

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКА ОКСИДА МАГНИЯ НА СОСТАВ И ПРОЧНОСТЬ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© С. Е. Винокуров¹, С. А. Куликова¹, В. В. Крупская², Е. А. Тюпина^{3,4}

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

³ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

⁴ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

E-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com

Поступила в Редакцию 13 сентября 2018 г.

После доработки 27 января 2019 г.

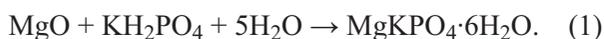
Принята к публикации 28 января 2019 г.

Изучены фазовый состав, морфология частиц и гранулометрический состав коммерческих образцов порошков MgO различной химической чистоты (классификация от тех. до х.ч.), подготовленных путем термообработки при 1300°C в течение 3 ч для последующего синтеза компаунда на основе магний-калий-фосфатной матрицы MgKPO₄·6H₂O, перспективной для отверждения жидких радиоактивных отходов. Установлено, что для получения гомогенного минералоподобного компаунда с прочностью на сжатие около 15 МПа, соответствующего нормативным требованиям к отвержденным формам жидких радиоактивных отходов, необходимо использовать порошок оксида магния с размером частиц не более 50 мкм, которые имеют высокую степень кристалличности (средний размер кристаллитов не менее 40 нм). При этом отмечено, что примеси в порошке MgO соединений металлов, прежде всего кремния, кальция и железа, не оказывают влияния на условия синтеза и механическую прочность компаунда.

Ключевые слова: оксид магния; магний-калий-фосфатный компаунд; радиоактивные отходы; фазовый состав; структура; прочность на сжатие

DOI: 10.1134/S0044461819040042

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), образующиеся при функционировании ядерного топливного цикла, должны быть максимально сконцентрированы и переведены в стабильную отвержденную форму, пригодную для контролируемого хранения и (или) окончательного захоронения. Ранее в работах [1–9] была показана эффективность и универсальность технологии отверждения ЖРО различного химического и радионуклидного состава с использованием магний-калий-фосфатного (МКФ) компаунда на основе низкотемпературной минералоподобной матрицы MgKPO₄·6H₂O. Матрица образуется при температуре производственного помещения и атмосферном давлении в результате кислотно-основной реакции



Порошок оксида магния MgO, используемый в качестве затвердителя смеси в реакции (1), в промышленных объемах изготавливают при обжиге при 700–800°C карбонатных минералов (магнезит, доломит). При этом состав и структура получаемых порошков MgO могут различаться, что влияет на качество получаемого МКФ компаунда. Так, ранее в работах [8–10] была отмечена необходимость предварительной высокотемпературной (1300–1500°C) термообработки MgO для снижения его химической активности и как следствие оптимизации скорости реакции (1).

Настоящая работа посвящена изучению влияния морфологии, размера и состава частиц порошка MgO на фазовый состав и механическую прочность МКФ компаунда.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали коммерчески доступные образцы порошка MgO с различной квалификацией по химической чистоте (табл. 1, образцы № 1–4). Образцы MgO были предварительно прокалены при 1300°C в течение 3 ч в высокотемпературной лабораторной электропечи SNOL 30/1300 (AB UMEGA, Литва).

Фазовый состав образцов MgO и МКФ компаунда определяли методом рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра Ultima-IV (Rigaku, Япония). Расшифровку рентгенодифракционных данных, математическую обработку и фазовую диагностику образцов проводили с использованием программного пакета Jade 6.5 (MDI, США) с подключенной порошковой базой данных PDF-2. Средний размер кристаллитов d в изученных образцах рассчитывали по формуле Шеррера

$$d = K\lambda / FW(S)\cos\theta, \quad (2)$$

где θ — положение рефлекса на дифрактограмме, K — фактор формы, $FW(S)$ — уширение рефлекса (полуширина), λ — длина волны рентгеновского излучения.

Исследования структуры и элементного состава образцов MgO проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов LEO Supra 50 VP (LEO Carl Zeiss SMT Ltd, Германия) и Mira3 LM (Tescan, Чехия), энергодисперсионного рентгеновского детектора X-MAX 50 (Oxford Instruments, Великобритания), а также рентгенофлуоресцентного спектрометра Axiom Advanced PW 4400/04 (Philips, Нидерланды).

Гранулометрический состав образцов MgO определяли с помощью лазерного дифракционного гранулометра Analysette 22 NanoTec (Fritsch, Германия), в том числе при использовании ультразвука мощ-

ностью 70 Вт с частотой 36 кГц. Распределение по размерам рассчитывали по алгоритму, основанному на интегральном уравнении Фредгольма.

Механическую прочность полученных МКФ компаундов определяли при использовании испытательной машины Sybertronic 500/50 kH (TESTING Bluhm & Feuerherdt GmbH, Германия).

Обсуждение результатов

Состав и морфология частиц образцов MgO. Установлено, что доминирующей фазой во всех изученных образцах является периклаз, который идентифицируется по рефлексам 2.43, 2.11 и 1.49 Å (рис. 1, а–г). Средний размер кристаллитов образцов № 1–4 составлял 44, 35, 20 и 65 нм соответственно. Следует отметить, что подготовленные при высокотемпературной обработке образцы MgO не содержат примеси гидроксида магния Mg(OH)₂ (брусит), которая обычно присутствует в значительном количестве (от единиц до десятков мас%) в исходных коммерческих образцах MgO [11], что приводит к недопустимому повышению скорости реакции (1) и получению неомогенного компаунда с низкой прочностью.

В отличие от образцов № 1–3 образец № 4 (рис. 1, г) содержит примеси кристаллических железосодержащих фаз (что, очевидно, определяет коричневый цвет образца, табл. 1): гетит (4.17 Å), гематит (2.68 Å) и магнетит (2.52 Å), а также кальцит (3.04 Å) и ряд других химических соединений (рефлексы 3.64, 3.17, 3.04, 2.75, 1.94, 1.81 Å), которые невозможно отнести к стандартным минеральным фазам из-за специфических показателей межплоскостных расстояний и низких интенсивностей.

При изучении морфологии, гранулометрического и элементного состава порошков MgO установлено следующее. Образец № 1 состоит из кристаллических частиц размером от 100 нм преимуществен-

Таблица 1

Образцы оксида магния, использованные в исследованиях

№ образца	Квалификация по чистоте	ГОСТ	Описание образца	Поставщик
1	х.ч.	4526–75	Мелкодисперсный порошок белого цвета	ООО «РусХим»
2	ч.д.а.		Гранулированный порошок белого цвета	АО «Реахим»
3	«чистый»		То же	АО «Реахим»
4	тех.	844–79	Мелкодисперсный порошок светло-коричневого цвета	ООО «Группа Магнезит»

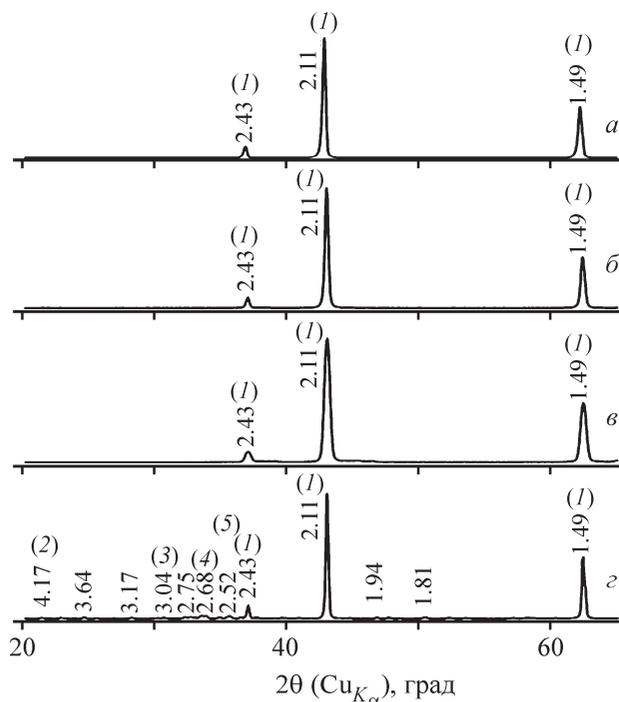


Рис. 1. Дифрактограммы образцов оксида магния № 1–4 (а–г соответственно).

1 — MgO (периклаз), 2 — FeO(OH) (гетит), 3 — CaCO₃ (кальцит), 4 — Fe₂O₃ (гематит), 5 — Fe₃O₄ (магнетит).

но правильной кубической формы и их агломератов (рис. 2, а, б). Распределение частиц по размерам можно охарактеризовать как мономодальное со значением 33 мкм и осложнениями в области малых размеров со значениями менее 4, а также 8, 16 и 24 мкм (рис. 3, а, б). При этом воздействие ультразвука приводит к разрушению агломератов с размером 25–40 мкм и получению порошка, 95% частиц которого имеют размер менее 20 мкм, причем 40% частиц — менее 4 мкм (рис. 3, а, б). Общее содержание в образце № 1 примесей металлов в расчете на их оксиды составляет не более 0.14 мас% (табл. 2).

Образец № 2 состоит из гранулированных частиц преимущественно правильной сферической формы (рис. 2, в, г) и их агломератов, при этом 75% частиц порошка имеют размер 50–200 мкм (бимодальный характер распределения частиц с модами 86 и 204 мкм), 15% — менее 50 мкм, 10% — более 200 мкм (рис. 3, в, г). После воздействия ультразвука агломераты размером 80–180 мкм разрушаются, 90% полученных частиц имеют размер менее 80 мкм, 10% — более 180 мкм. Среднее содержание равномерно распределенных примесей SiO₂ и CaO в образце № 2 составляет 0.36 и 0.30 мас% соответственно, также обнаружены в следовых количествах сера, марганец и никель (табл. 2). Отмечено, что состав и морфология частиц образцов № 2 и 3 в целом аналогичны.

Образец № 3 представлен частицами в основном сферической формы (рис. 2, д, е), моды распределения соответствуют 94 и 197 мкм (рис. 3, д, е). При воздействии ультразвука агломераты среднего размера 70–180 мкм разрушаются, таким образом, около 90% полученных частиц становятся размером менее 75 мкм, а около 10% — более 180 мкм. Примеси SiO₂, CaO и P₂O₅ в образце № 3 составляют в среднем 0.14, 0.27 и 0.07 мас% соответственно (табл. 2). При этом по данным микроанализа содержание кремния в отдельных обнаруженных частицах может достигать 1.26 мас%, кальция — 1.14 мас%.

Образец № 4 — порошок, состоящий из частиц неправильной формы (рис. 2, ж, з) со средним размером около 20–30 мкм с отдельными агломератами до 55 мкм, что в целом идентично образцу № 1 (рис. 3, а). Распределение частиц по размерам носит бимодальный характер с модами 23 и 42 мкм (рис. 3, ж, з). Установлено незначительное воздействие ультразвука на распределение частиц по размерам, что свидетельствует о низкой агломерированности образца № 4. Данные о среднем содержании примесей в образце приведены в табл. 2. При этом

Таблица 2

Химический состав исследованных образцов MgO по результатам рентгенофлуоресцентного анализа

№ образца	Содержание компонентов (в пересчете на оксиды), мас%	
	MgO	примеси
1	99.86	SiO ₂ — 0.08; CaO — 0.01; Fe ₂ O ₃ — 0.04; ZnO — 0.01
2	99.28	SiO ₂ — 0.36; CaO — 0.30; SO ₃ — 0.04; MnO — 0.01; NiO — 0.01
3	99.52	SiO ₂ — 0.14; CaO — 0.27; P ₂ O ₅ — 0.07
4	84.86	SiO ₂ — 6.85; CaO — 6.12; Fe ₂ O ₃ — 1.84; P ₂ O ₅ — 0.16; SO ₃ — 0.08; Cr ₂ O ₃ — 0.05; TiO ₂ — 0.04

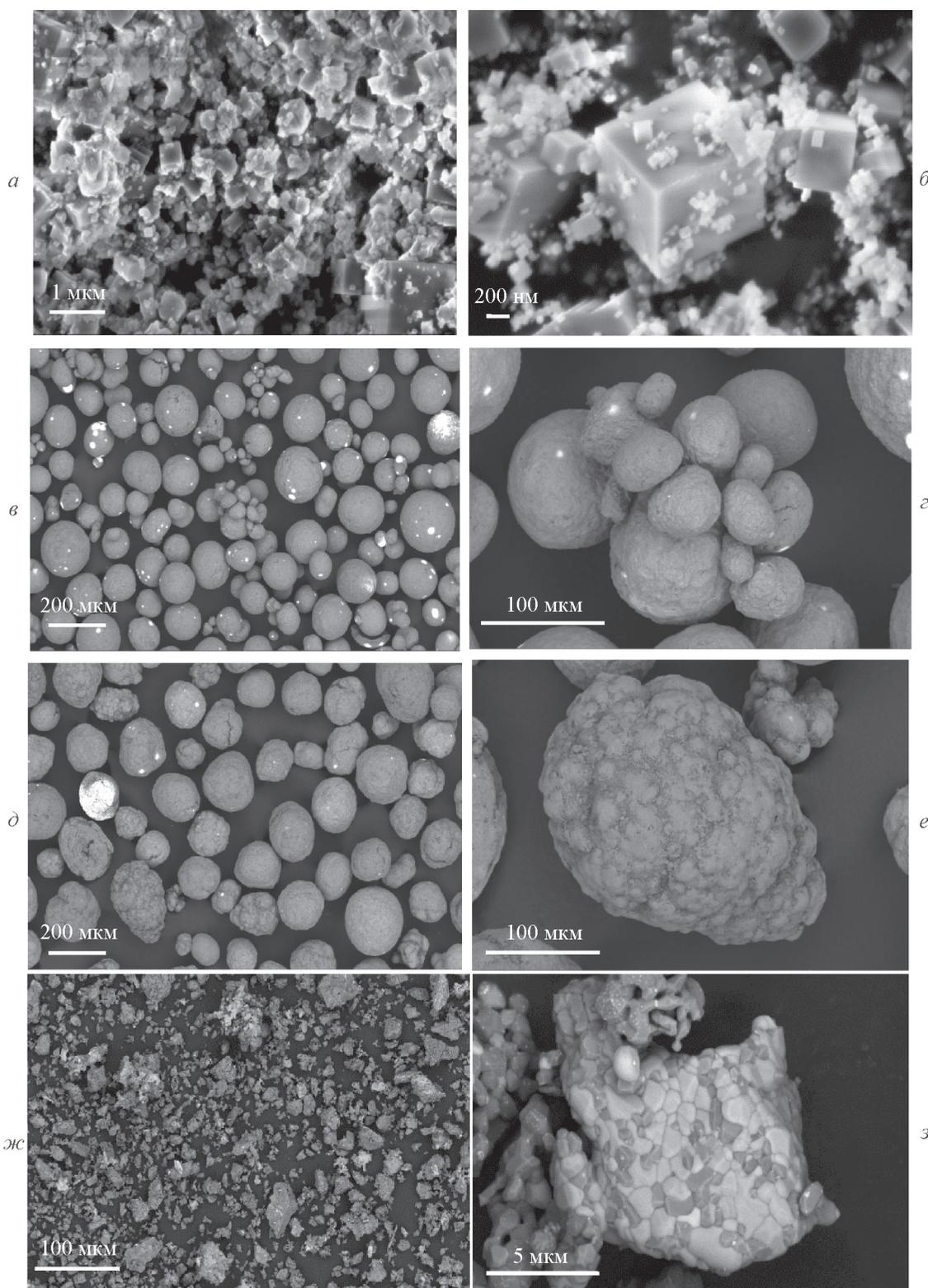


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов оксида магния № 1 (а, б), 2 (в, г), 3 (д, е) и 4 (ж, з) в обратно-отраженных электронах при различном увеличении.

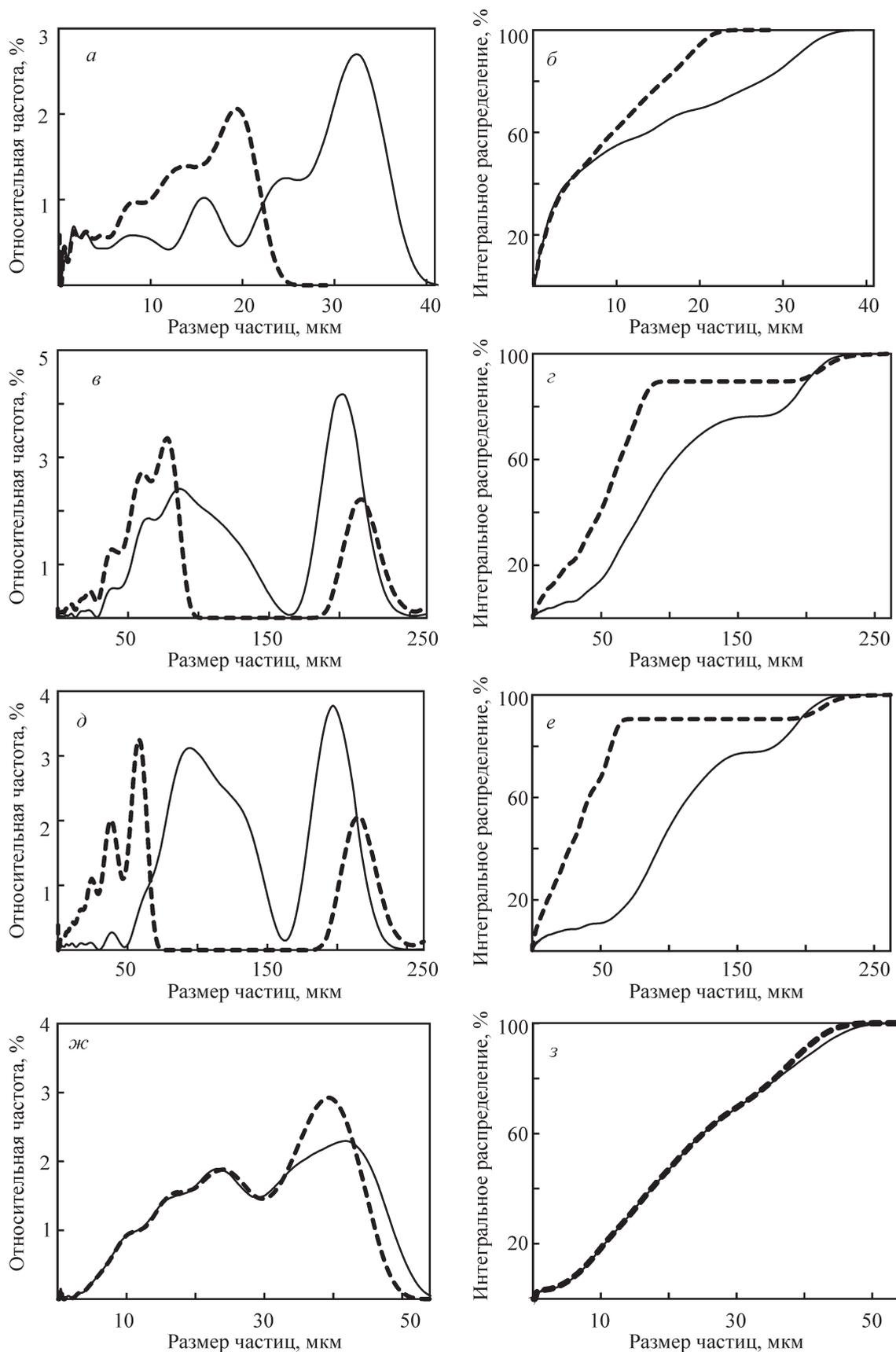


Рис. 3. Распределение по размерам частиц образцов оксида магния № 1 (а, б), 2 (в, г), 3 (д, е) и 4 (ж, з). Штриховая кривая — после воздействия ультразвука на порошки.

в образце обнаружены отдельные кристаллические частицы (рис. 2, з), обогащенные по примесным металлам, что соответствует результатам рентгенофазового анализа (рис. 1, з). Содержание кремния и кальция в таких частицах достигает 19.00 и 7.65 мас% соответственно, меди и алюминия — до 0.31 и 0.10 мас% соответственно. По данным микроанализа установлено, что образец кроме фаз, идентифицированных по данным на рис. 1, з, содержит примеси кристаллических фаз оксида кремния (кварц) и сульфида железа (пирит).

Таким образом, классификация по химической чистоте исследованных образцов MgO соответствует заявленной поставщиками. Отмечены значительные различия в морфологии частиц порошков: средний размер частиц образцов № 1 и 4 до 10 раз меньше

размера частиц образцов № 2 и 3. При этом результаты изучения минерального состава и особенностей морфологии и размеров частиц образца № 4 позволяют предположить, что этот образец подвергался предварительному химическому воздействию (вероятно, кислотной обработке).

Механическая прочность и фазовый состав МКФ компаундов, синтезированных при использовании образцов MgO. Образцы МКФ компаунда получали по реакции (1) в соответствии с методикой, представленной в работе [4], при массовом соотношении $MgO:H_2O:K_2HPO_4 = 1:2:3$, за исключением компаунда, синтезированного с использованием образца MgO № 4, где данное соотношение составляло 1.2:2:3 из-за пониженного содержания MgO в образце (табл. 2). Время схватывания реакционной смеси составило:

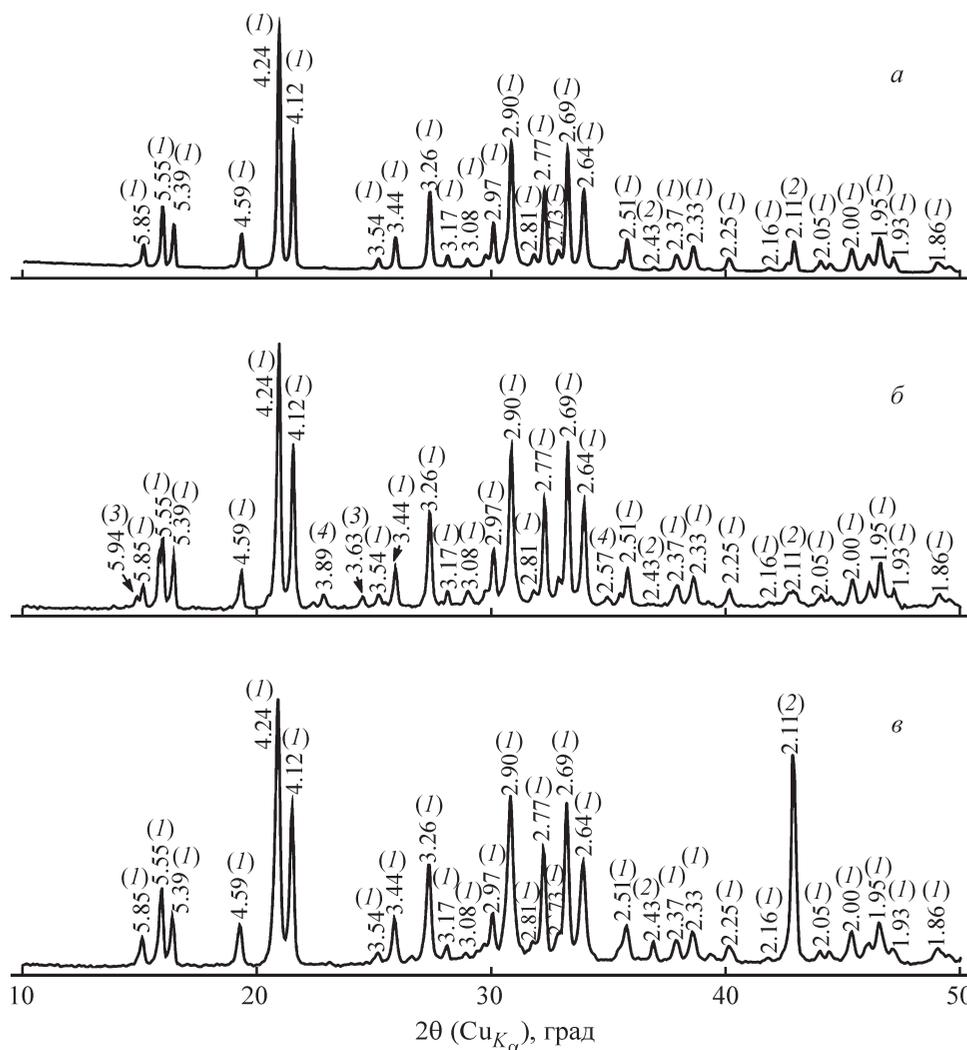


Рис. 4. Дифрактограммы компаундов, полученных при использовании образцов оксида магния № 1 (а), 2 (б), 4 (в). 1 — $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (К-струвит), 2 — MgO (периклаз), 3 — $Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$ (магния гипофосфит гексагидрат), 4 — $Mg(NH_4)_2H_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (шертелит).

с использованием образцов № 1 и 4 — около 30 мин, образцов № 2 и 3 — около 20 ч. Полученные образцы компаундов кубической формы со стороной 20 мм выдерживали во фторопластовых формах в течение 15 сут для набора прочности.

Прочность на сжатие полученных МКФ компаундов, приготовленных при использовании образцов оксида магния № 1 и 4, составляет 12–18 МПа, что соответствует действующим требованиям к компаундам для отверждения ЖРО (не менее 4.9 МПа) и отвечает данным работы [4]. В то же время компаунды, полученные при использовании образцов оксида магния № 2 и 3, расслоились и оказались хрупкими. Вероятная причина состоит в том, что крупные размеры и высокая агломерированность частиц образцов № 2 и 3 (рис. 3, *в–е*) препятствовала полному протеканию реакции формирования МКФ матрицы и как следствие привела к снижению гомогенности и механической прочности компаундов.

Дифрактограммы синтезированных МКФ компаундов представлены на рис. 4 (за исключением дифрактограммы компаунда, полученного с использованием образца MgO № 3, вследствие ее полной идентичности рис. 4, *б*). Установлено, что основной кристаллической фазой изученных образцов является целевая фаза МКФ матрицы состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ — аналог *K*-струвита [12] (основные рефлексы при 4.24 и 4.12 Å). В составе МКФ компаундов также присутствует фаза MgO (периклаз), что связано с избытком использованного MgO относительно стехиометрии реакции (1).

Отмечено, что МКФ компаунды, синтезированные с использованием образцов оксида магния № 2 и 3, содержат фазы со структурой гексагидрата гипофосфита магния $[Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O]$ и шертелита $[Mg(NH_4)_2H_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ (рис. 4, *б*). Очевидно, что наличие данных фаз приводит к нарушению физико-химической устойчивости компаундов, что подтверждает их низкую прочность на сжатие. Кроме того, присутствие легкорастворимой фазы $Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$ (растворимость 11.8 г/100 мл воды) может привести к разрушению компаунда в течение его длительного хранения при возможном контакте с грунтовыми водами.

В то же время показано, что использование высококристаллического образца оксида магния № 4 позволяет синтезировать МКФ матрицу (рис. 4, *в*), несмотря на низкую квалификацию образца по химической чистоте. Таким образом, показанная эффективность использования коммерчески доступного образца № 4 (его стоимость до 10 раз ниже стоимости образцов № 1–3) свидетельствует о перспективности

его практического использования для отверждения ЖРО с использованием МКФ матрицы, однако при условии контроля содержания оксида магния и соответствующей корректировки соотношения связующих согласно реакции (1).

Выводы

Необходимым условием для приготовления минералоподобного магний-калий-фосфатного компаунда с высокой механической прочностью (в среднем 15 МПа), соответствующей требованиям к матричным материалам для отверждения жидких радиоактивных отходов, наряду с предварительной высокотемпературной ($\geq 1300^\circ C$) обработкой используемого оксида магния является размер частиц порошка не более 50 мкм при высокой степени их кристалличности (размер кристаллитов не менее 40 нм).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, а изучение свойств компаундов — за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10539).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Винокуров Сергей Евгеньевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1384-1066>

Куликова Светлана Анатольевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4222-1584>

Крупская Виктория Валерьевна, к.г.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6127-748X>

Тютинна Екатерина Александровна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5151-4034>

Список литературы

- [1] Дмитриева А. В., Каленова М. Ю., Куликова С. А., Кузнецов И. В., Коцеев А. М., Винокуров С. Е. // ЖПХ. Т. 91. № 4. С. 572–577 [Dmitrieva A. V., Kalenova M. Yu., Kulikova S. A., Kuznetsov I. V., Koshcheev A. M., Vinokurov S. E. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 641–646].
- [2] Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Myasoedov B. F. // Materials. 2018. V. 11. N 6. ID. 976.

- [3] Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Krupskaya V. V., Danilov S. S., Gromyak I. N., Myasoedov B. F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. V. 315. N 3. P. 481–486.
- [4] Винокуров С. Е., Куликова С. А., Крупская В. В., Мясоедов Б. Ф. // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 1. С. 66–73 [Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Krupskaya V. V., Myasoedov B. F. // Radiochem. 2018. V. 60. N 1. P. 70–78].
- [5] Винокуров С. Е., Куликова С. А., Крупская В. В., Мясоедов Б. Ф. // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 105–113.
- [6] Stefanovsky S. V., Yudinsev S. V., Vinokurov S. E., Myasoedov B. F. // Geochem. Int. 2016. V. 54. N 13. P. 1136–1156.
- [7] Myasoedov B. F., Kalmykov S. N., Kulyako Yu. M., Vinokurov S. E. // Geochem. Int. 2016. V. 54. N 13. P. 1156–1167.
- [8] Vinokurov S. E., Kulyako Yu. M., Slyuntchev O. M., Rovny S. I., Myasoedov B. F. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 385. N 1. P. 189–192.
- [9] Винокуров С. Е., Куляко Ю. М., Слюнчев О. М., Ровный С. И., Ваг А. С., Мэлони М. Д., Мясоедов Б. Ф. // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 1. С. 56–62. [Vinokurov S. E., Kulyako Yu. M., Slyunchev O. M., Rovnyi S. I., Wagh A. S., Maloney M. D., Myasoedov B. F. // Radiochem. 2009. V. 51. N 1. P. 65–72].
- [10] Wagh A. S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. 2nd Ed. Elsevier: Amsterdam, 2016. 422 p.
- [11] Tan Y., Yu H., Li Y., Wu Ch., Dong J., Wen J. // Ceram. Int. 2014. V. 40. N 8. P. 13543–13551.
- [12] Graeser S., Postl W., Bojar H.-P., Berlepsch P., Armbruster T., Raber T., Ettinger K., Walter F. // Eur. J. Mineralogy. 2008. V. 20. N 4. P. 629–633.
-