

УДК 546.799

КАМНЕЛИТАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ СПЛАВА БАЗАЛЬТА И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ.

ЧАСТЬ II. СИСТЕМА БАЗАЛЬТ–ZrO₂

© 2024 г. К. В. Мартынов*, В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, И. А. Румер,
Г. В. Костикова, С. А. Кулюхин**

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: *mark0s@mail.ru, **kulyukhin@ipc.rssi.ru

Получена 18.05.2023, после доработки 27.11.2023, принята к публикации 04.12.2023

Исследовано фазообразование в камнелитых матрицах (КЛМ), полученных в результате взаимодействия расплавленного базальта с ZrO₂ при 1623 К в течение 5 ч на воздухе. Базальт, расплавленный при вышеуказанных условиях, в качестве основных фаз содержит две шпинели (реликтовую и новообразованную), клинопироксен состава Mg_{0.66}Ca_{0.60}Fe_{0.26}Ti_{0.05}Al_{0.66}Si_{1.80}O₆ и стекло. При сплавлении базальта с ZrO₂, взятых в массовом отношении 1 : 1, образуются КЛМ, содержащие в качестве основных фаз циркон (ZrSiO₄), стекло и бадделеит (ZrO₂). Цирконий сконцентрирован в основном в двух фазах — цирконе и бадделеите. Скорость выщелачивания Zr из синтезированной КЛМ в H₂O после 28 сут составляет ~1.0 × 10^{−9} г/(см²·сут).

Ключевые слова: камнелитая матрица, базальт, оксид циркония, выщелачивание

DOI: 10.31857/S0033831124010042

Одним из проблемных элементов, требующих специального внимания в процессах переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), является цирконий. Цирконий входит в состав конструкционных материалов (оболочки ТВЭЛов из Zr-содержащих сплавов) [1, 2] и нового толерантного металлического U–Zr топлива [3, 4], а также является продуктом деления (ПД) ядерного топлива [5].

Термохимические методы обработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) рассматриваются как начальная операция в схеме переработки ОЯТ как современных, так и перспективных реакторов [6–9]. На данном этапе одновременно с окислительной перекристаллизацией ОЯТ возможно термохимическое охрупчивание циркониевой оболочки ТВЭЛов реакторных установок типа ВВЭР и РБМК. Оболочка ТВЭЛа после термохимического охрупчивания может быть разрушена с 10–20-кратно меньшим усилием, чем оболочка, не прошедшая охрупчивание [10]. В результате частичного охрупчивания образуется радиоактивный ZrO₂, который при дальнейшем растворении ОЯТ выпадает в виде гидратированного осадка состава ZrO₂ × nH₂O. Следует отметить, что в результате окисления сплава Zr–Nb происходит образование ZrO₂ и Nb₂O₅, которые также должны быть отделены от металлической фазы Zr–Nb и направлены на захоронение в составе матриц из стекла или керамики. Сплав Zr–Nb предполагается направлять на переплавку в печах ИПХТ или проводить его

очистку в расплавах хлоридов щелочей для будущего применения [11].

Высокотемпературное окисление сплава U-10 мас% Zr в окислительной атмосфере приводит к образованию ZrO₂ и U₃O₈ [11–13]. Растворение данной смеси в HNO₃ может быть проведено в более мягких условиях, чем это практикуется при растворении не окисленного оксидного ОЯТ [14]. В результате растворения смеси оксидов будет образовываться осадок ZrO₂ · nH₂O, который также необходимо будет направить на захоронение в составе среднеактивных (САО) или высокоактивных (ВАО) отходов.

В настоящее время в качестве матриц для иммобилизации ВАО используют стекло [15–17], а также разрабатывают разные по составу керамики (ортофосфаты Zr, СИНРОК [15]) и минералы (пироксид, циркон и др.) [15–17]. В качестве одного из перспективных материалов для иммобилизации ВАО и САО рассматривается каменное литье (КЛ), обладающее радиационной и коррозионной стойкостью, водостойкостью, термостойкостью, хорошей способностью к формованию [18, 19]. В работах [19, 20] изучалась возможность использования природного базальта в качестве флюса при остекловывании РАО. Преимущества применения КЛ связаны с тем, что, в отличие от исходных горных пород, оно более однородно и практически не содержит газовых включений. В работе [21] показана возможность включения в камнелитые матрицы до ~5–7 мас% PuO₂.

Следует отметить, что ZrO_2 , присутствующий в виде отдельной фазы в составе стекла или каменного литья, может являться коллектором для иммобилизации актинидов и лантанидов в виде $(Zr, An, Ln)O_2$ [22].

В связи с вышесказанным цель данной работы состояла в изучении фазообразования в камнелитых матрицах, полученных в результате сплавления базальта и ZrO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ZrO_2 марки х.ч. Компонентный состав (в пересчете на оксиды) базальта, используемого в работе, следующий, мас%: Na_2O 2.15, MgO 7.85, Al_2O_3 13.17, SiO_2 51.3, K_2O 0.85, CaO 10.12, TiO_2 1.85, MnO 0.18, FeO 11.46, Cr_2O_3 0.005. Куски базальта измельчали до порошкообразного состояния с помощью щековой мельницы. Порошок базальта содержал 0.9, 6.1, 45.9 и 47.1% частиц с размерами >1 , $1.0-0.5$, $0.5-0.1$ и <0.1 мм соответственно.

С целью выяснения возможности включения максимального количества ZrO_2 была синтезирована КЛМ путем сплавления исходных смесей, в которых массовое отношение базальта к ZrO_2 составляло 1 : 1. Плавление проводили в корундовых тиглях на воздухе при медленном нагревании до температуры 1623 К с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Нагревание проводили в муфельной печи марки ЭКПС (Россия). После полного охлаждения из образовавшейся камнелитой матрицы вырезали образцы для проведения физико-химических исследований.

Элементный состав камнелитых матриц, полученных сплавлением базальта с оксидами металлов на воздухе при 1623 К в течение 5 ч, изучали методом рентгеноспектрального микроанализа, представленным в работах [23, 24]. Элементный состав представлен в форме содержания компонентов (оксидов). Содержание кислорода рассчитывали по стехиометрии.

Эксперименты по выщелачиванию Zr из камнелитой матрицы, полученной сплавлением ZrO_2 с базальтом, в H_2O проводили при температуре 298 К в течение 28 сут в соответствии

Таблица 1. Элементный состав базальта, расплавленного на воздухе при 1623 К в течение 5 ч, в пересчете на оксиды

Фаза	Номер на рис. 1	Оксид (мас%)										
		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	FeO	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cr–Fe шпинель	1	0.11	12.46	5.41	0.29	0.01	0.05	0.42	28.58	0.26	45.45	93.04
Fe шпинель + стекло	2	1.59	11.65	13.56	26.64	0.43	1.55	2.29	0.33	0.37	55.16	113.58
	3	2.6	4.76	14.87	45.4	1.11	3.51	1.8	0.19	0.2	29.22	103.66
	7	3.97	4.94	18.42	55.61	1.24	3.9	2.27	0.26	0.25	21.78	112.64
	Среднее*	2.47	6.47	14.20	38.70	0.84	2.72	1.93	0.24	0.25	32.18	100
Клинопироксен	Стандартное отклонение	1.19	3.93	2.51	14.69	0.44	1.26	0.28	0.07	0.09	17.52	—
	5	0.86	14.09	10.51	50.29	0.17	17.96	2.12	0.16	0.18	9.98	106.31
	6	1.54	12.98	13.48	57.03	0.67	14.64	1.91	—	0.23	7.57	110.05
	9	1.06	12.06	13.01	53.08	0.41	16.87	2.28	—	0.27	10.05	109.1
Стекло	Среднее	1.06	12.01	11.36	49.24	0.38	15.19	1.94	0.15	0.21	8.47	100
	Стандартное отклонение	0.35	1.02	1.60	3.39	0.25	1.69	0.19	—	0.05	1.41	—
	4	2.94	2.26	16.97	65.33	1.45	6.24	2.0	—	—	3.19	100.37
	8	3.02	3.25	17.96	64.56	1.26	7.22	2.05	0.07	0.09	4.27	103.75
Стекло	10	3.36	2.71	19.24	65.22	1.38	6.96	2.14	0.08	0.2	4.35	105.64
	11	3.44	3.45	17.66	67.41	1.21	7.23	1.81	0.07	0.28	4.91	107.47
	12	3.18	3.22	17.2	63.39	1.3	7.35	1.79	—	0.04	4.71	102.17
	13	2.9	3.48	17.37	62.38	1.16	7.8	1.74	0.19	0.16	4.79	101.98
Стекло	Среднее	3.03	2.95	17.11	62.45	1.25	6.88	1.85	0.10	0.15	4.22	100
	Стандартное отклонение	0.22	0.48	0.82	1.74	0.11	0.52	0.16	0.06	0.09	0.63	—
Валовый состав по образцу	14	2.36	7.55	14.26	54.67	0.91	10.25	1.98	0.08	0.18	10.37	102.6

* Средние значения приведены в сумме к 100%.

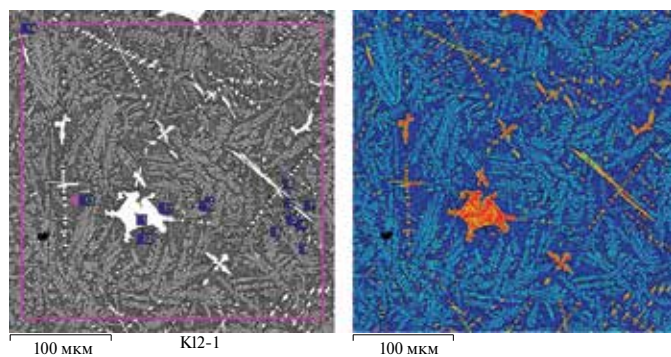


Рис. 1. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах базальта, расплавленного на воздухе при 1623 К в течение 5 ч (желто-красный — шпинель, голубой — клинопироксен, синий — стекло).

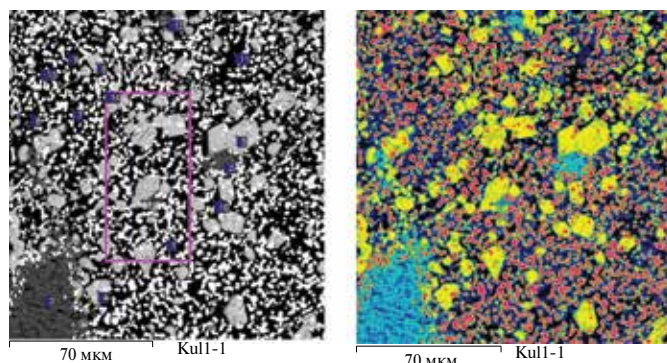


Рис. 2. СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образца сплава базальта с ZrO_2 , взятых в массовом отношении 1 : 1 (красный — бадделеит, желтый — циркон, синий — шпинель, черный — стекло).

с методикой [25]. Открытая поверхность образцов каменного литья составляла $\sim 1.785 \text{ см}^2$. Масса образцов, взятых для изучения выщелачивания Zr водой, составляла $\sim 0.355 \text{ г}$ при удельном содержании Zr $\sim 37 \text{ мг/г}$. Содержание Zr в выщелатах ($V = 30 \text{ мл}$) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах в виде черно-белого спектра с точками (участками) анализов (слева) и цветового спектра (справа) исходного базальта, расплавленного на воздухе при 1623 К в течение 5 ч, а в табл. 1 — элементный состав фаз КЛМ в пересчете на оксиды.

Как видно из табл. 1, основными фазами расплавленного базальта являются две шпинели разного состава, клинопироксен и стекло. Практически весь хром сосредоточен в составе реликтовой Cr–Fe-шпинели, образующей крупные (50 мкм) изометричные зерна. Железо, помимо Cr–Fe-шпинели, входит в состав расположенных цепочками удлиненных кристаллов новообразованной Fe шпинели, практически не содержащей хрома, но содержащей титан. Клинопироксен $Mg_{0.66}Ca_{0.60}Fe_{0.26}Ti_{0.05}Al_{0.66}Si_{1.80}O_6$ и стекло также содержат примеси железа и титана.

На рис. 2 приведено СЭМ-изображение в обратно-рассеянных электронах образцов сплава базальта с ZrO_2 , взятых в массовом отношении 1 : 1, а в табл. 2 — элементный состав фаз КЛМ в пересчете на оксиды.

Как видно из табл. 2, основными фазами КЛМ, полученной в результате сплавления базальта с ZrO_2 , взятых в массовом отношении 1 : 1, являются циркон ($ZrSiO_4$), стекло и бадделеит (ZrO_2). Цирконий сконцентрирован в основном в двух фазах — цирконе и бадделеите. Небольшое количество циркония содержится в стекле. Фазы шпинели циркония не содержат.

С целью практического применения полученных матриц представляло интерес изучить выщелачивание Zr в воду из КЛМ, полученной сплавлением базальта с ZrO_2 , взятых в исходном массовом отношении 1 : 1, при 1623 К в течение 5 ч на воздухе. На рис. 3 приведена кривая выщелачивания Zr из КЛМ в воду при 298 К в течение 28 сут. Как видно из зависимости, количество Zr, выщелачиваемое водой с 1 см^2 образца, сильно понижается на 2-е сутки и практически не меняется после 7 сут контакта воды с образцом КЛМ.

Скорость выщелачивания Zr из образца ($R, \text{ г/(см}^2\cdot\text{сут)}$) за определенный интервал времени рассчитывали по формуле:

$$R = a/(\bar{A}_0 S \tau), \quad (1)$$

где a — количество Zr в водном контактном растворе, отобранном по истечении n -го периода выщелачивания, мкг; $\bar{A}_0$ — удельное содержание Zr в образце КЛМ, мкг/г; S — площадь открытой поверхности

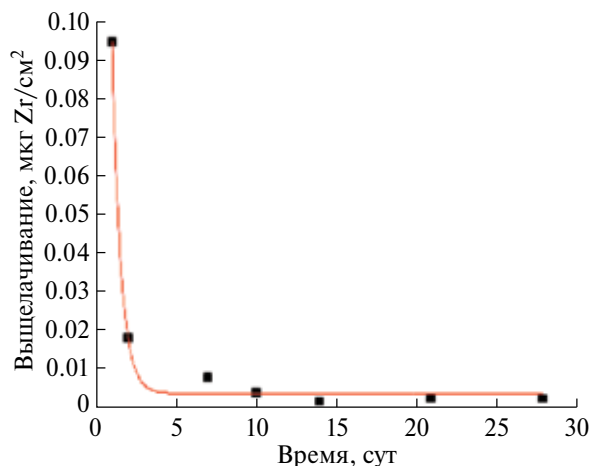


Рис. 3. Кривая выщелачивания Zr в воду при 298 К из КЛМ, полученной сплавлением базальта с ZrO_2 , взятых в исходном массовом отношении 1 : 1, при 1623 К в течение 5 ч на воздухе.

Таблица 2. Элементный состав КЛМ, полученной в результате сплавления базальта с ZrO_2 , взятых в массовом отношении 1 : 1, в пересчете на оксиды

Фаза	Номер на рис. 2	Оксид (мас%)											
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ZrO ₂	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Бадделеит	1	0.05	0.24	0.36	1.13	0.01	0.8	0.34	—	0.25	0.76	99.34	103.28
Стекло	7	0.88	10.23	13.06	39.08	0.21	19.62	1.79	—	0.31	6.81	6.09	98.09
	9	0.71	10.03	12.22	38.15	0.07	19.66	2.56	0.03	0.3	7.16	10.79	101.69
	11	0.46	10.49	11.61	39.13	0.05	21.44	2.63	0.07	0.01	7.9	3.5	97.29
	13	0.41	10.58	10.9	35.01	—	19.56	2	0.03	0.06	7	15.73	101.28
	Среднее	0.62	10.37	11.99	37.99	0.11	20.15	2.25	0.04	0.17	7.25	9.06	100
	Стандартное отклонение	0.22	0.25	0.92	1.94	0.09	0.91	0.41	0.02	0.16	0.48	5.39	—
Циркон	4	—	0.05	0.14	29.91	—	—	0.28	0.18	—	0.39	68.65	99.61
	5	—	0.27	0.01	30.64	0.05	—	0.01	0.32	—	0.07	68.37	99.75
	6	—	0.02	0.35	29.1	—	0.16	—	—	0.13	0.03	68.96	98.75
	Среднее	—	0.11	0.17	29.97	0.05	0.16	0.15	0.25	0.13	0.16	68.85	100
	Стандартное отклонение	—	0.14	0.17	0.77	—	—	0.19	0.10	—	0.20	0.30	—
Fe шпинель	2	—	16.27	12.51	0.22	0.01	—	0.96	1.96	0.43	56.79	0.22	89.37
	12	0.2	17.57	14.97	1.89	0.02	0.06	1.37	0.27	0.48	54.36	3.46	94.65
	Среднее	0.22	18.36	14.91	1.14	0.02	0.07	1.26	1.21	0.49	60.32	2.00	100
	Стандартное отклонение	—	0.92	1.74	1.18	0.01	—	0.29	1.20	0.04	1.72	2.29	—
Cr–Fe шпинель	3	—	16.8	7.94	0.2	—	—	0.18	37.31	0.42	32.15	0.22	95.21
Валовый состав по образцу	14	1.42	2.39	5.26	23.8	0.49	3.61	0.92	0.03	0.1	2.57	56.69	97.27

образца КЛМ, см²; τ — продолжительность периода выщелачивания, сутки.

Замену воды, контактирующей с образцом КЛМ, проводили через 1, 2, 7, 10, 14, 21 и 28 сут. В результате проведенных исследований установлено, что через 28 сут контакта КЛМ с H_2O при 298 К скорость выщелачивания Zr из исследованных образцов составляет $\sim 1.0 \times 10^{-9}$ г/(см²·сут). Этот факт подчеркивает инконгруэнтный характер растворения (выщелачивания) КЛМ, содержащей цирконий, благодаря которому менее растворимые фазы циркония обеспечивают его минимальный выход в выщелат, что отражается на значении скорости выщелачивания, рассчитанной по выходу циркония.

Если сравнивать полученные результаты с данными работы [26] по скоростям выщелачивания на 28-е сутки допированных плутонием и америцием циркона [Pu 2.9×10^{-7} , Am 6.4×10^{-6} г/(см²·сут)] и бадделеита [Pu 6.4×10^{-6} , Am 1.4×10^{-6} г/(см²·сут)] в деионизированной воде при комнатной температуре, то частично разница в результатах может быть

объяснена изолирующим влиянием алюмосиликатного стекла на контакт выщелачивающего раствора и циркониевых фаз.

В заключение необходимо отметить, что в перспективе матрицы из каменного литья, помещенные в контейнеры из каменного литья, с успехом могут быть использованы в процессах иммобилизации РАО.

БЛАГОДАРНОСТИ

Анализ выщелатов на содержание циркония методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой проводили в центре коллективного пользования физическими методами исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

РСМА на СЭМ TescanVega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 450 проводили в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (г. Черноголовка).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафонов Д.В. Структурно-фазовое состояние оболочечных материалов в условиях эксплуатации, сухого хранения, а также проектной аварии: Дис. ... к.т.н. М.: Курчатовский ин-т, 2021. 150 с.
2. Desquines J., Drouan D., Guilbert S., Lacote P. // J. Nucl. Mater. 2016. Vol. 469. P. 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.008>
3. State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels: OECD/NEA Report N 7317. 2018. 372 p.
4. Блинова И.Е., Соколова И.Д. // Атом. техника за рубежом. 2021. № 4. С. 3–21.
5. Moto S. // J. Nucl. Mater. 1986. Vol. 140. № 1. P. 19–27.
6. Неволин Ю.М. Газофазная окислительная конверсия оксидного, нитридного и карбидного отработавшего ядерного топлива: Дис. ... к.х.н. М.: МГУ, 2020. 193 с.
7. Hong S.-M., Jang H., Noh S., Kang H.W., Cho Y.-Z. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 330. P. 695–705. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07972-w>
8. Advances in Nuclear Fuel Chemistry / Ed. M.H.A. Piro. Duxford: Woodhead, 2020. 672 p.
9. State-of-the-Art Report on the Progress of Nuclear Fuel Cycle Chemistry: OECD/NEA Report N 7267. 2018. 304 p.
10. Металиди М.М., Шаповалов С.В., Исмаилов Р.В., Скриплёв М.И., Безносюк В.И., Фёдоров Ю.С. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 1. С. 86–89.
11. Ермолин В.С., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Конников А.В., Лукин С.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2021. № 4. С. 21–33.
12. Matsui T., Yamada T., Ikai Y., Naito K. // J. Nucl. Mater. 1993. Vol. 199. N 2. P. 143–148.
13. Rama Rao G.A., Venugopal V., Sood D.D. // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 209. N 2. P. 161–168.
14. Карелин В.А., Страшко А.Н. Технология переработки облученного ядерного топлива. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2018. 89 с.
15. Юдинцев С.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 5. С. 403–430. <https://doi.org/10.31857/S0033831121050014>
16. Materials for Nuclear Waste Immobilization / Eds. M.I. Ojovan, N.C. Hyatt. Basel: MDPI, 2019. 220 p.
17. Стефановский С.В., Юдинцев С.В. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 9. С. 962–994.
18. Крапухин В.Б., Кулемин В.В., Красавина Е.П., Лавриков В.А., Кулюхин С.А., Велешко И.Е., Велешко А.Н. // Экологические системы и приборы. 2014. № 1. С. 4–11.
19. Ершов Б.Г., Минаев А.А., Попов И.Б., Юрик Т.К., Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Ровный С.И., Гужавин В.И. // Вопр. радиац. безопасности. 2005. № 1. С. 13–22.
20. Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Попов И.Б., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 2. С. 193–197.
21. Matyunin Yu.I., Alexeev O.A., Ananina T.N. // GLOBAL 2001 Int. Conf. on Back End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions. Paris, 2001. CD-ROM.
22. Патент РФ № 2432631. 2010.
23. Martynov K.V., Kulemin V.V., Gorbacheva M.P., Kulyukhin S.A. // Ann. Nucl. Energy. 2021. Vol. 163. Article 108555. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108555>
24. Kulemin V.V., Martynov K.V., Krasavina E.P., Rumer I.A., Kulyukhin S.A. // Radiochemistry. 2022. Vol. 64. N 2. P. 157–162. <https://doi.org/10.1134/S1066362222020060>
25. ГОСТ Р 52126–2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003. 8 с.
26. Бураков Б.Е., Андерсон Е.Б., Заморянская М.В., Гарбузов В.М., Кицай А.А., Цирлин В.А., Алексеев А.Ю. // Тр. Радиевого ин-та им. В.Г. Хлопина. 2006. Т. XI. С. 65–104.

STONE-CAST MATRIX BASED ON ALLOY OF BASALT AND METAL OXIDES. PART II. BASALT–ZrO₂ SYSTEM

K. V. Martynov, V. V. Kulemin*, E. P. Krasavina, I. A. Rumer,
G. V. Kostikova, and S. A. Kulyukhin

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr., 31, kopr. 4, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: kulemin@ipc.rssi.ru

Received May 18, 2023; revised November 27, 2023; accepted December 4, 2023

Abstract—Phase formation in stone-cast matrices (SCMs) obtained as a result of the interaction of molten basalt with ZrO₂ at 1623 K for 5 h on air was studied. Basalt melted under the above conditions contains two spinels (relict and newly formed), clinopyroxene of the composition Mg_{0.66}Ca_{0.60}Fe_{0.26}Ti_{0.05}Al_{0.66}Si_{1.80}O₆, and glass as the main phases. When basalt is fused with ZrO₂, taken in a mass ratio of 1 : 1, SCMs containing zircon (ZrSiO₄), glass, and baddeleyite (ZrO₂) as the main phases are formed. Zirconium is concentrated mainly in two phases, zircon and baddeleyite. The rate of Zr leaching from the synthesized SCMs into H₂O after 28 days is $\sim 1.0 \times 10^{-9}$ g/(cm² day).

Keywords: stone-cast matrix, basalt, zirconium oxide, leaching