

ИММОБИЛИЗАЦИЯ УРАНА В МАТРИЦЕ Al_2O_3

© 2021 г. В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, М. П. Горбачева, И. А. Румер,
А. А. Бессонов, В. Б. Крапухин, С. А. Кулюхин*

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: Kulyukhin@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 22.07.2020, после доработки 07.09.2020, принята к публикации 14.09.2020

Исследована иммобилизация урана в матрице Al_2O_3 . Модифицирование прекурсоров Al_2O_3 , содержащих 10 мас% $UO_2(NO_3)_2$, проводили тремя способами: 1) нагревание прекурсора на воздухе в течение 5 ч при температурах 573, 973 и 1273 К; 2) обработка прекурсора раствором 0.5 моль/л гидразин-гидрата (ГГ) в течение 2 ч, высушивание до воздушно-сухого состояния при 383 К с последующим нагреванием на воздухе в течение 5 ч при температурах 573, 973 и 1273 К; 3) обработка прекурсора раствором 2.0 моль/л аммиака с последующим высушиванием и нагреванием, как в способе (2). Анализ рентгенограмм синтезированных композитов показал, что прокаливание материалов до $T \sim 600$ К приводит к образованию в составе композитов гидратов UO_3 различного состава, а при $T > 950$ К – U_3O_8 . Установлено, что через 24 ч контакта композитов с H_2O при 298 К величина выщелачивания урана из исследованных образцов равна $\sim(10^{-2}-10^{-3})$ г U/(г · сут) для образцов, прокаленных при 383 и 573 К, и $\sim(10^{-4}-10^{-5})$ г U/(г · сут) для образцов, прокаленных при 973 и 1273 К.

Ключевые слова: оксид алюминия, уран, выщелачивание.

DOI: 10.31857/S0033831121050099

В настоящее время одним из вариантов промежуточного хранения долгоживущих радионуклидов, выделяемых при переработке ОЯТ, до окончательного решения вопроса обращения с ними может быть хранение радионуклидов в устойчивой форме после их иммобилизации на неорганическом носителе. Радионуклиды переводят в отвержденное состояние путем упаривания их растворов досуха в присутствии неорганического сорбента (процесс сверхстехиометрической сорбции). Конечными продуктами являются насыщенный радионуклидами неорганический сорбент (твердая фаза) и очищенный конденсат (жидкая фаза).

В работах [1–5] описан метод концентрирования радиоактивных элементов путем сверхстехиометрической сорбции радионуклидов на силикагеле. Данный способ позволяет получить конечный продукт со следующим содержанием Cs, Sr, Tc и актинидов (Np, Pu) в матрице силикагеля (мг/г): Cs 500, Sr 200, Tc 400, Np 1300, Pu 800. Главным недостатком такого способа иммобилизации радиоактивных элементов является высокая вымываемость радио-

нуклидов из неорганических матриц. Поэтому всегда проводят кальцинацию солей радиоактивных элементов. В работе [5] после прокаливания насыщенного радионуклидами силикагеля при температуре 473–698 К получены формы для промежуточного хранения Np, Pu и Tc в виде гранулированной матрицы с иммобилизованными Np_2O_5 , $Pu(SO_4)_2$ и TcO_2 . При необходимости радионуклиды могут быть извлечены десорбцией и отправлены на повторное использование или переведены в более устойчивые матрицы и захоронены. Одновременно отмечено, что для данного процесса разработана общая структура технологической схемы, причем для действующей технологии завода РТ-1 проведена опытно-промышленная проверка по получению формы промежуточного хранения нептуния при переработке его десорбата.

Основным недостатком предлагаемого способа является тот факт, что при упаривании растворов радионуклидов досуха в присутствии неорганического сорбента кристаллическая фаза соединений радиоактивных элементов образуется не только

внутри силикагеля, но и на его поверхности. В результате при любом механическом воздействии на силикагель возможно удаление пылеобразной массы соединений радиоактивных элементов с поверхности гранул. Кроме того, при полном упаривании раствора возможно образование порошкообразных солей радиоактивных элементов вне матрицы силикагеля, поскольку последняя фракция раствора, насыщенная солями радионуклидов, может оказаться вне матрицы на дне емкости, в которой проводят упаривание. Образование пылящих высокоактивных порошков усложнит проведение любых последующих операций.

С учетом возможности использования гранулированных материалов в качестве матриц для промежуточного хранения долгоживущих радионуклидов, выделяемых при переработке ОЯТ, представляется актуальным исследование возможности применения гранулированного Al_2O_3 для иммобилизации долгоживущих актинидов. В этой связи цель работы состояла в изучении процесса иммобилизации урана (аналог Np, Pu) в матрице Al_2O_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки х.ч., дистиллированную воду, гранулированный Al_2O_3 (ТУ 2163-004-81279872-01) в виде шариков диаметром 6–8 мм. Гидразин-гидрат и аммиак были марки х.ч.

Во избежание образования порошкообразного $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ вне матрицы Al_2O_3 импрегнирование гранулированного Al_2O_3 проводили методом пропитки матрицы водными растворами $UO_2(NO_3)_2$ с последующим высушиванием при 383 К до воздушно-сухого состояния. Объем раствора составлял ~50% свободного объема Al_2O_3 . Количество $UO_2(NO_3)_2$ в водном растворе соответствовало его содержанию в гранулированных Al_2O_3 , равному 10 мас%. Время выдержки гранул Al_2O_3 , пропитанных водным раствором $UO_2(NO_3)_2$, перед высушиванием при 383 К составляло 2 ч. Следует отметить, что метод пропитки позволяет использовать более концентрированные растворы уранилнитрата.

Модифицирование прекурсоров Al_2O_3 , содержащих 10 мас% $UO_2(NO_3)_2$ или ~4.75 мас% U, проводили тремя способами. Первый заключался

в нагревании прекурсора на воздухе в течение 5 ч при температурах 573, 973 и 1273 К. Второй способ заключался в обработке прекурсоров раствором 0.5 моль/л гидразин-гидрата (ГГ) в течение 2 ч с последующим высушиванием при 383 К до воздушно-сухого состояния и нагреванием на воздухе в течение 5 ч при температурах 573, 973 и 1273 К. Объем раствора ГГ, взятого для обработки прекурсоров, составлял ~80% свободного объема Al_2O_3 . Третий способ заключался в обработке прекурсоров раствором 2.0 моль/л аммиака в течение 2 ч с последующим высушиванием при 383 К до воздушно-сухого состояния и нагреванием на воздухе в течение 5 ч при температурах 573, 973 и 1273 К. Объем раствора NH_4OH , взятого для обработки прекурсоров, составлял ~80% свободного объема Al_2O_3 .

Синтезированные композитные материалы (далее – композиты) и их обозначения приведены в табл. 1.

Физические адсорбционные характеристики исследованных композитов определяли на анализаторе Nova 2200 фирмы Quantachrome Instruments (США). В работе в качестве адсорбата использовался азот марки 0. Определение физических адсорбционных характеристик проводили при температуре жидкого азота (77.350 К).

Механическую прочность гранул композитов измеряли на приборе МП-2С, схема которого приведена в работе [6]. Образцы исследованных композитов представляют собой смесь частиц – колотых, полусферических и сферических. Для измерения отбирали сферические гранулы со средним диаметром 0.07 ± 0.01 см в количестве 12 шт. Гранулы испытывали на сжатие в статических условиях на приборе МП-2С при скорости нагружения $0.1 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$. Механическая прочность гранул $P_{\text{ср}}$ ($\text{кг} \cdot \text{см}^{-2}$) рассчитана на основании проведенных измерений по следующей формуле:

$$P_{\text{ср}} = 4P/\pi d^2, \quad (1)$$

где P – нагрузка (кг), d – диаметр гранул исследованных сорбционных материалов (см).

Порошкообразные рентгенограммы синтезированных композитов на основе Al_2O_3 , содержащего соединения урана, получали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern Panalytical (Netherlands) при следующих параметрах: излучение CuK_{α} (длина волны 1.542 Å),

Таблица 1. Условия синтеза и обозначения урансодержащих композитов на основе γ - Al_2O_3^a

Условия синтеза	Обозначение
Нагрев Al_2O_3 -10 мас% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в течение 24 ч при 383 К	Al_2O_3 -U
Нагрев Al_2O_3 -U в течение 5 ч при 573 К	Al_2O_3 -U-573
Нагрев Al_2O_3 -U в течение 5 ч при 973 К	Al_2O_3 -U-973
Нагрев Al_2O_3 -U в течение 5 ч при 1273 К	Al_2O_3 -U-1273
1) Пропитка Al_2O_3 -10 мас% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ раствором 0.5 моль/л ГГ в течение 2 ч; 2) нагрев в течение 24 ч при 383 К	Al_2O_3 -U-ГГ
Нагрев Al_2O_3 -U-ГГ в течение 5 ч при 573 К	Al_2O_3 -U-ГГ-573
Нагрев Al_2O_3 -U-ГГ в течение 5 ч при 973 К	Al_2O_3 -U-ГГ-973
Нагрев Al_2O_3 -U-ГГ в течение 5 ч при 1273 К	Al_2O_3 -U-ГГ-1273
1) Пропитка Al_2O_3 -10 мас% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ раствором 2.0 моль/л NH_4OH в течение 2 ч; 2) нагрев в течение 24 ч при 383 К	Al_2O_3 -U-Амк
Нагрев Al_2O_3 -U-Амк в течение 5 ч при 573 К	Al_2O_3 -U-Амк-573
Нагрев Al_2O_3 -U-Амк в течение 5 ч при 973 К	Al_2O_3 -U-Амк-973
Нагрев Al_2O_3 -U-Амк в течение 5 ч при 1273 К	Al_2O_3 -U-Амк-1273

^aГГ – гидразин-гидрат, Амк – аммиак

Ni фильтр, 40 кВ, 15 мА. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 с^{-1} и шаге сканирования 2θ , равном 0.011 град.

Эксперименты по выщелачиванию урана из композитов в H_2O проводили при температуре 298 К в течение 24 ч. Содержание урана в выщелатах определяли методом масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре марки iCAP Qc (Thermo Scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики синтезированных композитов на основе Al_2O_3 , содержащего соединения урана.

Как видно из табл. 2, условия синтеза композитов существенным образом сказываются на их физических адсорбционных характеристиках.

Повышение температуры прокаливания композитов от 383 до 973 К приводит к увеличению всех их физических адсорбционных характеристик. Так, удельная поверхность увеличивается в ~ 1.5 – 2.0 раза, объем пор – в ~ 1.8 – 2.2 раза и средний диаметр пор – в ~ 1.1 – 1.3 раза (опыты 1–3, 5–7,

9–11, табл. 2). Дальнейшее нагревание образцов при температуре 1273 К приводит к резкому снижению удельной поверхности (в ~ 5 – 10 раз) и объема пор (в ~ 3 – 6 раз), но одновременно к заметному возрастанию среднего размера пор (в ~ 2.5 – 3.5 раза) (опыты 4, 8, 12, табл. 2).

Аналогичная картина наблюдалась при исследовании механической прочности композитов на сжатие. Так, повышение температуры прокаливания композитов от 383 до 973 К практически не сказывается на их механической прочности. Независимо от условий синтеза композитов механическая прочность находится в диапазоне от 65 до 85 кг/см². При увеличении температуры прокаливания до 1273 К механическая прочность композитов уменьшается в ~ 4 – 8 раз до значения 11–18 кг/см². Уменьшение механической прочности хорошо коррелирует с увеличением среднего размера пор и уменьшением удельной поверхности, т.е. в результате прокаливания при 1273 К происходит рост кристаллитов с образованием крупных агрегатов с относительно рыхлой структурой.

Изменение вышеуказанных характеристик образцов в процессе нагревания может быть связано с различными факторами, такими как взаимодействие Al_2O_3 с продуктами терморазложения различных соединений урана, образование различных

Таблица 2. Физические адсорбционные характеристики и механическая прочность композитов на основе Al₂O₃, содержащего соединения урана

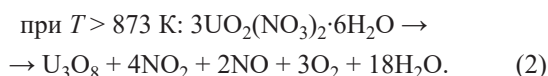
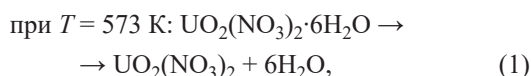
Номер опыта	Композитный материал	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм ^a	$P_{ср}$, кг/см ²
1	Al ₂ O ₃ -U	106.8	0.17	4.04	67 ± 5
2	Al ₂ O ₃ -U-573	135.2	0.20	4.10	82 ± 7
3	Al ₂ O ₃ -U-973	179.6	0.33	5.12	84 ± 10
4	Al ₂ O ₃ -U-1273	18.2	0.06	13.22	11 ± 2
5	Al ₂ O ₃ -U-ГГ	100.1	0.16	4.06	72 ± 3
6	Al ₂ O ₃ -U-ГГ-573	115.1	0.18	4.08	65 ± 5
7	Al ₂ O ₃ -U-ГГ-973	153.8	0.29	5.07	75 ± 6
8	Al ₂ O ₃ -U-ГГ-1273	16.8	0.05	13.22	15 ± 2
9	Al ₂ O ₃ -U-Амк	92.5	0.15	4.06	78 ± 6
10	Al ₂ O ₃ -U-Амк-573	118.0	0.18	4.09	80 ± 10
11	Al ₂ O ₃ -U-Амк-973	187.5	0.33	4.97	73 ± 4
12	Al ₂ O ₃ -U-Амк-1273	18.2	0.05	12.98	18 ± 2

^aПриведено среднее значение размера пор

химических форм урана в матрице Al₂O₃, фазовый переход γ -Al₂O₃ в α -Al₂O₃.

Известно, что при нагревании γ -Al₂O₃ до 1273 К происходит фазовый переход γ -Al₂O₃ в α -Al₂O₃ [7]. Одновременно в результате терморазложения соединений, входящих в состав прекурсоров исследованных композитов, происходит изменение химической формы урана в матрице Al₂O₃.

Так, при нагревании прекурсора Al₂O₃-U на воздухе при температурах 573, 973 и 1273 К возможно протекание следующих реакций:



Исходя из реакций (1) и (2) можно предположить, что в образце Al₂O₃-U-573 уран будет присутствовать в виде безводного UO₂(NO₃)₂, а в образцах Al₂O₃-U-973 и Al₂O₃-U-1273 – в виде U₃O₈. Однако не исключено, что Al₂O₃ может катализировать разложение UO₂(NO₃)₂·6H₂O с образованием различных по составу гидратов UO₃·nH₂O.

При обработке прекурсора Al₂O₃-U раствором ГГ возможно образование UO₂·nH₂O, который при нагревании на воздухе при $T = 573$ К перейдет в UO₂ и при $T > 873$ К окислится до U₃O₈. Поэтому можно предположить, что в образце

Al₂O₃-U-ГГ уран будет присутствовать в виде UO₂·nH₂O, в образце Al₂O₃-U-ГГ-573 – в виде UO₂ и в образцах Al₂O₃-U-ГГ-973 и Al₂O₃-U-ГГ-1273 – в виде U₃O₈.

При обработке прекурсора Al₂O₃-U раствором NH₄OH возможно образование гидроксидной фазы состава UO₂(OH)₂ (или UO₃·H₂O), которая при нагревании на воздухе при $T = 573$ К перейдет в UO₃, а при $T > 873$ К – в U₃O₈. Поэтому можно предположить, что в образце Al₂O₃-U-Амк уран будет присутствовать в виде UO₂(OH)₂, в образце Al₂O₃-U-Амк-573 – в виде UO₃ и в образцах Al₂O₃-U-Амк-973 и Al₂O₃-U-Амк-1273 – в виде U₃O₈. Однако не исключено, что Al₂O₃ может катализировать восстановление UO₃ аммиаком до UO₂.

Визуальное изучение расколотых сферических гранул показало, что распределение урана по грануле неоднородно. Весь уран концентрируется в верхнем слое гранулы, при этом ядро гранулы остается без изменений.

С целью установления возможных форм существования урана в составе композитов для них были получены порошковые рентгенограммы. При этом, учитывая неравномерность распределения соединений урана по объему матрицы Al₂O₃, порошковые рентгенограммы были сняты как для их ядра диаметром около 2 мм (рис. 1), так и для верхнего слоя гранул композитов (рис. 2).

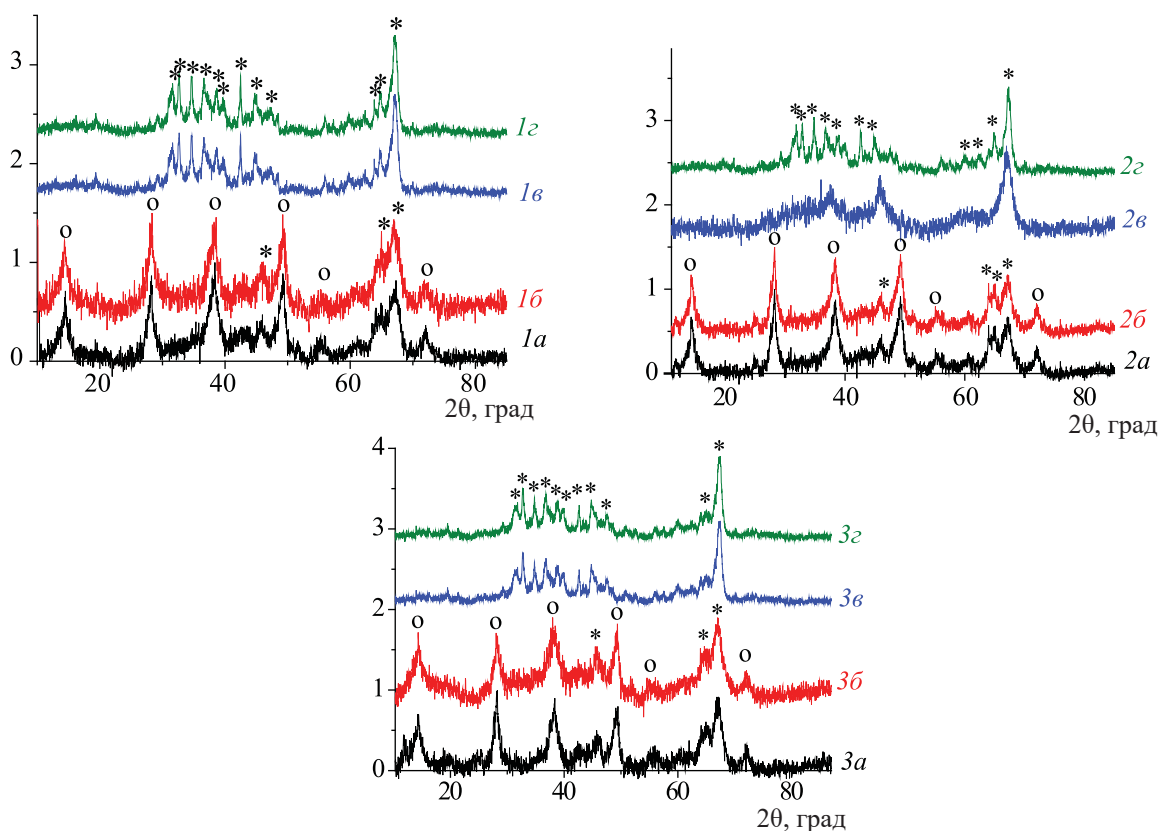


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы ядер гранул исследованных образцов и прекурсоров композитов: *1a* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U}$, *1б* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-573}$, *1в* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-973}$, *1г* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-1273}$; *2a* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ}$, *2б* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ-573}$, *2в* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ-973}$, *2г* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ-1273}$, *3a* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк}$, *3б* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-573}$, *3в* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-973}$, *3г* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-1273}$ (звездочками обозначены рефлексы Al_2O_3 , кружочками – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; то же на рис. 2).

На рис. 1 приведены порошковые рентгенограммы ядер гранул исследованных образцов и прекурсоров композитов. Из рис. 1 видно, что порошковые рентгенограммы ядер гранул всех прекурсоров (дифрактограммы *1a*, *2a* и *3a*) и композитов, прокаленных при 573 К (*1б*, *2б* и *3б*), содержат рефлексы, характерные для Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8]. В то же время порошковые рентгенограммы ядер гранул образцов, прокаленных при 973 К (дифрактограммы *1в*, *2в* и *3в*) и 1273 К (дифрактограммы *1г*, *2г* и *3г*), содержат рефлексы, характерные только для Al_2O_3 [8].

Анализ порошковых дифрактограмм ядер гранул различных прекурсоров и композитов показал, что все полученные порошковые рентгенограммы не содержат интенсивных рефлексов, характерных для соединений урана. Это позволяет сделать вывод о том, что гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пропитываются водными растворами на глубину не более 4 мм.

Таким образом, можно заключить, что состав ядер гранул зависит только от температуры прокаливания материала и не зависит от состава модифицирующих растворов. При этом наблюдается аналогия как между рентгенограммами для материалов, прокаленных при 383 и 573 К, так и для материалов, прокаленных при 973 и 1273 К.

В отличие от ядра гранул состав оболочек весьма различен и содержит помимо Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также различные соединения урана.

Как видно из рис. 2, порошковые рентгенограммы для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-573}$ (дифрактограммы *1a* и *1б*) содержат практически одни и те же рефлексы, часть из которых хорошо совпадает с рефлексами, характерными для Al_2O_3 [8]. Другие полосы характерны для различных соединений урана, включая полосы $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8].

Порошковые рентгенограммы для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-973}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-1273}$ (дифрактограммы *1в* и *1г*, рис. 2)

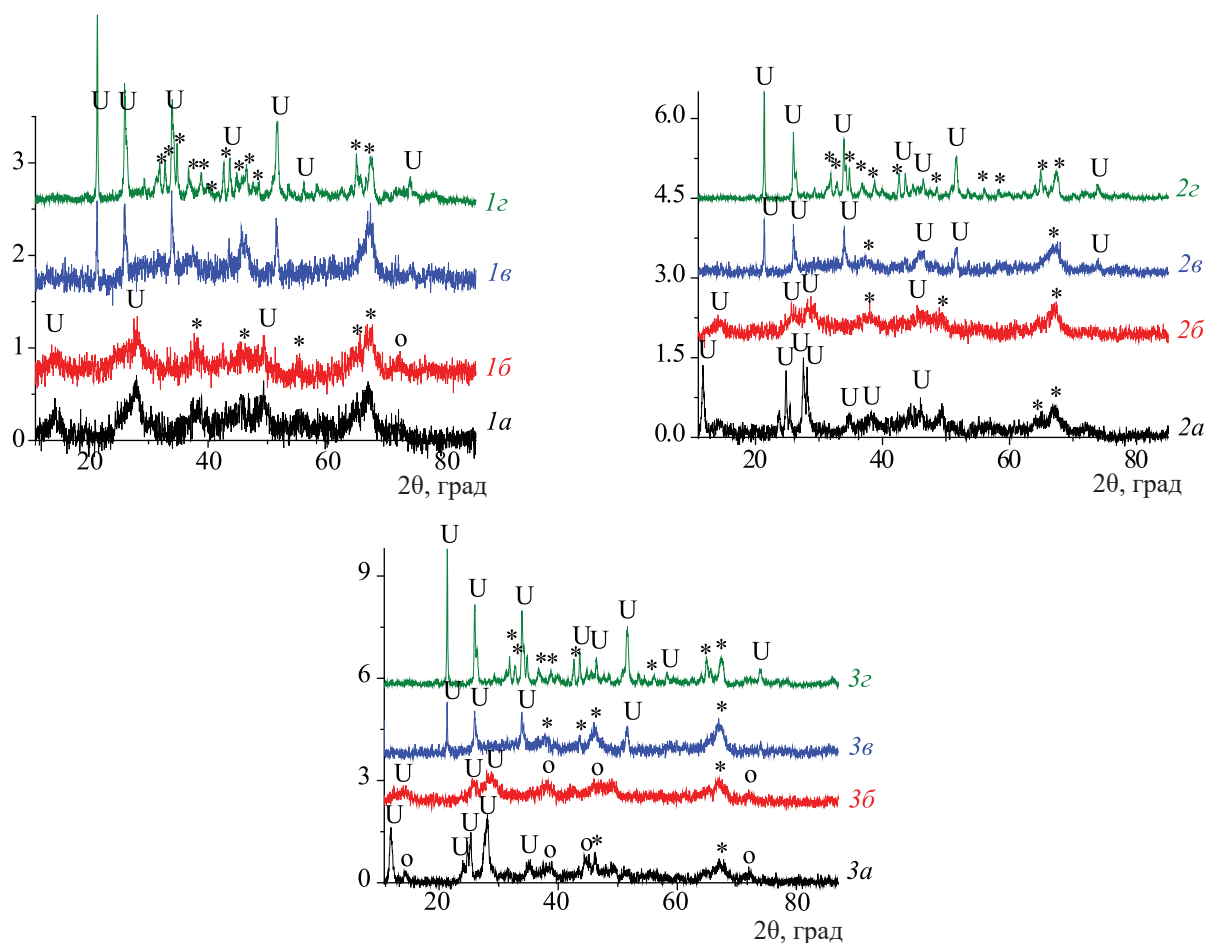


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы оболочек гранул исследованных образцов и прекурсоров композитов: *1a* – Al_2O_3 -U, *1b* – Al_2O_3 -U-573, *1v* – Al_2O_3 -U-973, *1z* – Al_2O_3 -U-1273, *2a* – Al_2O_3 -U-ГГ, *2b* – Al_2O_3 -U-ГГ-573, *2v* – Al_2O_3 -U-ГГ-973, *2z* – Al_2O_3 -U-ГГ-1273, *3a* – Al_2O_3 -U-Амк, *3b* – Al_2O_3 -U-Амк-573, *3v* – Al_2O_3 -U-Амк-973, *3z* – Al_2O_3 -U-Амк-1273. U – рефлексы соединений урана.

также совпадают между собой и содержат практически одни и те же рефлексы, часть из которых характерна для Al_2O_3 [8]. Помимо рефлексов, характерных для Al_2O_3 , в рентгенограммах также присутствуют интенсивные рефлексы, характерные для U_3O_8 [8]. Таким образом, в отличие от Al_2O_3 -U и Al_2O_3 -U-573 основной фазой урана, присутствующей в оболочке гранул композитов Al_2O_3 -U-973 и Al_2O_3 -U-1273, является U_3O_8 .

Для композитов, модифицирование прекурсоров которых проводили путем пропитки раствором ГГ, порошковые рентгенограммы Al_2O_3 -U-ГГ и Al_2O_3 -U-ГГ-573 заметно различаются. Неожиданно оказалось, что порошковая рентгенограмма Al_2O_3 -U-ГГ содержит рефлексы, характерные для $\text{UO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $7\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [8], и не имеет интенсивных реф-

лексов, характерных для $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (дифрактограмма *2a* рис. 2). Отсутствие $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в составе Al_2O_3 -U-ГГ связано с тем, что при синтезе композита, по-видимому, не были достигнуты условия стабилизации UO_2 . Как известно из работы [9], стабилизация фазы UO_2 , образующейся в результате взаимодействия $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с ГГ, происходит только после длительного ее нагревания при температуре 393 К в присутствии маточного раствора, содержащего избыток ГГ.

В дальнейшем после прокаливании образца Al_2O_3 -U-ГГ при температуре 573 К интенсивные полосы гидратов UO_3 исчезают (дифрактограмма *2b* рис. 2). Порошковая рентгенограмма принимает вид, близкий к порошковой рентгенограмме образца Al_2O_3 -U-573.

Порошковые рентгенограммы образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ-973}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ-1273}$ (дифрактограммы 2в и 2г, рис. 2) близки к рентгенограммам образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-973}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-1273}$ (дифрактограммы 1в и 1г, рис. 2) и содержат рефлексы, характерные для Al_2O_3 и U_3O_8 [8].

Анализ порошковых рентгенограмм образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-573}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-973}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-1273}$ (дифрактограммы 3а, 3б, 3в и 3г, рис. 2) показал, что данные дифрактограммы практически совпадают с дифрактограммами образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ}$, прокаленных при аналогичной температуре. Таким образом, в образцах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-573}$ присутствуют гидраты UO_3 , а в $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-973}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-1273}$ – U_3O_8 .

В результате анализа порошковых рентгенограмм синтезированных композитов можно сделать вывод о том, что прокаливание материалов до $T \sim 600$ К приводит к образованию в составе композитов гидратов UO_3 различного состава. При прокаливании материалов выше $T \sim 950$ К в составе композитов происходит образование U_3O_8 .

Поскольку во всех образцах уран присутствует в виде оксидов или их гидратов, то представляло интерес изучить выщелачивание урана из образцов в воду. Нами установлено, что через 24 ч контакта композитов с H_2O при 298 К величина выщелачивания урана из исследованных образцов составляет $\sim(10^{-2}\text{--}10^{-3})$ г U/(г · сут) для образцов, прокаленных при 383 и 573 К, и $\sim(10^{-4}\text{--}10^{-5})$ г U/(г · сут) для образцов, прокаленных при 973 и 1273 К. Важно отметить, что степень выщелачивания урана в воду из образцов, прокаленных при 383 и 573 К, практически совпадает с растворимостью UO_3 (0.001–0.002 г/л при 373–923 К [10]) и $\text{UO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.009 г/л при 298 К [11]). В то же время степень выщелачивания урана из образцов, прокаленных при 973 и 1273 К, практически на 2–3 порядка ниже растворимости чистой U_3O_8 (0.012 г/л при 623 К [10]). Резкое уменьшение степени выщелачивания U из Al_2O_3 связано, по-видимому, с тем фактом, что в матрице Al_2O_3 , прокаленной при 973 и 1273 К, доступ молекул воды к центрам кристаллизации урана существенно затруднен.

В заключение следует отметить, что Al_2O_3 , как и силикагель, может быть использован в качестве матрицы для промежуточного хранения долгоживу-

щих радионуклидов, таких как Np, Pu и Tc. Кроме того, неорганические матрицы, включая Al_2O_3 , могут быть использованы для временного контролируемого хранения Cm после его разделения с Am с возможностью дальнейшего извлечения Pu, накопленного в результате распада Cm. Одновременно кальцинированные минеральные матрицы, содержащие различные радионуклиды, могут быть использованы для их долговременного захоронения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Часть измерений была выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 34П «Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов» (акад. А.Ю. Цивадзе)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Атомиздат, 1977. С. 150–151, 196–200.
2. *Nardova A.K., Filippov E.A., Korchenkin K.K., Dzekun E.G., Mashkin A.N.* // Proc. Int. Conf. on Decommissioning and Decontamination and on Nuclear and Hazardous Waste Management (Spectrum'98). Denver, USA, Sept. 13–18, 1998. Vol. 1. P. 738.
3. *Dzekun E.G., Korchenkin K.K., Mashkin A.N., Kolupaev D.N., Nardova A.K., Parfanovich B.N., Filippov E.A.* // Proc. Int. Conf. on Decommissioning and Decontamination and on Nuclear and Hazardous Waste Management (Spectrum'98). Denver, USA, Sept. 13–18, 1998. Vol. 1. P. 732.
4. *Egorov N.N., Nardova A.K., Filippov E.A., Starchenko V.A.* Plutonium and Actinides Immobilization

- in Ceramic (Silica Gel Technology and Gasostatic Hot Pressing) // Proc. Int. Conf. «Waste Management 1999» (WM'99). Tucson, USA, Feb. 28–March 4, 1999. P. 43.
5. Корченкин К.К., Машкин А.Н., Дзекун Е.Г., Парфанович Б.Н., Филиппов Е.А. Использование силикагеля для промежуточного хранения долгоживущих радионуклидов // http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/33/026/33026304.pdf (дата посещения: 15.08.2020)
 6. Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Кулюхин С.А., Ершов Б.Г. // ЖПХ. 2017. Т. 90, № 3. С. 332.
 7. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Паладин, 2010. 288 с.
 8. JCPDS–Int. Centre for Diffraction Data.
 9. Ильин Е.Г., Бейрахов А.Г., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 4. С. 297.
 10. Hala J., Miyamoto H. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2019. Vol. 36, N 4. P. 1417.
 11. Gayer K.H., Leider H. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, N 6. P. 1448.