

УДК 621.039.73

Данилов С.С., Фролова А.В., Тюпина Е.А., Винокуров С.Е.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НАТРИЙАЛЮМОФОСФАТНОГО СТЕКЛА ПРИ ВКЛЮЧЕНИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Данилов Сергей Сергеевич, к.х.н., младший научный сотрудник лаборатории радиохимии

e-mail: danilov070992@gmail.com;

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

119991, Москва, ул. Косыгина, д.19;

Фролова Анна Владимировна, студентка 5 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии

e-mail: annav1805@gmail.com;

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

техник 1 категории лаборатории радиохимии

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

119991, Москва, ул. Косыгина, д.19.

Тюпина Екатерина Александровна, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии

e-mail: tk1972@mail.ru

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Винокуров Сергей Евгеньевич, к.х.н., руководитель лаборатории радиохимии

e-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com;

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

119991, Москва, ул. Косыгина, д.19;

Для исследования влияния переходных металлов на структуру натрийалюможелезофосфатного стекла были синтезированы образцы, содержащие 1 и 3 масс. % Ni_2O_3 , а также натрийалюмоникельфосфатное стекло, содержащее эквимолярное количество оксидов алюминия и никеля. Изучение структуры полученных образцов проводили методом Фурье-преобразовательной инфракрасной спектроскопии.

Ключевые слова: алюмофосфатное стекло, иммобилизация, железо, никель, структура, ИК-спектроскопия.

STUDY OF STRUCTURE SODIUMALUMINUMIRONPHOSPHATE GLASS CONTAINING TRANSITION METALS

Danilov S.S.*, Frolova A.V., Tyupina E.A., Vinokurov S.E.*

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Samples of sodiualuminumironphosphate glass containing 1 and 3 wt% Ni_2O_3 were synthesized. For testing the possibility of immobilization of transition metals, sodiualuminumnickelphosphate glass were synthesized. The structure of the obtained samples was studied by IR spectrometry.

Key words: aluminumphosphate glass, immobilization, iron, nickel, structure, IR spectrometry.

Введение

В настоящее время единственной промышленной технологией отверждения высокоактивных отходов (ВАО), используемой в России на ФГУП ПО «Маяк», является отверждение в алюмофосфатное стекло. Состав в системе $Na_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5$, обладающий наибольшей гидролитической и кристаллизационной устойчивостью для отверждения железистых радиоактивных отходов, был разработан нами ранее [1]. Он представлен эквимолярным содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 (10 мол. %). Данный состав лежит в диапазоне между орто- и пирофосфатными составами, в соответствии с диаграммой [2], представленной на рис.1. Для промышленного использования в качестве компаундов для

иммобилизации ВАО, стекла должны обладать аморфной структурой и не подвергаться девитрификации в течение длительного времени, в частности при воздействии высоких температур.

Экспериментальная часть

Синтез натрийалюможелезофосфатных стекол, содержащих 1 и 3 масс. % Ni_2O_3 , а также стекло, содержащих 10 мол. % NiO вместо Fe_2O_3 , проводили путем плавления шихты при температуре $950^{\circ}C$ с последующей выдержкой в течение часа. Далее одна часть расплава выливалась на поддон из нержавеющей стали для закалки, другая отжигалась в печи при $700^{\circ}C$ в течение двух часов.

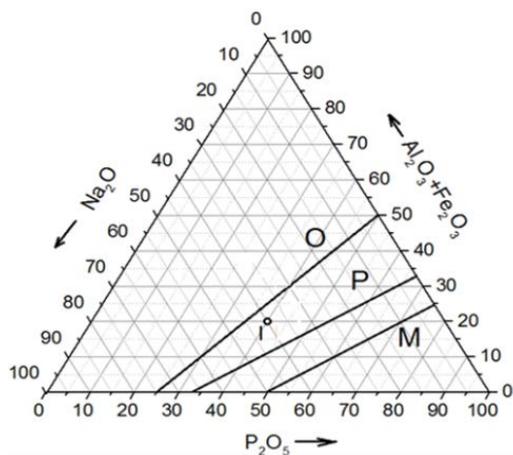


Рис. 1. Диаграмма составов $\text{Na}_2\text{O}-(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5$ -стекол. O, P, M – линии, соответственно, орто-, пиро- и метафосфатных составов

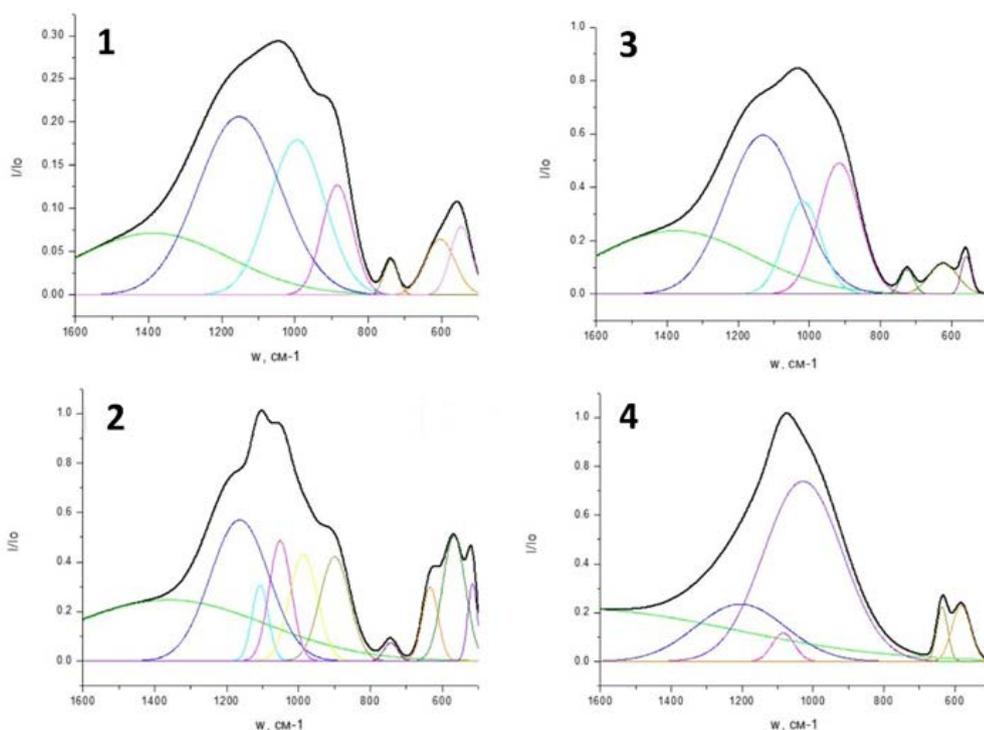


Рис. 2. Компьютерное разложение ИК-спектров, где 1, 2 – закаленный и отожженный образцы с содержанием Ni_2O_3 1 масс.%, 3, 4 – закаленный и отожженный образцы с содержанием Ni_2O_3 3 масс.% соответственно

Закаленным образцам свойственны широкие полосы поглощения, что может говорить об аморфном состоянии данных стекол. ИК-спектр отожженного образца с 1 масс. % Ni_2O_3 характеризуется узкими полосами поглощения, которые характерны для кристаллического состояния. У закаленных образцов наиболее интенсивная полоса имеет максимум в диапазоне $1150-1250\text{ см}^{-1}$. Эта полоса относится к валентным симметричным колебаниям тетраэдров фосфора с двумя мостиковыми ионами кислорода. В отожженном 1%-ом образце наиболее интенсивной также остается эта полоса, но ее интенсивность

Для подготовки образцов стекол к проведению анализа, их измельчали в агатовой ступке, с помощью лабораторных сит получали фракцию с размером частиц меньше $0,071\text{ мкм}$ и перемешивали с KBr . Из полученной смеси прессовалась таблетка. Съёмка спектров образца проводилась относительно образца таблетки KBr . Структуру матрицы образцов стекла анализировали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Thermo Scientific Nicolet IR 200 FT-IR в диапазоне длин волн $4000 - 400\text{ см}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Компьютерное разложение спектров образцов с Ni_2O_3 представлено на рис. 2. Разложение выполнено в программе Origin 7.0 по методу, предложенному в работах Б. Мисена, при обработке подобных инфракрасных спектров боросиликатных стёкол [3].

уменьшается. Заметно большее расщепление полос в области $500-700\text{ см}^{-1}$, отвечающим колебаниям связей в тетраэдрах алюминия и железа. У отожженного 3%-го образца наиболее интенсивная полоса поглощения имеет максимум в диапазоне $950-1050\text{ см}^{-1}$, что говорит об увеличении доли тетраэдров фосфора без мостиковых ионов кислорода. Пики других тетраэдров фосфора не интенсивны.

Компьютерное разложение спектров натрийалюможелезофосфатного и натрийалюмоникельфосфатного стекол (10 мол. % Fe_2O_3 и NiO соответственно) приведены на рис. 3.

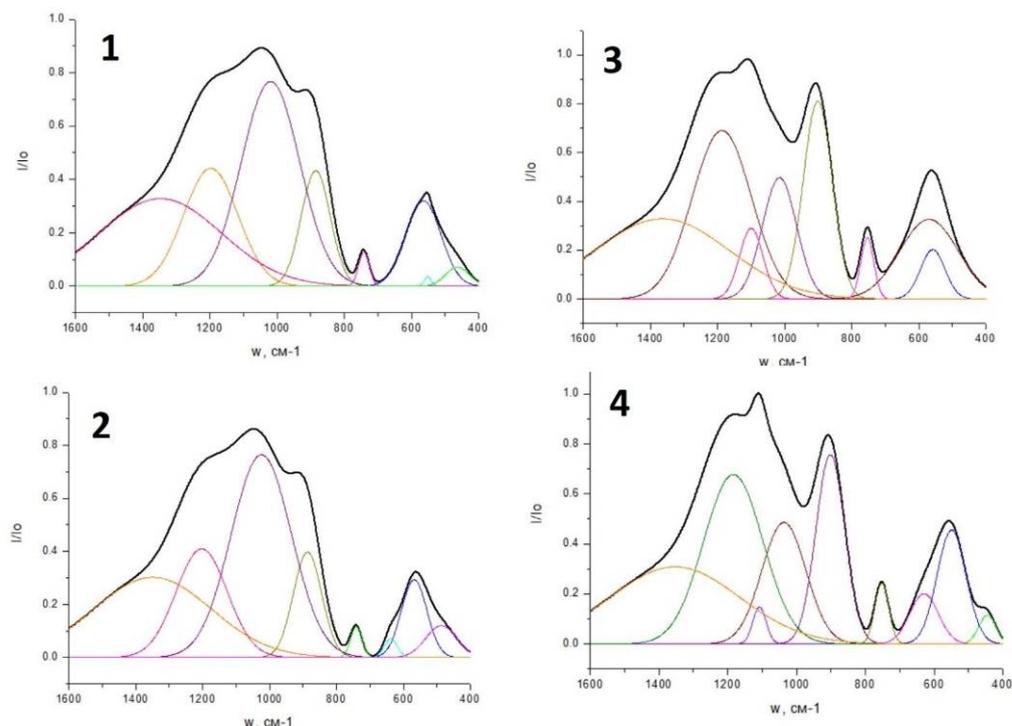


Рис. 3. Компьютерное разложение ИК-спектров. 1, 2 – закаленный и отожженный образцы с 10 мол.% Fe_2O_3 , 3, 4 – закаленный и отожженный образцы с 10 мол.% NiO соответственно

Натрийалюможелезофосфатным стеклам свойственны широкие полосы поглощения с наиболее интенсивной полосой, лежащей в диапазоне $950\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, характерной для колебаний связей в тетраэдрах фосфора без мостиковых ионов кислорода. В натрийалюмоникельфосфатных стеклах появляется заметный пик с максимумом в области 900 см^{-1} , можно сделать вывод о преобладании мостиковых молекул $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$. Так же интенсивные полосы заметны в области $1150\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, что говорит о значительном количестве тетраэдров фосфора с двумя мостиковыми ионами кислорода. Расщепления полос в областях $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ не наблюдается у обоих видов стекол. Видно, что отжиг влияет на изменение структуры незначительно, из чего можно сделать вывод о высокой температурной устойчивости стекол к девитрификации.

Таким образом, добавление переходных металлов в матрицу натрийалюможелезофосфатного стекла, содержащего 10 мол. % Fe_2O_3 , негативно сказывается на кристаллизационной устойчивости

стекла, что становится заметным при отжиге. Это связано со смещением на диаграмме составов $\text{Na}_2\text{O}\text{--}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Fe}_2\text{O}_3)\text{--P}_2\text{O}_5$ -стекла, которое приводит к тому, что данные стекла не являются устойчивыми к кристаллизации. Можно предположить, что оптимальной будет пропорциональная замена Fe_2O_3 на оксиды переходных металлов, вплоть до полного исключения Fe_2O_3 .

Список литературы

1. Стефановский С. В., Стефановская О. И., Винокуров С. Е. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 295-301.
2. Стефановский С.В., Стафановская О.И., Кадько М.И., Мясоедов Б.Ф., Никонов Б.С., Винокуров С.Е., Данилов С.С. Влияние условий синтеза на фазовый состав и структуру натрий-алюмо-железофосфатных стекол // Вопросы радиационной безопасности, 2015, №3, с. 56-66.
3. Mysen B. O., Finger L. W., Virgo D. et al. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses // American Mineralogist. 1982. Т. 67. №. 7-8. С. 686-695.