та стронцій-вміщуючого фторапатиту $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ двома способами: методом твердофазних реакцій з подальшою термообробкою і методом хімічного осадження розчинів вихідних компонентів. Золь-гель методом синтезовані нанорозмірні порошки ортофосфата цирконію $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Гідратовані фосфатні матриці $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отримані хімічною реакцією між MgO і KH_2PO_4 у воді при кімнатній температурі. Наведено вимоги, що пред'являються до матриць високоактивних відходів. Визначена придатність використання синтезованих фосфатних матеріалів у якості матриць для іммобілізації високоактивних відходів ядерної енергетики.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: фосфатна кераміка, високоактивні відходи, іммобілізація, синтез, матриці, фазовий склад

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В КЕРАМИЧЕСКИЕ И ГИДРАТИРОВАННЫЕ ФОСФАТНЫЕ МАТРИЦЫ

В.А. Шкуропатенко

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

ул. Академическая 1, г. Харьков 61108, Украина

Приведены результаты экспериментальных исследований по получению фосфатных матричных материалов: фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, натрий циркониевого фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и калий магниевого фосфата $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Исследована эволюция фазового состава при их синтезе и определены оптимальные параметры получения монофазных фосфатных матричных материалов. Исследована возможность получения порошков кальциевого $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и стронцийсодержащего фторапатита $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ двумя способами: методом твердофазных реакций с последующей термообработкой и методом химического осаждения растворов исходных компонентов. Золь-гель методом синтезированы наноразмерные порошки ортофосфата циркония $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Гидратированные фосфатные матрицы $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получены химической реакцией между MgO и KH_2PO_4 в воде при комнатной температуре. Приведены требования, предъявляемые к матрицам высокоактивных отходов. Определена пригодность использования синтезированных фосфатных материалов в качестве матриц для иммобилизации высокоактивных отходов ядерной энергетики.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: фосфатная керамика, высокоактивные отходы, иммобилизация, синтез, матрицы, фазовый состав

Одной из главных проблем локализации высокоактивных отходов (ВАО) является выбор коррозионно- и радиационно-стойких матриц, которые при длительном хранении или захоронении не будут изменять свои изоляционные свойства. В настоящее время в качестве матриц для изоляции ВАО от переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) используют алюмофосфатные или боросиликатные стекла. Выбор стекол в качестве материала матриц обусловлен их возможностью включать значительные количества оксидов – компонентов ВАО и удерживать в своем составе почти все элементы таблицы Менделеева. Также очевидным преимуществом стеклянных форм является достаточная легкость их изготовления, технология процесса стеклования хорошо известна и отработана. Однако существенным недостатком остеклованных ВАО является

их термодинамическая неустойчивость. С течением времени происходит кристаллизация стекол вследствие термических воздействий, обусловленных радиоактивным распадом радионуклидов ВАО. Это, в свою очередь, приводит к образованию трещин, что существенно снижает коррозионную стойкость материалов, и может привести к разрушению формы отходов и выходу радионуклидов в долгосрочной перспективе [1]. При этом необходимо учитывать, что активность радионуклидов ядерных отходов сохраняется в течение очень длительных промежутков времени, например период полураспада ^{239}Pu составляет ~ 24200 лет. Поэтому ведется поиск матриц с более приемлемыми эксплуатационными характеристиками. Было установлено, что кристаллические керамические матрицы подходят значительно лучше для долговременной изоляции ВАО по сравнению со стеклянными формами. При правильном подборе матричной композиции керамические матрицы обладают повышенной прочностью удержания радионуклидов по сравнению с метастабильным стеклом.

К материалам матриц для изоляции ВАО предъявляются достаточно жесткие требования. Основные требования, которым должны удовлетворять матричные материалы для изоляции радионуклидов, можно сформулировать следующим образом:

- высокая изоморфная емкость к радионуклидам;
- отсутствие фазовых превращений;
- радиационная стойкость;
- химическая стойкость;
- стабильные механические свойства;
- термостойкость;
- высокие теплофизические свойства;
- наличие природных аналогов, содержащих в своем составе радиоактивные элементы и сохраняющих свою кристаллическую структуру на протяжении геологических эпох;
- возможность эффективного получения материалов матриц в промышленных условиях;
- производиться из исходного сырья, сравнительно низкой стоимости [2].

В настоящее время известно несколько десятков матричных материалов. Особое внимание уделяется разработке минералоподобных керамических матриц, таких как циркон, перовскит, пироксид, цирконолит, монацит и др. Минералы, в кристаллических решетках которых находятся радионуклиды, в природных условиях находятся в равновесии с окружающей средой. Использование минеральных матриц такого типа является наиболее надежным методом иммобилизации ВАО при их длительном хранении. Однако, при всем многообразии известных матриц, окончательный выбор в пользу какого-либо их типа еще не сделан.

Интерес к фосфатным матрицам вызван, прежде всего, тем, что образующиеся при переработке ОЯТ высокоактивные отходы могут содержать достаточно большое количество фосфатов - до 15 вес.% P_2O_5 . Высокая концентрация фосфатов является следствием использования «мокрой» технологии переработки отработанного ядерного топлива, основанного на экстракции урана и плутония трибутилфосфатом (пурекс-процесс) [3]. Поэтому при формировании фосфатных матриц с заданным составом могут использоваться атомы фосфора, присутствующие в ВАО (принцип «отходы в отходы»).

Низкая температура рекристаллизации, устойчивость к радиационному воздействию и низкая растворимость в воде даже при высоком содержании радионуклидов выгодно отличает фосфаты от всех известных до сих пор кристаллических матриц [4]. Одним из известных примеров, демонстрирующим радиационную стойкость фосфатного минерала апатита в природе, является месторождение урана в Окло, Габон, Африка. Цепная реакция расщепления урана в этом месте прошла приблизительно два миллиарда лет назад. Кристаллы апатита с этого месторождения характеризуются аномальным обогащением ^{235}U и продуктами деления и при этом сохраняют свою структуру [5].

Целью настоящей работы является исследование эволюции фазового состава при синтезе фосфатных матричных материалов: фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, натрий циркониевого фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) и калий магниевого фосфата $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (КМФ). Особое внимание уделено определению оптимальных параметров получения монофазных материалов матриц, что существенным образом влияет на их физико-химические характеристики.

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЕВОГО ФТОРАПАТИТА И ФТОРАПАТИТА СО СТРОНЦИЕМ

Фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ является самым распространенным минералом группы апатита. Он характеризуется высокой радиационной стойкостью. Повреждения, вызванные излучением во фторапатите, являются термически не стабильными и при температуре выше 60°C его структура восстанавливается до исходного состояния [6]. Кроме того, отличительной чертой фторапатита является то, что в его структуре возможны замещения различными элементами. В частности, атомы кальция могут быть замещены некоторыми металлами, в том числе цезием и стронцием, которые представляют собой основную опасность в течение первых десятилетий хранения или захоронения отработанного ядерного топлива и продуктов его переработки.

Синтез кальциевого фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и фторапатита со стронцием $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ проводили двумя способами: твердофазным синтезом и осаждением из растворов [7, 8]. Для получения $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ с помощью твердофазных реакций брали в необходимом стехиометрическом отношении химически чистые реактивы:

пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, фторид кальция CaF_2 , карбонат кальция CaCO_3 и ортофосфорную кислоту H_3PO_4 . В случае синтеза $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ в шихту фторапатита для введения стронция использовали азотнокислый стронций $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в виде водного раствора. Исходные компоненты смешивали в мельнице в среде изопропилового спирта и сушили при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ до остаточной влажности 3–5%. Далее проводили необходимую термообработку.

С целью определения оптимальной температуры твердофазного синтеза $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ проводили исследование методом РФА фазового состава исходной шихты и после термообработок в интервале температур 500–1200°C с шагом 100°C и выдержкой 1 час. Как видно, из приведенной на рис. 1а дифрактограммы, шихта после смешивания исходных компонентов представляет собой пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Термообработка до 500°C никаких изменений в фазовом составе шихты не вызывает (рис. 1б). Первые линии $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ появляются после термообработки при 600°C (рис. 1в). Полный синтез $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ протекает при температуре 900°C (рис. 1д). Кроме линий синтезированного $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ на дифрактограмме появляются линии трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Усиление кристаллизации $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и уменьшение интенсивности и количества линий $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ происходит с увеличением температуры до 1100°C (рис. 1ж).

Как и в случае синтеза $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, синтез $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ начинается при температуре 600°C (рис. 2в). При этом количество линий $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ превышает количество линий $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ при этой же температуре. Полный синтез $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ протекает при температуре 900°C (рис. 2д). Также на дифрактограмме порошка $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ появляются линии $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Присутствие большого количества трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ нежелательно, т.к. известно, что химическая стойкость трикальцийфосфата ниже по сравнению с фторапатитом [9]. Поэтому трикальцийфосфат должен отсутствовать или его количество должно быть минимальным в материале матрицы на основе фторапатита для иммобилизации ВАО.

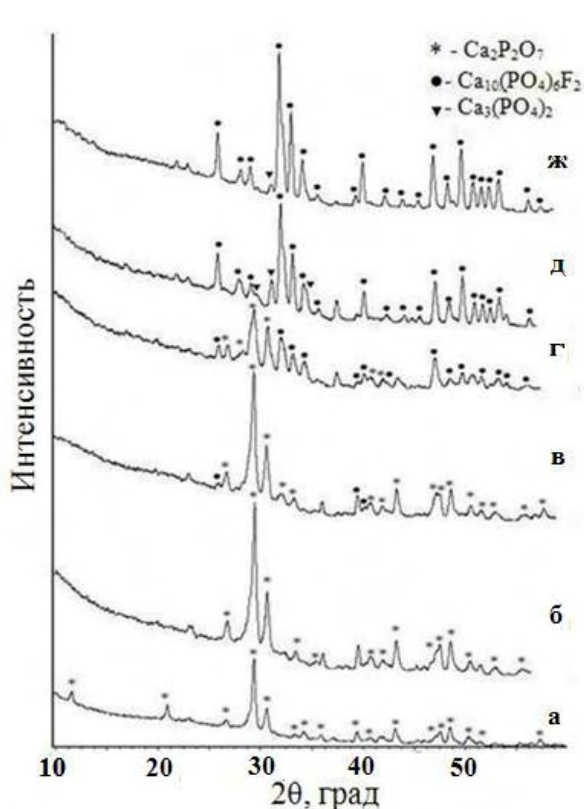


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
а) исходная шихта; б) после термообработки при температуре 500°C; в) 600°C; г) 700°C; д) 900°C; ж) 1100°C

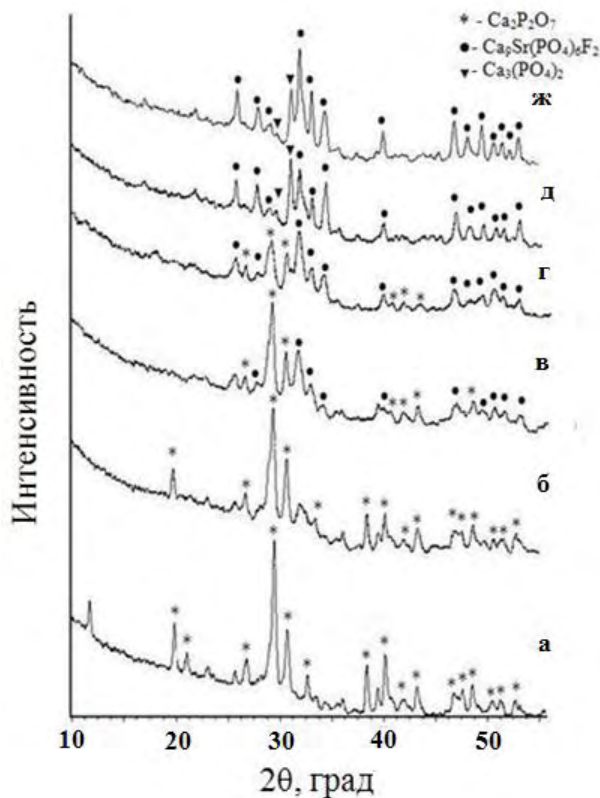


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
а) исходная шихта; б) после термообработки при температуре 500°C; в) 600°C; г) 700°C; д) 900°C; ж) 1100°C

Для получения монофазных $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ использовали «мокрый» метод химического осаждения. Исходными веществами служили химически чистые реагенты: нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, двухзамещенный фосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, фторид аммония NH_4F и азотнокислый стронций $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (для $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$). Процесс получения включал следующие стадии:

- приготовление водных растворов исходных компонентов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (для $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4F необходимой концентрации;
- смешивание исходных растворов. pH=9–9,5 регулировали добавлением необходимого количества гидроксида аммония NH_4OH ;

– получение порошков $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$: промывка осадка, сушка на воздухе, измельчение.

На рис. 3 представлены данные РФА порошков $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, полученных совместным осаждением. Видно, что на дифрактограммах присутствуют линии только одной фазы – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (рис. 3а) и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (рис. 3б), соответственно. В отличие от $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, полученных твердофазным синтезом (рис. 1, 2), при химическом осаждении образование фторапатитов происходит непосредственно в результате реакции между исходными компонентами.

Термообработка кальциевого фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и фторапатита со стронцием $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, полученных химическим осаждением растворов исходных компонентов, приводит к образованию незначительного количества трикальцийфосфата. После термообработки при 900°C порошков фторапатитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ наблюдается появление одной линии трикальцийфосфата малой интенсивности (рис. 4).

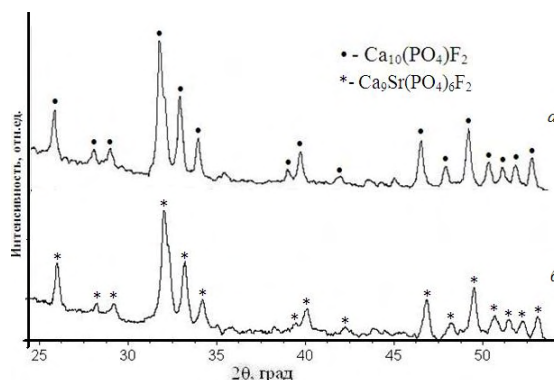


Рис. 3. Дифрактограммы порошков полученных химическим осаждением
 а) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, б) $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

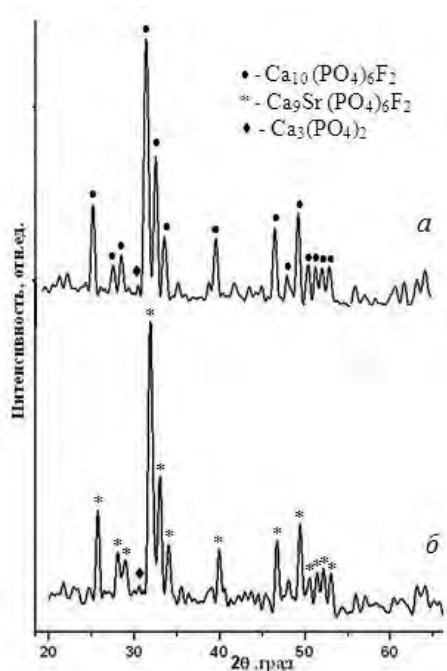


Рис. 4. Дифрактограммы после термообработки при 900°C , в течение 1 часа
 а) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, б) $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

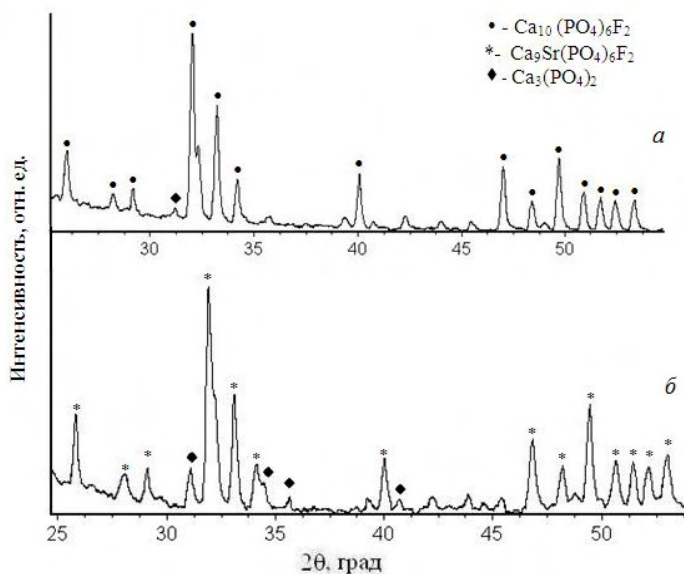


Рис. 5. Дифрактограммы после термообработки при 1150°C в течение 1 часа
 а) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, б) $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

Фазовый состав кальциевого фторапатита не изменяется при повышении температуры обработки до 1150°C , в то время как на дифрактограмме стронцийсодержащего фторапатита наблюдается увеличение количества линий $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ по сравнению с $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, термообработанным при 900°C (рис. 5). Увеличение температуры до 1250°C приводит к исчезновению линии данного фосфата на дифрактограмме кальциевого фторапатита (рис. 6а) и уменьшению интенсивности и количества линий на дифрактограмме стронцийсодержащего фторапатита (рис. 6б).

Для получения высокоплотных образцов фторапатитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ проводили спекания на воздухе в интервале температур $1000\text{--}1250^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. На рис. 7 представлена зависимость

относительной плотности фторapatитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (а) и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ от температуры спекания. Было установлено, что при температуре 1250°C наблюдается максимальное значение относительной плотности для кальциевого фторapatита и фторapatита, содержащего стронций: для образцов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ - 89,91% и для образцов $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ - 92,78%. Микроструктура образцов $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ представлена двумя типами зерен: больших со средним размером 1,7 – 3 мкм и значительным количеством зерен меньших размеров 0,6 – 0,7 мкм (рис. 8).

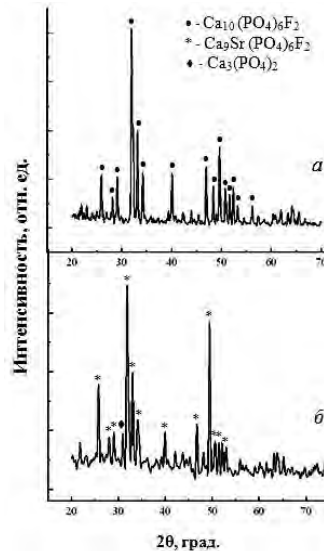


Рис. 6. Дифрактограммы $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (а) и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (б) после термообработки при 1250°C , в течение 1 часа

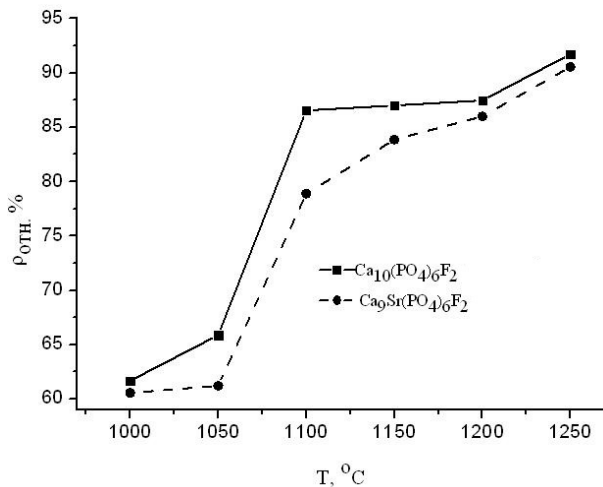


Рис. 7. Зависимость относительной плотности образцов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ от температуры спекания

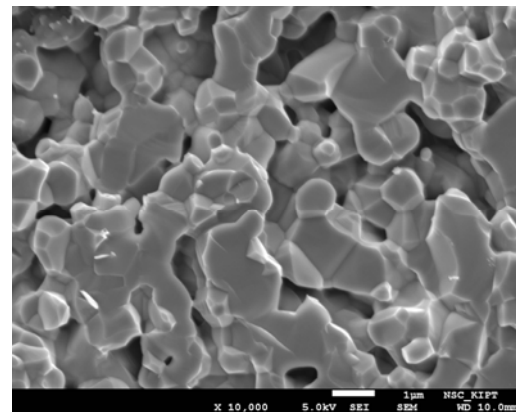


Рис. 8. Микрофотография фторapatита $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (СЭМ, скол, спекание на воздухе, $T = 1200^\circ\text{C}$, время выдержки – 6 час.)

ВКЛЮЧЕНИЕ ЗОЛЫ ЗАГРЯЗНЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЧЕРНОБЫЛЬСКОЙ ЗОНЫ ОТЧУЖДЕНИЯ В СОСТАВ СИНТЕЗИРОВАННОГО ФТОРАПАТИТА

Фторapatит может рассматриваться как матрица для иммобилизации радиоактивной золы Чернобыльской зоны. Загрязненную древесину с территории Чернобыльской зоны отчуждения, содержащую наибольшую концентрацию радиоактивных изотопов, подвергают сжиганию в печи с целью значительного уменьшения количества радиоактивного материала. Установлено, что основной кристаллической фазой полученной после сжигания древесины золы является оксифосфат кальция $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Зола является низкоактивным материалом, который содержит ^{137}Cs и ^{90}Sr техногенного происхождения [10]. Поэтому, зола, образовавшаяся при термообработке загрязненной древесины Чернобыльской зоны отчуждения, должна быть включена в коррозионно-стойкую матрицу для дальнейшего хранения в специально оборудованных хранилищах. С этой целью было проведено исследование синтеза фторapatита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ с использованием в качестве основного составного компонента золы от имитатора радиоактивной древесины Чернобыльской зоны отчуждения [11].

Для получения синтезированного фторapatита исходная шихта готовилась из следующих компонентов: зола – оксифосфат кальция ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$) фторид кальция (CaF_2), а также карбонат кальция (CaCO_3) и ортофосфорная кислота (H_3PO_4) для обеспечения стехиометрического состава фторapatита. Полученную смесь

после предварительного смешивания компонентов сушили при температуре 30-40°C. Окончательное смешивание и измельчение высушенной шихты проводили в шаровой мельнице. По данным РФА после смешивания и сушки в состав шихты входит оксифосфат кальция и фторид кальция (рис. 9а).

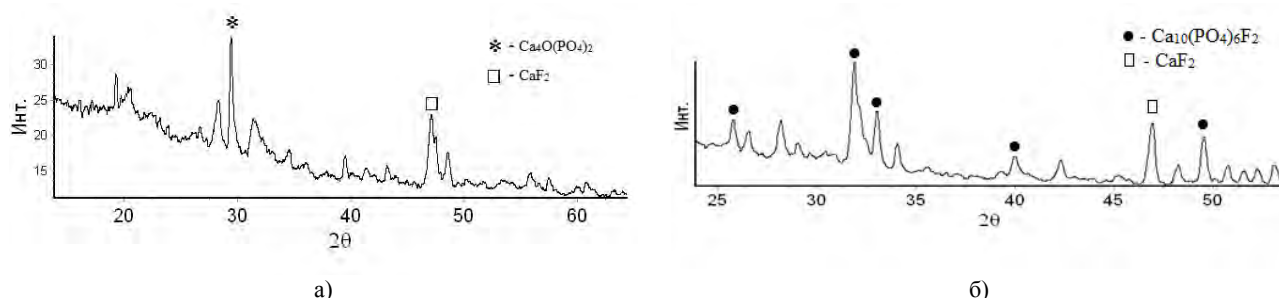


Рис. 9. Дифрактограммы порошка: а) исходная шихта, б) после отжига при температуре 600°C, 1 час

Термообработка шихты в интервале температур 100 - 400°C не вызывает изменений фазового состава. При температуре термообработки 500°C появляются первые рентгеновские линии фторапатита. Кроме синтезированного фторапатита наблюдаются рентгеновские линии выходных соединений. Увеличение температуры обработки до 600°C приводит к более упорядоченному состоянию кристаллической структуры фторапатита (рис. 9б). При этом на дифрактограмме присутствуют линии остатков фторида кальция, который прореагировал не полностью. Дальнейшее увеличение времени выдержки способствует большему упорядочению структуры фторапатита. Окончательное упорядочение структуры фторапатита происходит при термообработке образцов при температуре 600°C в течение 1 часа 45 минут.

Основными преимуществами синтезированного фторапатита является относительно низкая температура его синтеза и использования в качестве основного компонента до 30 - 35 вес.% оксифосфата кальция, то есть золы, полученной от сжигания древесины, загрязненной радионуклидами.

С целью получения высокоплотных образцов синтезированного на основе золы фторапатита провели исследование возможности спекания фторапатита на воздухе в зависимости от температуры. При увеличении температуры спекания до 1150°C относительная плотность образца фторапатита составила ~ 60%. Это свидетельствует о том, что фторапатит при этой температуре практически не спекается. Спекания при температурах при более высоких температурах способствует потере фтора и требует дополнительных мер для предотвращения его улетучивания [12]. Также применение фторапатита для иммобилизации легколетучих цезия и стронция не предполагает использование высоких температур в связи с возможными рисками их испарения [13]. В связи с этим целесообразно применить жидкофазное спекание, например с альбитом, для активации процесса уплотнения. Известно, что температура плавления фторапатита равна ~ 1620°C, а альбита ~ 1120°C. В ряду минералов альбит - анортит известно о применении для этих целей анортита [14]. Использование альбита позволяет снизить температуру спекания и способствует повышению плотности и прочности спеченного материала.

Для активации спекания были приготовлены композиции фторапатит - альбит с содержанием альбита 10, 20 и 30 вес.%. Альбит получили при термообработке смеси наноразмерных порошков силиката натрия Na₂SiO₃, гидроксида алюминия Al(OH)₃ и метакремниевой кислоты H₃SiO₃. Спекание проводили на воздухе в интервале температур 800-1000°C, время выдержки 1 час. Зависимость относительной плотности композиции фторапатит - альбит от температуры спекания приведена на рис. 10.

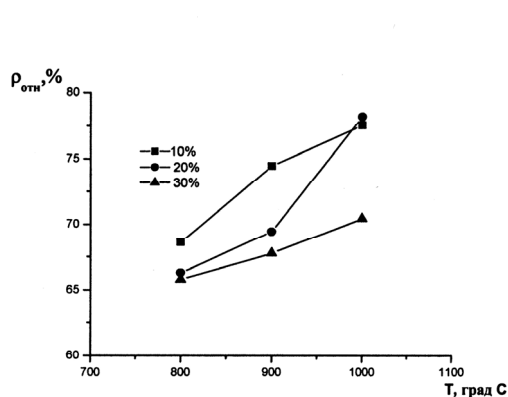


Рис. 10. Зависимость относительной плотности композиции (фторапатит - альбит) от температуры спекания

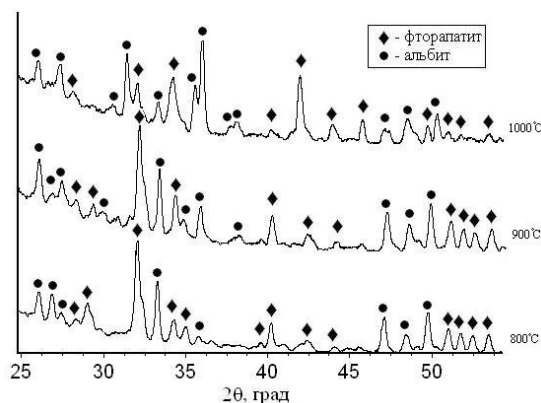


Рис. 11. Дифрактограммы образцов композиции фторапатит - 20 вес.% альбита после спекания при 800, 900 и 1000°C

С увеличением температуры спекания происходит рост относительных плотностей композиций. Максимальная плотность наблюдается на образцах композиции с 20 вес.% альбита при температуре спекания 1000°C. На дифрактограммах образцов композиции (фторапатит - 20 вес.% альбита) четко видны рентгеновские линии фторапатита и альбита. С увеличением температуры обработки до 900°C наряду с линиями фторапатита и альбита появляется «гало», что свидетельствует о наличии стеклофазы в составе спеченных при этой температуре образцов. При температуре 1000°C наблюдается уменьшение основных линий фторапатита. Таким образом, данные рентгеновского фазового анализа свидетельствуют о том, что с повышением температуры от 900 до 1000°C доля кристаллических фаз уменьшается с одновременным ростом содержания аморфной фазы. Можно предположить, что при этих температурах в расплаве более легкоплавкого альбита происходит частичное растворение фторапатита (рис. 11).

Следует отметить, что наличие альбита в композиции фторапатит - альбит позволяет при спекании на воздухе увеличить относительную плотность образцов до 71 - 82%. Спекания композиции фторапатит - альбит проходит в интервале температур 800 - 1000°C благодаря наличию стеклофазы альбитового состава с примесью компонентов фторапатита. Наибольшие значения относительной плотности наблюдаются для композиции с 10 и 20 вес.% альбита в интервале температур от 800 до 1000°C. Это дает основания для проведения дальнейших экспериментов с целью определения оптимального содержания альбита для достижения повышенной плотности образцов композиции фторапатит-альбит.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ NZP ФОСФАТОВ

При выборе материалов матриц для прочного удержания широкого набора элементов ВАО одним из основополагающих факторов является изоморфизм атомов в кристаллических соединениях. В качестве такой матрицы для включения не только трехвалентных, но и различных гетеровалентных ионов, присутствующих в ВАО, рассматривается натрий циркониевый фосфат $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) [15].

Ранее, с целью включения нефракционных высокоактивных отходов сложного химического состава, содержащих актиноиды, продукты деления и активированные продукты коррозии, была разработана высокостойкая мультифазная керамика «Синрок». Недостатками керамики типа «Синрок» является дифференцированный характер расширения и выщелачивания, вследствие того, что различные составляющие фазы такого материала имеют отличающиеся коэффициенты термического расширения. В связи с этим, появилась необходимость в разработке однофазной кристаллической матрицы, которая могла бы включать большое количество ионов различного размера и заряда, присутствующих в ВАО. Варьирование состава фосфатов NZP без существенного изменения кристаллографических характеристик возможно из-за наличия жесткого анионного каркаса и сквозных объемных пустот, допускающих многочисленные катионные замещения. Благодаря таким особенностям кристаллического строения NZP фосфаты обладают уникальной способностью включать в свою решетку до 45 элементов периодической таблицы без изменения основной структуры [16].

С целью получения порошков соединений типа NZP использовали золь-гель метод, основанный на реакциях в водных растворах. Необходимое количество $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворили в минимальном количестве кипящей воды. Далее к полученному раствору добавили растворенный в воде Na_2CO_3 и по каплям при непрерывном перемешивании раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Образовавшийся гель перемешивали еще 30 минут и потом сушили при 90°C в течение 24 часов. Высушенный порошок нагревали до 600°C для удаления воды и аммиака, выдерживали 15 часов, тщательным образом перетирали в корундовой ступке и отжигали при 800°C в течение 14 часов.

Из данных РФА анализа видно, что полученный золь-гель методом порошок, в основном, является фосфатом циркония $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ (рис. 12а). Дальнейшая термообработка порошка при 600°C в течение 15 часов приводит к появлению пирофосфата циркония ZrP_2O_7 , который остается единственной фазой и при температуре обработки 800°C (рис. 12б).

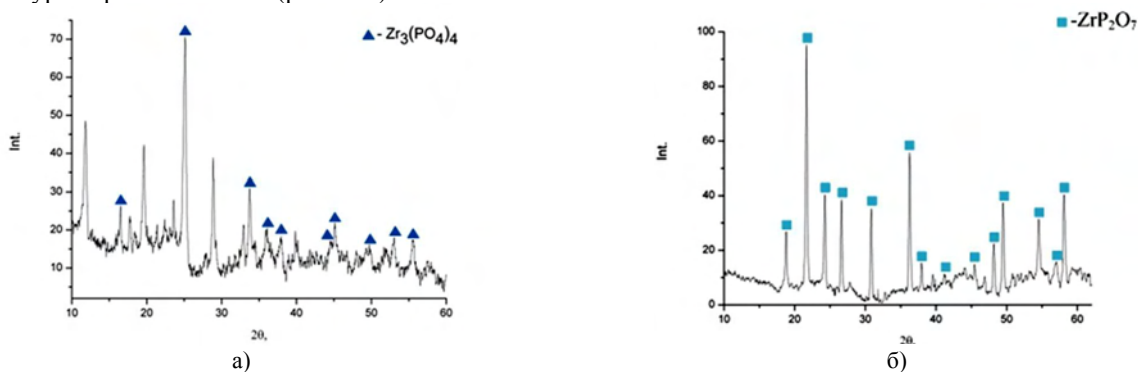


Рис. 12. Дифрактограмма фосфатного порошка, полученного а) золь-гель методом, б) после термообработки при 800°C в течение 14 часов

Установлено, что при соблюдении стехиометрии исходных порошков полученный золь-гель методом продукт после термообработок не отвечает фазовому составу NZP фосфатов. Это, по-видимому, связано с высокой летучестью Na_2O . Поэтому провели синтез NZP фосфатов золь-гель методом при избытке Na_2CO_3 от 25 до 200 вес.%. Рентгеновские линии NZP фосфатов наблюдаются уже при 25 вес.% избытка Na_2CO_3 вместе с значительным количеством линий пирофосфата циркония большой интенсивности.

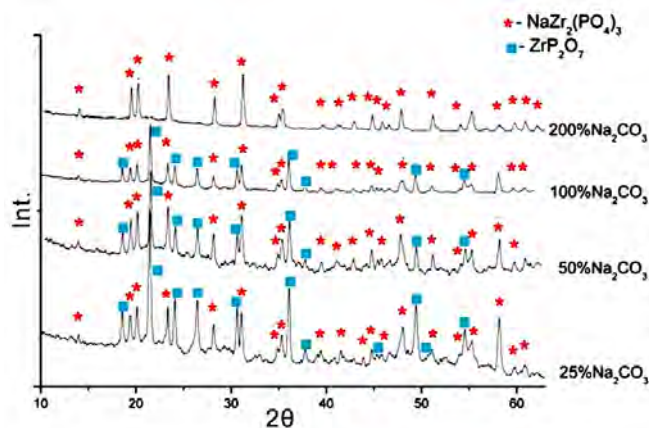


Рис. 13. Дифрактограммы полученных золь-гель методом фосфатных порошков с избытком Na_2CO_3 от 25 до 200 вес.% после термообработки при 600°C (15 часов) и 800°C (14 часов)

С увеличением избытка Na_2CO_3 от 25 до 100 вес.% происходит увеличение количества рентгеновских линий $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, а количество линий ZrP_2O_7 уменьшается. При этом интенсивность основных линий $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ увеличивается, а ZrP_2O_7 – уменьшается. Для порошка, полученного золь-гель методом с избытком 200 вес.% Na_2CO_3 после термообработки при 600°C (15 часов) и 800°C (14 часов), характерно наличие единственной фазы $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 13).

Проведенные на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM–2100 исследования отдельных частиц фосфатных порошков, полученных золь-гель методом, показали, что данные порошки являются наноразмерными. Средний размер частиц полученного NZP порошка после сушки составляет 30 нм (рис. 14а). После термообработки при температуре 600°C в течение 15 часов размер частиц NZP порошка в среднем составил 120 нм (рис. 14б). Термообработка при температуре 800°C в течение 14 часов приводит к увеличению размера частиц порошка до ~ 230 нм (рис. 14в). Термообработка NZP порошка при температурах 600 и 800°C в течение достаточно длительного интервала времени (общее время термообработки – 29 часов) не приводит к значительному увеличению размера частиц полученного порошка. Таким образом, получены высокодисперсные порошки для изготовления NZP керамики, предлагаемой в качестве матрицы ВАО.

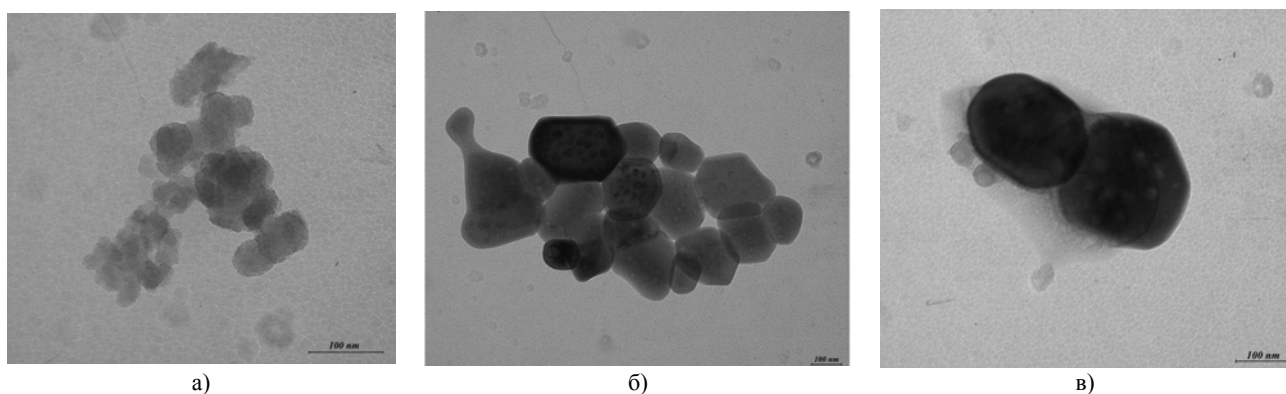


Рис. 14. ПЭМ микрофотография наночастиц NZP порошка а) после сушки при 90°C в течение 24 часов, б) после термообработки при 600°C в течение 15 часов, в) после термообработки при 800°C в течение 14 часов

КАЛИЙ-МАГНИЙ-ФОСФАТНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВАО

Калий-магний фосфаты $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (КМФ) в качестве матриц для отверждения жидких высокоактивных отходов были предложены ранее в работах [17-19]. Основной отличительной чертой таких соединений является то, что они образуются при комнатной температуре в результате химической реакции между оксидом магния и дигидрофосфатом калия в водной среде. Поэтому процесс отверждения жидких высокоактивных отходов при добавлении связующих компонентов КМФ характеризуется простотой

реализации и низкими энергозатратами. Кроме того, возможность синтеза гидратированной матрицы КМФ в обычных условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении) особенно важна для иммобилизации легколетучих продуктов деления, таких как Sr, Cs, Tc.

В ННЦ ХФТИ совместно с Аргоннской национальной лабораторией и компанией Boron Products, LLC., Ceradyne Corporation (3M Company), в рамках выполнения работ по партнерскому проекту P-547, были проведены исследования по иммобилизации имитаторов донных отложений ВАО из резервуаров в Хенфорде (США) в матрицы КМФ. В донных отложениях содержится 95% всего ^{90}Sr и более 90% трансурановых элементов, хранящихся в резервуаре. В них в достаточно высоких концентрациях содержатся такие элементы, как Fe, Al, Ca, Na, U, Cr, Pb и другие, а их активность определяется наличием следующих радионуклидов: ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{237}Np , ^{241}Am [20].

Для отверждения имитаторов донных отложений ВАО из резервуаров KE и KW Basin (Floor sludge) использовали низкотемпературную магний-фосфатную композицию, основной структурообразующей фазой которой является гексагидрат магний-калий-фосфата $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Процесс основан на реакции:



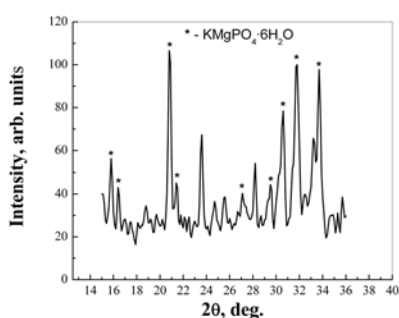
Отверждение имитаторов донных отложений проводили при добавке сначала K_2PO_4 при непрерывном перемешивании, а потом MgO в соотношении: $\text{MgO} : \text{KW/KE Basin sludge} : \text{K}_2\text{PO}_4 = 1 : 2 : 3$. В результате получены отвержденные образцы на основе матрицы КМФ обладающие однородной структурой и плотностью, равной $1,7 - 1,9 \text{ г/см}^3$.

Были проведены исследования влияния степени наполнения гидратированных матриц КМФ компонентами имитаторов отходов KW/KE Basin sludge на прочностные характеристики отвержденного продукта. Показано, что с возрастанием количества от 2 до 2,6 частей введенных имитаторов в матрицу КМФ наблюдается тенденция увеличения предела прочности при сжатии образцов отвержденных имитаторов отходов KW/KE Basin sludge (таблица). Предел прочности при сжатии полученных образцов $>9 \text{ МПа}$, что соответствует требованиям ГОСТа Р 50926–96 к отверженным ВАО [21]. С целью увеличения прочностных характеристик полученных образцов в процессе отверждения имитаторов отходов KW/KE Basin sludge добавляли волластонит CaSiO_3 . Было показано, что с увеличением количества волластонита до 15 вес.% предел прочности при сжатии образцов увеличивается более чем в два раза ($\geq 20 \text{ МПа}$).

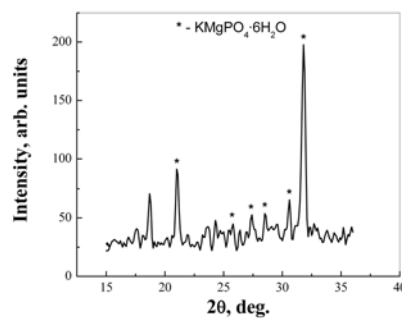
Таблица.

Результаты испытаний на сжатие образцов отвержденных имитаторов отходов KW/KE Basin sludge

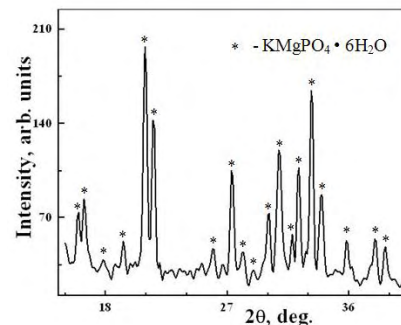
Образцы	Содержание имитаторов отходов KW/KE Basin sludge, части	Предел прочности при сжатии, МПа
Отвержденные имитаторы отходов KW Basin sludge	2	9,4
	2,3	9,7
	2,6	13,5
Отвержденные имитаторы отходов KE Basin sludge	2	9,2
	2,3	9,5
	2,6	9,7



а)



б)



в)

Рис. 15. Дифрактограмма образца а) отвержденных имитаторов отходов KW Basin sludge, б) отвержденных имитаторов отходов KE Basin sludge, в) КМФ

Проведенный РФА анализ полученных матриц показал, что кристаллическая фаза в образцах отвержденных имитаторов отходов KW/KE Basin sludge (рис. 15а,б), в основном, соответствует фосфату $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ (рис. 15в). При этом наблюдается появление небольшого количества линий других фаз и незначительное смещение основных линий фосфата КМФ на дифрактограммах образцов отвержденных имитаторов отходов KW/KE Basin sludge по сравнению с дифрактограммой образца КМФ. Это может быть связано с образованием фазы $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ переменного состава за счет частичного замещения калия натрием, а магния железом, содержащихся в больших количествах в донных отложениях ВАО из резервуаров в Хенфорде. Наличие более широкого спектра различных компонентов и их концентрации в растворе KE Basin sludge по сравнению с KW Basin sludge приводит к более существенному изменению вида рентгеновских дифрактограмм. Это можно объяснить тем, что часть исходных солей не прореагировала и осталась в растворе имитатора в виде осадков.

Исследования микроструктуры скола образцов отвержденных имитаторов отходов KW/KE Basin sludge проводили на сканирующем электронном микроскопе JEM-7001 F (СЭМ), оснащенный рентгеновским ЕРС микроанализатором Oxford INCA PentaFET-x3.

Как видно из данных СЭМ исследований микроструктура отвержденных имитаторов отходов KE-Basin sludge является достаточно плотной и однородной. Рентгено-спектрометрические измерения состава полученных образцов подтверждают наличие в полученных образцах элементов К, Mg, P, формирующих матрицу КМФ. Кроме того, на исследуемых участках обнаружена часть основных компонентов имитатора жидких радиоактивных отходов KE Basin sludge: Na, Pb, Cl (рис. 16).

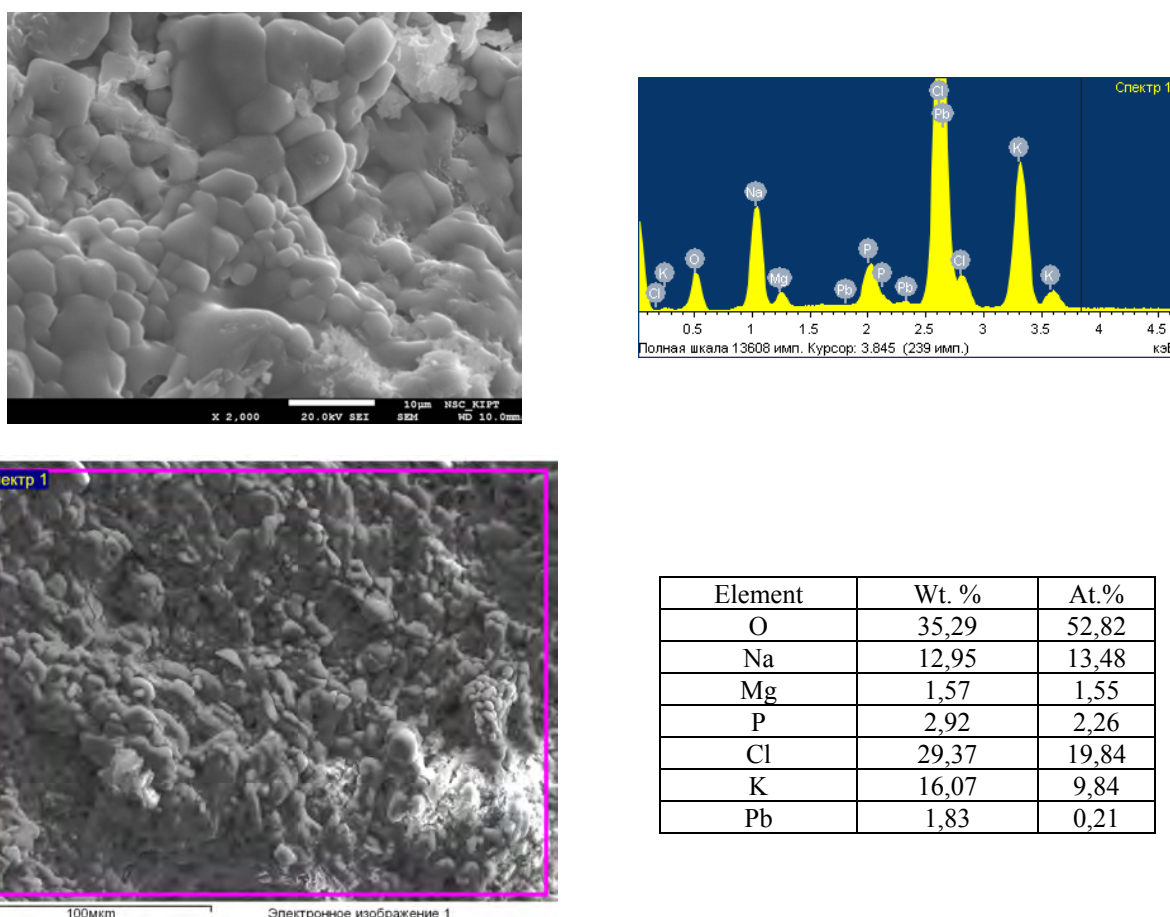


Рис. 16. Микроструктура скола образца отвержденных имитаторов отходов KE-Basin sludge

Исследования фазового состава полученных матриц показали, что в образцах отвержденных имитаторов донных отложений ВАО из резервуаров KE и KW Basin, в основном, сохраняется структурный тип фосфата $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$. Это указывает на возможность высокого наполнения матриц КМФ компонентами ВАО без изменения ее кристаллической структуры.

ВЫВОДЫ

Представлены основные результаты исследований синтеза фторapatита $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, натрий циркониевого фосфата $NaZr_2(PO_4)_3$ и калий магниевый фосфата $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, рассматриваемых в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Как известно, матрицы для иммобилизации отходов являются

главным элементом многобарьерной системы изоляции высокоактивных отходов, включающей, кроме матриц, контейнеры для захоронения отходов, глиняные барьеры и использование естественных природных барьеров, таких как скальные породы. В работе показана возможность получения монофазных фосфатных матриц при комнатной температуре (КМФ фосфаты) и температуре до 1000°C (фторапатиты, NZP фосфаты), что особенно важно при иммобилизации легколетучих продуктов деления.

На основе проведенных исследований показано, что искусственно синтезированный фторапатит, основным компонентом для синтеза которого является зола от сжигания древесины, может быть использован в качестве матрицы для иммобилизации радионуклидов, находящихся в золе древесины Чернобыльской зоны. Спеканием на воздухе при температуре 1000°C получены образцы композиции фторапатит – 20 вес.% альбита с относительной плотностью 82%. Повышение активности спекания в интервале температур 800-1000°C обусловлено наличием стеклофазы альбитового состава.

Для большинства фосфатов характерны изоморфные замещения ряда элементов, как в катионной, так и в анионной группе. Способность NZP фосфата включать в свою решетку большое количество ионов различного размера и заряда делает его весьма перспективным матричным материалом для иммобилизации ВАО. Однако, при этом необходимо учитывать, что методы синтеза таких матриц достаточно сложны.

Проведенные эксперименты по отверждению имитаторов жидких радиоактивных отходов KW и KE Basin sludge показали, что с возрастанием их количества от 2 до 2,6 частей в матрицу МКФ наблюдается увеличение предела прочности при сжатии полученных образцов. Значения предела прочности при сжатии образцов отвержденных имитаторов отходов ≥ 9 МПа, что удовлетворяет требованиям ГОСТа Р 50926-96 «Отходы высокоактивные отвержденные».

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый при изучении поведения керамических, в том числе и фосфатных, форм для иммобилизации ядерных отходов, многие процессы требуют дополнительных исследований, включающих изучение фазовой стабильности, радиационной и коррозионной стойкости в зависимости от температуры и pH среды и т.д. Условие соблюдения монофазности материала матриц обусловлено необходимостью избежать микрорастрескивание матриц при их охлаждения после синтеза и хранения, благодаря анизотропии термических свойств отдельных фаз или их трансформации. На практике иммобилизация жидких ВАО в керамические матрицы характеризуется повышенной сложностью и опасностью. Для таких процессов характерно отсутствие достаточной степени смешивания исходной шихты матриц и отходов, а также не соблюдение равновесных температурно-временных условий, что приводит к присутствию компонентов исходной шихты и образованию сопутствующих фаз в конечном продукте. Поэтому возникает необходимость в исследовании физико-химических свойств таких сопутствующих фаз, в том числе их коррозионной и радиационной стойкости, перераспределения радионуклидов между основной и сопутствующей фазой и др. В конечном счете, результаты этих исследований могут существенно повлиять на перспективность использования полученных материалов в качестве матриц ВАО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber W.J., Navrotsky A., Stefanovsky S., Vance E.R., Vernaz E. Materials science of high-level nuclear waste immobilization // MRS Bulletin. – 2009. – Vol. 34. – No.1. – P.46-53.
2. Gramenickij E.N., Kotel'nikov A.R., Batanova A.M., Shhekina T.I., Plechov P.Ju. Eksperimental'naja i tehničeskaja petrologija. – M.: Nauchnyj Mir, 2000. – 416 s.
3. Ewing R.C., Wang L.M. Phosphates as nuclear waste forms, Revier in mineralogy and geochemistry. – 2002. – Vol. 48. – P. 673–699.
4. Shabalin B.G. Konservirujushhie monacitopodobnye materialy dlja immobilizacii radioaktivnyh othodov i ih transformacija v estestvennyh uslovijah // Mineral. zhurnal. – 2006. – T.28. – No.1. – s.39-46.
5. Bros. R., Carpena J., Sere V., Beltritti A. Occurrence of Pu and Fissionogenic REE in Hydrothermal Apatites from the Fossil Nuclear Reactor 16 at Oklo (Gabon) // Radiochimica Acta. – 1996. – Vol.74. – P.277-282.
6. Karpina Zhojel', Buae Loran, Laku Zhan-Lui. Sposob zahoroneniya plutonija v apatitovoj keramike i produkt, poluchennyj s ispol'zovaniem etogo sposoba. Federal'naja sluzhba po intellektual'noj sobstvennosti, patentam i tovarnym znakam. – 1999. – zajavka №2001110070/06.
7. Shkuropatenko V.A., Tarasov R.V., Prudyvus E.A. i dr. Sintez stroncievogo ftorapatita na osnove pirofosfata kal'cija // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Serija: fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie. – 2012. – Vypusk 5 (81). – S. 98-105.
8. Sayenko S.Yu., Shkuropatenko V.A., Tarasov R.V., Prudyvus K.A., Savina S.A., Zykova A.V. Analyses of fluorapatite prepared by both chemical precipitation and solid phase reaction methods // PSE. – 2013. – Vol. 11. – No. 3. – P.279-284.
9. Kanazava T. Neorganicheskie fosfatnye materialy. – Kiev, Naukova dumka, 1998. – 297 c.
10. Belkin F.V., Gabelkov S.V., Tarasov R.V., Poltavcev N.S., Litvinenko L.M., Ryzhova T.P. Cezijsoderzhashhie fazy v drevesnyh zolah chernobyľ'skoj zony // Problemi bezpeki atomnih stancij i Chornobilja. – 2008. – Vyp. 11. – S.136-141.
11. Belkin F.V., Tarasov R.V., Shkuropatenko V.A., Prudivus K.A., Mironova A.G., Litvinenko L.M. Shtuchnij ftorapatit dlja immobilizacii zoly vid spaljuvannja derevyny Chornobil's'koi zony // Jaderna ta radiacijna bezpeka. – 2012. – 2(54). – S. 56-59.
12. Hae-Won Kim, Yoon-Jung Noh, Young-Hag Koh, Hyoun-Ee Kim, Hyun-Man Kim. Effect of CaF₂ on densification and properties of hydroxyapatite-zirconia composites for biomedical applications // Biomaterials. – 2002. –Vol.23. – P.4113-4121.
13. Campayo L., Audubert F., Lartigue J.at all. Study of a phosphate-based material with rhabdophane structure for caesium immobilization: Synthesis, sintering and leaching behavior // J. Nucl. Mat. – 2008. – Vol.374. – P.101-108.

14. Tuljaganov D.U., Ismatov A.A. Sistema fluorapatit – anortit // Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie materialy. – 1990. – No.4. – S.886-887.
15. Orlova A.I., Zyrjanov V.N., Kotel'nikov A.R. i dr. Keramicheskie fosfatnye matricy dlja vysokoaktivnyh othodov. Povedenie v gidrotermal'nyh uslovijah // Radiohimija. – 1993. – T. 6. – S.120–126.
16. Naik A. H., Thakkar N.V., Dharwadkar S.R., Singh Mudher K.D., Venugopal V. Microwave assisted low temperature synthesis of sodium zirconium phosphate ($\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$) // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2004. – Vol.78. – P.707-713.
17. Wagh, A.S., Jeong, S.-Y. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: I, A Dissolution Model of Formation // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – Vol. 86. – No.11. – P.1838–1844.
18. Wagh, A.S., Singh, D., Jeong, S.-Y. Chemically Bonded Phosphate Ceramics for Stabilization and Solidification of Mixed Waste, in Hazardous and Waste Treatment Technologies Handbook, C. H. Ho, Ed., CRC Press chapter 6. 3. 1. – 2000. – P.1-18.
19. Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyunchev O.M., Rovnyi S.I., Wagh A.S., Maloney M.D., Myasoedov B.F. Magnesium potassium phosphate matrices for immobilization of high-level liquid wastes // Radiokhimiya. – 2009. – Vol. 51. – No. 1. – P.56-62.
20. Hanford K-Basin characterization overview, US EPA (2005). http://www.epa.gov/rpdweb00/docs/wipp/doenclosure9_1.pdf
21. GOST R 50926-96. Othody vysokoaktivnye otverzhdennye. Obshhie tehicheskie trebovanija. – M.: Gosstandart Rossii, 1996. – 6s.