

# ОРТОФОСФАТЫ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА ЛАНГБЕЙНИТА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАВШИХ ХЛОРИДОВ ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

О. Е. Гневашов, А. Н. Лукиных, А. А. Лизин, С. В. Томилин

ОАО «ГНЦ НИИ атомных реакторов», Радиохимическое Объединение,  
г. Димитровград-10, lukinykh@niiar.ru

Природный сульфатный минерал лангбейнит  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  (пр. гр.  $P2_13$ ,  $a = 9.920 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ) открыт в 1891 году А. Лангбейном. Основные месторождения: Северная Германия, Австрия, Украина, Индия, США [Zemann A., Zemann J., 1975].

Основным элементом структуры лангбейнита является димер, состоящий из двух октаэдров  $MgO_6$  и трех тетраэдров  $SO_4$ ,  $[Mg_2(SO_4)_3]$ . Димеры, объединяясь через общие кислородные вершины сульфатных тетраэдров, образуют сложную трехмерную конструкцию (каркас), в пустотах которого располагаются катионы компенсаторы ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ).

Лангбейнит обладает высокой изоморфной ёмкостью по отношению к катионам щелочных металлов, а каркас его структуры может быть образован фосфатными тетраэдрами  $PO_4$  [Орлова и др., 2005]. Каркасная структура фосфатного лангбейнита на примере соединения  $K_2PrZr(PO_4)_3$  представлена на рисунке 1. Уточнение структуры этого соединения методом Ритвельда показало, что две каркасные позиции упорядоченно занимают Pr и Zr, а калий располагается в позициях полостей каркаса [Трубач и др., 2004]. Кристаллохимическую формулу лангбейнита можно записать в общем виде как  $(M_1)^{[9]}(M_2)^{[9]}[(L_1)^{[6]}(L_2)^{[6]}(P^{[4]}O_4)_3]$ , где  $L_1$  и  $L_2$  – две кристаллографически различные позиции в каркасе, а  $M_1$  и  $M_2$  – две межкаркасные позиции полостей.

Синтетические ортофосфаты со структурой лангбейнита, в отличие от сульфатных аналогов, обладают высокими показателями химической и термической устойчивости [Калинин, Стефанович, 1992]. Такие свойства обосновывают выбор лангбейнита в качестве объекта исследования для включения радиоактивных отходов (РАО) с высоким содержанием растворимых в воде солей. В ОАО «ГНЦ НИИАР» разрабатывается пироэлектрохимический процесс переработки облученного ядерного топлива в расплавах хлоридов щелочных металлов [Buchkov et al., 1997]. Электролиты пироэлектрохимического процесса (хлориды щелочных металлов) после многократного использования в технологическом процессе превращаются в форму радиоактивных отходов, требующих перевода в устойчивые матрицы для длительного безопасного геологического хранения.

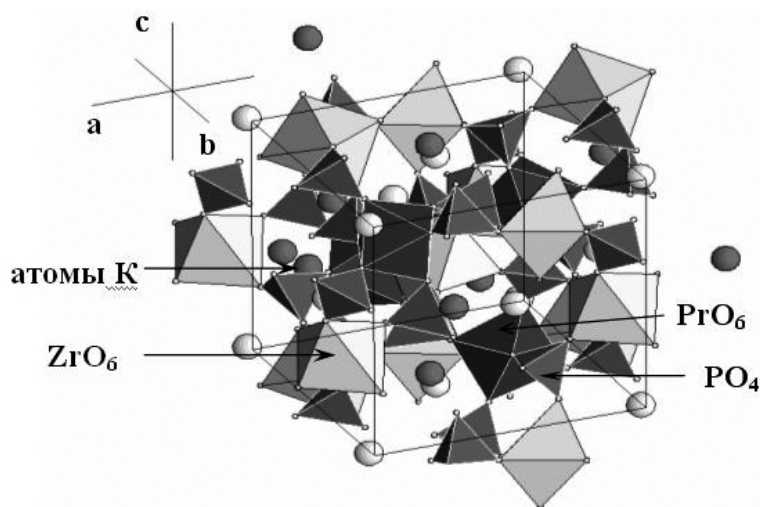


Рис. 1. Элементарная ячейка ортофосфата  $K_2PrZr(PO_4)_3$  со структурой минерала лангбейнита.

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности перевода хлоридных систем пироэлектрохимического процесса в ортофосфаты со структурой минерала лангбейнита и изучении их свойств.

Высокотемпературным твёрдофазным методом из хлоридов были получены следующие фосфатные композиции: из системы (1) составы  $\text{Na}_{0,66}\text{Cs}_{1,33}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_{0,66}\text{Cs}_{1,33}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ , из системы (2) состав  $\text{NaKFeZr}(\text{PO}_4)_3$  и из системы (3) состав  $\text{Li}_{0,18}\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,88}\text{Cs}_{0,12}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ . Смеси хлоридов термообработывали ступенчато при 200, 400, 600, 800 °С с выдержкой 24 часа на каждой ступени и промежуточным диспергированием. Полученные порошки прессовали в таблетки (диаметр пресс-формы 11 и 13 мм, давление прессования 150–200 МПа). Отжиг таблеток проводили при температурах от 800 до 1200 °С. Температуры оптимальные для образования фазы лангбейнита лежат в пределах 800–950 °С.

Для увеличения плотности изготавливаемых образцов для состава  $\text{Na}_{0,66}\text{Cs}_{1,33}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$  при прессовании керамических таблеток добавляли связующее (смесь 89%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ +11%  $\text{NaF}$ ), в общем количестве 3 % от исходной массы порошка. Отжиг образца проводили при температуре 850 °С в течение 12 часов.

Фазовый состав порошкообразных и таблеточных образцов исследовали рентгенографически (фотометодом в камере Дебая РКУ-114М и с использованием дифрактометра ДРОН-3М). Анализ дифрактограмм таблеточных образцов, полученных в интервале температур 800–1100 °С, показал доминирование фаз со структурой лангбейнита (рис. 2).

Керамические образцы изучались на химическую устойчивость (тест МСС-1, дистиллят, 90 °С) [ASTM, 1998]. Исследовались материалы, полученные с предварительной отмывкой водой порошков (до прессования) от захваченных хлоридов и без неё. Анализ растворов после выщелачивания на содержание основных катионов проводили эмиссионно-спектральным методом.

Для образца состава  $\text{Na}_{0,66}\text{Cs}_{1,33}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$  был количественно проанализирован химический состав. Для этих целей использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и микрорентгеноспектральный анализ (аналитический комплекс JSM-5300+Link ISIS). Результаты СЭМ свидетельствуют о том, что фазовый состав керамики  $\text{Na}_{0,66}\text{Cs}_{1,33}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$  образован светло-серой и темно-серой фазами (табл. 1).

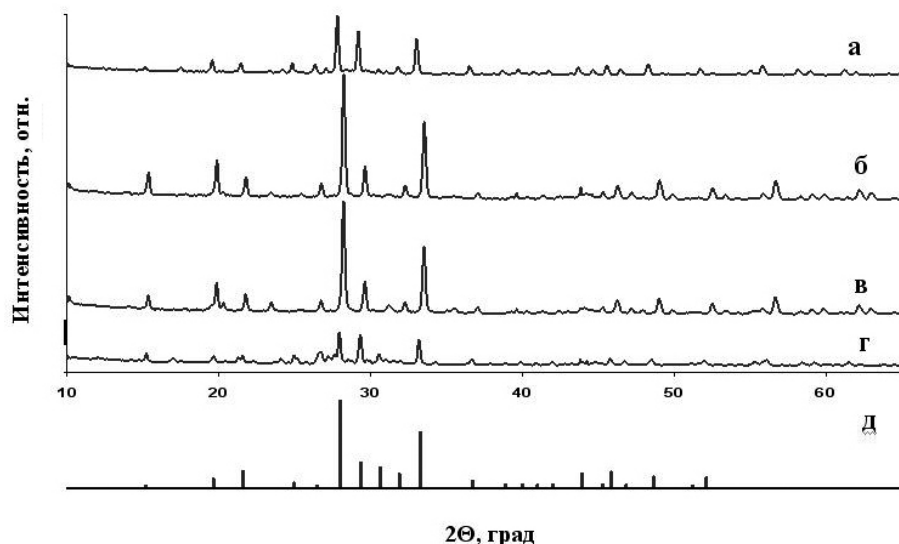


Рис. 2. Рентгенограммы полученных фосфатов со структурой лангбейнита: а –  $\text{Na}_{0,66}\text{Cs}_{1,33}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ ; б –  $\text{NaKFeZr}(\text{PO}_4)_3$ ; в –  $\text{Li}_{0,18}\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,88}\text{Cs}_{0,12}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ ; г –  $\text{Na}_{0,66}\text{Cs}_{1,33}\text{CrZr}(\text{PO}_4)_3$ ; д –  $\text{Rb}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (литературные данные).

Таблица 1

**Расчетный и экспериментальный (данные микрорентгеноспектрального анализа) составы фосфата  $\text{Na}_{0.66}\text{Cs}_{1.33}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$**

Элемент	Мас. доля (расчет), %	Мас. доля (эксперимент), светло-серая фаза, %	Мас. доля (эксперимент), темно-серая фаза, %
Na	2.45	2.06	3.59
Cs	28.37	29.52	21.13
Fe	8.94	7.04	6.87
Zr	14.61	16.47	20.19
P	14.87	14.63	16.08
O	30.74	30.16	32.14

Наблюдается достаточно хорошее совпадение расчетного состава при синтезе фосфатного материала и данных микрорентгеноспектрального химического анализа. В целом состав обеих фаз близок к расчетному. Небольшое отличие в составе фаз заключается в том, что светло-серая фаза несколько обогащена цезием, а темно-серая – натрием. Однако по структуре обе фазы относятся к лангбейнитовому типу.

Таблица 2

**Значения скоростей выщелачивания фосфатных керамик со структурой лангбейнита**

Элемент	Период выщелачивания, сут.	Скорость выщелачивания, г/(см <sup>2</sup> ·сут)			
		$\text{Na}_{0.66}\text{Cs}_{1.33}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$	$\text{NaKFeZr}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{0.18}\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18}\text{Cs}_{0.12}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_{0.66}\text{Cs}_{1.33}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$ со связующим $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{NaF}$
<b>Na</b>	3	$>1.1 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	
	7	$9.8 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	
<b>Cs</b>	3	$>1.1 \cdot 10^{-3}$		$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
	7	$5.9 \cdot 10^{-4}$		$1.0 \cdot 10^{-4}$	$<6.4 \cdot 10^{-6}$
<b>Fe</b>	3	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-6}$
	7	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$
<b>Zr</b>	3	$<6.6 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$<7.2 \cdot 10^{-7}$
	7	$<9.9 \cdot 10^{-7}$	$5.1 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$<6.1 \cdot 10^{-7}$

Экспериментально показано количественное включение цезия в состав полученных керамических материалов и устойчивость таких составов при температуре 800–850 °С. На примере  $\text{Na}_{0.66}\text{Cs}_{1.33}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$  продемонстрировано соответствие расчетного стехиометрического и реального состава.

Показатели химической устойчивости полученных фосфатов к выщелачиванию водой катионов щелочных металлов на 1–2 порядка выше требуемых по ГОСТ. Добавление связующего вещества в состав  $\text{Na}_{0.66}\text{Cs}_{1.33}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_3$  позволило существенно понизить значения скоростей выщелачивания цезия.

### Литература

*Калинин В. Б., Стефанович С. Ю.* Катионная подвижность в ортофосфатах // Итоги науки и техники. Сер. Химия твердого тела. Т. 8. М.: ВИНТИ, 1992.

Орлова А. И., Орлова В. А., Бучирин А. В. и др. Цезий и его аналоги рубидий, калий в ромбоэдрических [тип  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ] и кубических (тип лангбейнита) фосфатах. 1. Кристаллохимические исследования // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 3. С. 213–218.

Трубач И. Г., Бескровный А. И., Орлова А. И. и др. Синтез и исследование новых фосфатов вида  $\text{K}_2\text{LnZr}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}-\text{Yb}, \text{Y}$ ) со структурой лангбейнита // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 4. С. 692–696.

Bychkov A. V., Vavilov S. K., Skiba O. V. et al. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated FBR MOX fuel. Experiment on high BURN-up fuel of the BOR-60 reactor // Proc. Int. Conf. On Future Nuclear Systems: Challenge Towards Second Nuclear Era with Advanced Fuel Cycles. GLOBAL/97. October 5–10. 1997. Pacifico Yokohama. Japan. V. 2. P. 900–905.

Zemann A., Zemann J. Die Kristallstruktur von Langbeinit  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  // Acta Crystallogr. 1975. V. 10. P. 409–413.

American Society for Testing Materials (ASTM). Standard Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste. C. 1220-98. 1998. West Conshohocken. Pennsylvania.