

На правах рукописи



Куликова Светлана Анатольевна

**Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в
магний-калий-фосфатную матрицу**

02.00.14 – Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва.

Научный руководитель:

Винокуров Сергей Евгеньевич,
кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Кулюхин Сергей Алексеевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), заместитель директора по научной работе

Смирнов Игорь Валентинович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», заведующий кафедрой радиохимии, Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина», ученый секретарь

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита диссертации состоится: «29» июля 2021 г. в «14:00» часов на заседании диссертационного совета Д 002.109.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте ГЕОХИ РАН http://www.geokhi.ru/Thesis/2021/Кандидатские/Куликова/Диссертация_Куликова_СА.pdf и в библиотеке Института. Текст автореферата размещен на сайте ВАК при Минобрнауки России <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Е.А. Захарченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Эффективное обращение с радиоактивными отходами (РАО), образующимися при деятельности предприятий атомной отрасли и представляющими серьезную экологическую опасность, является одной из ключевых задач на пути развития атомной энергетики. Наибольшую радиационную опасность для населения и окружающей среды представляют отходы, содержащие долгоживущие актиниды. Экологически безопасное длительное контролируемое хранение или захоронение – один из основных этапов обращения с РАО с точки зрения радиационной безопасности. Подготовка отходов к этому этапу включает перевод жидких РАО в стабильную отвержденную форму с использованием консервирующих матриц [1]. Цементоподобный и стеклоподобный компаунды – основные промышленные матрицы для отверждения РАО в зависимости от их вида и радиотоксичности.

Цементирование нашло широкое применение в атомной отрасли для обращения с РАО низкого и среднего уровня активности (НАО и САО соответственно). При этом известны недостатки технологии, прежде всего относительно невысокая степень включения солей отходов, а также низкие водостойчивость и морозостойкость цементного компаунда. Остекловывание – в настоящее время единственная промышленная технология обращения с высокоактивными отходами (ВАО) [1], однако также не лишенная существенных недостатков, к которым относятся невысокие водостойчивость и кристаллизационная устойчивость стекла при повышенных температурах, а также необходимость использования дорогостоящих высокотемпературных плавителей, ликвидация которых после окончания относительно короткого срока их эксплуатации представляет пока нерешенную радиоэкологическую проблему. Кроме того, следует также отметить, что при реализации новых технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) значительно расширяется номенклатура РАО, обращение с которыми существующими методами часто невозможно.

В качестве альтернативы цементу и стеклу для иммобилизации РАО, полученных после переработки ОЯТ и содержащих долгоживущие изотопы высокотоксичных актинидов и редкоземельные элементы (РЗЭ), рассматриваются керамические минералоподобные материалы, в том числе синтетические аналоги природных фосфатных минералов [2,3], обладающих высокой физико-химической устойчивостью в геологической среде. При этом особый интерес представляет низкотемпературный минералоподобный компаунд на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, получаемой при комнатной температуре и являющейся аналогом природного минерала К-струвит [4].

¹ Stefanovsky S.V., Yudinsev S.V., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. Chemical-technological and mineralogical-geochemical aspects of the radioactive waste management // *Geochemistry Int.* – 2016. – Vol. 54. N 13. – P.1136-1156.

² Ewing R.C., Lutze W. High-level nuclear waste immobilization with ceramics // *Ceram. Int.* – 1991. – 17(5). – P.287-293.

³ Schlenz H., Neumeier S., Hirsch A. et al. Phosphates as safe containers for radionuclides. In *Highlights in Applied Mineralogy*. Heuss-Aßbichler S., Amthauer G., John M., Eds.; De Gruyter. 2017. pp. 171-196.

⁴ Graeser S., Postl W., Bojar H.-P., Berlepsch P., Armbruster T., Raber T., Ettinger K., Walter F. Struvite-(K), $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, the potassium equivalent of struvite – new mineral // *Eur. J. Mineralogy*. – 2008. – Vol. 20. – P.629-633.

Цель работы заключалась в исследовании возможности использования МКФ матрицы для иммобилизации РАО, содержащих актиниды. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

- определить формы нахождения актинидов и их распределение в компаунде;
- исследовать прочность на сжатие компаунда, его термическую устойчивость, а также определить его теплофизические характеристики;
- изучить устойчивость компаунда к выщелачиванию согласно стандартным тестам, в том числе оценить механизм выщелачивания актинидов;
- исследовать радиационную устойчивость компаунда.

Научная новизна работы

– Показано, что актиниды и другие катионы компонентов РАО при отверждении их азотнокислых растворов-имитаторов актинидсодержащих отходов включаются в состав компаунда на основе МКФ матрицы в виде малорастворимых фосфатных соединений.

– Прочность на сжатие компаунда, в том числе после 30 циклов замораживания/оттаивания и облучения до дозы 1 МГр, составляет не менее 9 МПа, что соответствует нормативным требованиям к отвержденным отходам.

– Показано, что термическая устойчивость компаунда до 450 °С достигается путем введения в компаунд минеральных модификаторов: волластонита или цеолита в количестве 23–29 или 17–23 масс.% соответственно. Прочность на сжатие компаунда после термообработки составляет около 15–20 МПа, что соответствует нормативным требованиям к отвержденным отходам. Коэффициент теплопроводности компаунда составляет около 0,5 Вт/(м·К), а коэффициент термического расширения – $(11,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$.

– Установлена высокая устойчивость компаунда к выщелачиванию актинидов, соответствующая требованиям к отвержденным РАО. Так, скорость выщелачивания ^{239}Pu из компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО составляет значения около 10^{-9} – $10^{-8} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сутки)}$.

– Подтверждено отсутствие изменений структуры и водоустойчивости компаунда после облучения до дозы 1 МГр, что указывает на его радиационную устойчивость.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в изучении поведения и форм нахождения актинидов и РЗЭ(III) в компаунде на основе МКФ матрицы при отверждении азотнокислых растворов-имитаторов актинидсодержащих РАО.

Полученные результаты работы могут быть использованы для оптимизации методов и подходов к иммобилизации РАО на радиохимических предприятиях атомной отрасли и атомных электростанциях.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Выбор оптимальных условий иммобилизации азотнокислых растворов-имитаторов актинидсодержащих РАО в МКФ матрицу.
- 2) Формы нахождения актинидов и РЗЭ, а также ионов аммония в образующемся компаунде.
- 3) Данные о прочности на сжатие, устойчивости к термическим циклам, термической и радиационной устойчивости полученного компаунда.

4) Характеристики устойчивости компаунда к выщелачиванию актинидов, других компонентов РАО, а также структурообразующих элементов при различных температурах в соответствии со стандартными тестами.

Личный вклад автора. Критический анализ литературы по теме исследования; участие в постановке цели и задач работы; синтез образцов компаунда; проведение экспериментов по определению водоустойчивости и термической устойчивости компаундов; обсуждение, оценка и обобщение результатов исследований фазового состава, структуры, механической прочности, радиационной устойчивости компаунда; обсуждение полученных результатов; подготовка материалов для публикации результатов работы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена использованием современных расчетных и инструментальных методов анализа веществ и материалов, в том числе альфа-спектрометрия, порошковая рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, спектрофотометрия, ИК-спектрометрия, термогравиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия, а также высокой сходимостью результатов параллельных исследований.

Основные результаты исследований были представлены и обсуждены на V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016); Седьмой Российской школе по радиохимии и радиохимическим технологиям (Озерск, 2016); Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва, 2016); XXIII и XXIV Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2016 и 2017); XII, XIII, XIV Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ» (Москва, 2016, 2017, 2018); VII Научно-практической конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Команда-2017» (Санкт-Петербург, 2017); Научно-техническом семинаре «Обращение с ОЯТ и РАО ЗЯТЦ» (Москва, 2017); Научно-практической конференции «Зарождение, развитие и роль радиоэкологии в обеспечении радиационной безопасности природной среды и человека», (Озерск, 2017); Отраслевой научно-практической конференции молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность» (Железногорск, 2017); Международной конференции Actinides 2017 (Сендай, Япония, 2017); XII и XIII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, 2017 и 2018); Международной конференции 18th Radiochemical Conference «RadChem 2018» (Марианске-Лазне, Чехия, 2018); V Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2018); IX Российской конференции с международным участием «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург, 2018); VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Команда-2019» (Санкт-Петербург, 2019); Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019»

(Севастополь, 2019); Международной конференции The Nuclear Materials Conference «NuMat2020» (online event, 2020).

По теме диссертации опубликованы 18 статей и 19 тезисов докладов в сборниках трудов международных и российских конференций, получен один патент РФ. Из них 10 статей опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в референтных международных базах Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных научных результатов диссертации.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 151 наименование. Материал работы изложен на 113 страницах печатного текста, включает 34 рисунка и 11 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель, поставленные задачи и основные защищаемые положения, отмечены ее научная новизна, практическая и теоретическая значимость, представлены апробация работы, ее структура и объем.

В главе 1 (Литературный обзор) приведены краткие сведения о классификации и составе РАО. Показано, что при переработке ОЯТ образуются РАО, содержащие долгоживущие изотопы актинидов, которые должны быть переведены в форму, пригодную для длительного контролируемого экологически безопасного хранения или захоронения. Рассмотрены цементный и стеклоподобный компаунды как матрицы для иммобилизации актинидсодержащих РАО, а также предъявляемые к ним действующие нормативные требования согласно НП-019-15 [5]. Отмечено, что известные недостатки промышленных методов иммобилизации РАО – цементирования и остекловывания – с учетом расширяющейся номенклатуры отходов сложного химического и радионуклидного состава подтверждают актуальность поиска новых эффективных матричных материалов. Показано, что альтернативными материалами для иммобилизации актинидсодержащих РАО являются минералоподобные матрицы – синтетические аналоги природных минералов, устойчивых в геологической среде. Такие материалы обычно получают при высоких температурах, поэтому особый интерес представляют низкотемпературные фосфатные матрицы, образующиеся в результате химических реакций в обычных условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении). Установлено, что при этом наиболее перспективной для иммобилизации актинидсодержащих РАО является МКФ матрица со структурой природного минерала К-струвит $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, получаемая по реакции (1):



⁵ Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15) №242 от 27.06.2015, Ростехнадзор.

При этом особо отмечено, что сведения об опыте иммобилизации актинидсодержащих РАО в МКФ матрицу крайне ограничены. На основании проведенного литературного обзора сформулированы основные актуальные задачи диссертационной работы.

В главе 2 (Экспериментальная часть) приведены сведения о использованных в работе веществах и реактивах. Обоснована методика синтеза компаунда на основе МКФ матрицы при комнатной температуре при отверждении азотнокислых растворов-имитаторов актинидсодержащих РАО. Образцы (табл.1) получали при массовом соотношении компонентов $MgO : H_2O$ (в имитаторе РАО): $KH_2PO_4 = 1 : 2 : 3$. Для снижения скорости реакции (1) использовали прокаленный при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов порошок MgO с удельной поверхностью около $6,6\text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц не более 50 мкм со средним размером кристаллитов около 40 нм . В исходную смесь имитатора РАО с KH_2PO_4 также вносили борную кислоту (H_3BO_3) из расчета ее содержания в компаунде $1,3 \pm 0,1\text{ масс.}\%$. Подготовку имитаторов САО и ВАО к отверждению проводили путем их нейтрализации при постепенной подаче под слой раствора-имитатора раствора $NaOH$ с концентрацией $13,6 \pm 0,1\text{ моль/л}$ при перемешивании магнитной мешалкой. Также готовили образцы компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО, содержащие минеральные модификаторы для повышения механической прочности – волластонит или цеолит с размером частиц $0,07\text{--}0,16\text{ мм}$.

Таблица 1. Сводная таблица исследованных образцов компаунда

Название образцов	Содержание компонентов в имитаторе отходов, г/л	Содержание компонентов в образцах, масс.% / Удельная активность радионуклидов, Бк/л
МКФ-U	U – 238,3	U – 6,2
МКФ-La	La – 242,4	La – 6,7
МКФ-Ce	Ce – 210,0	Ce – 5,2
МКФ-Nd	Nd – 202,0	Nd – 5,1
МКФ-NH ₄	NH ₄ ⁺ – 119,3	NH ₄ ⁺ – 3,4
МКФ-САО	HNO ₃ – 300,0; H ₂ SO ₄ – 150,0 NH ₄ NO ₃ – 265,0; Fe(NO ₃) ₃ – 64,8	Na – 4,3*; NH ₄ ⁺ – 1,2; Fe – 0,3 / ²³⁹ Pu – $4,1 \cdot 10^8$; ²⁴¹ Am – $5,7 \cdot 10^7$
МКФ-ВАО	Na – 13,3; Sr – 3,9; Cs – 9,3; Ba – 6,4; Zr – 7,6; Mo – 0,9; Nd – 28,8; Fe – 1,0; Cr – 2,8; Ni – 0,5; U – 3,1	Na – 1,86; Sr – 0,08; Cs – 0,20; Ba – 0,14; Zr – 0,16; Mo – 0,02; Nd – 0,61; Fe – 0,02; Cr – 0,06; Ni – 0,01; U – 0,07 / ²³⁹ Pu – $3,8 \cdot 10^8$; ²⁴¹ Am – $5,2 \cdot 10^7$

* содержание натрия в компаунде после нейтрализации имитатора САО

Полученные образцы компаунда исследовали методами порошковой рентгеновской дифрактометрии (РД), растровой (сканирующей) электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ с РСМА), ИК-спектрометрии, термогравиметрического (ТГ) анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дилатометрии, лазерной вспышки, компьютерной томографии (КТ).

Механическую прочность (прочность на сжатие) и устойчивость к термическим циклам (30 циклов замораживания/оттаивания в диапазоне температур $-40...+40$ °С) кубических образцов компаунда размером $2\times 2\times 2$ см определяли по стандартным методикам. Термическую устойчивость компаунда исследовали в условиях его термообработки до 450 °С в муфельной печи SNOOL 30/1300. Радиационную устойчивость компаунда оценивали по данным изменения их механической прочности, структуры и водоустойчивости после γ -облучения (источник Cs-137) и облучения ускоренными электронами; поглощенная доза составляла до 1 МГр.

Водоустойчивость образцов компаунда к выщелачиванию актинидов, других компонентов имитаторов РАО, а также структурообразующих компонентов матрицы определяли при (25 ± 3) °С и (90 ± 2) °С в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 [6] и статическим тестом РСТ (Product Consistency Test) [7] соответственно. Удельную поверхность размолотых образцов определяли методом низкотемпературной (77 К) адсорбции азота (метод БЭТ). Содержание элементов в растворах определяли методами α -спектрометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП соответственно) и спектрофотометрии. Водоустойчивость компаундов характеризовали по скорости (дифференциальная и/или интегральная) и степени выщелачивания компонентов из образцов в контактирующий с ним раствор, а механизм выщелачивания оценивали согласно модели диффузии де Гроота и ван дер Слоота.

Глава 3 посвящена определению формы нахождения актинидов в компаунде и исследованию закономерностей их выщелачивания. Были синтезированы и исследованы образцы компаунда на основе МКФ матрицы, содержащие в весовых количествах уран и РЗЭ (на примере La, Ce и Nd как имитаторов химического поведения актинидов(III) и изотопов РЗЭ в составе РАО); образцы обозначены как МКФ-U, МКФ-La, МКФ-Ce, МКФ-Nd соответственно (табл.1).

При исследовании фазового состава образцов компаунда методом порошковой РД (рис.1) установлено, что основной кристаллической фазой всех изученных образцов, содержащих уран и РЗЭ, является МКФ матрица состава $MgKPO_4\cdot 6H_2O$ – аналог минерала К-струвит (фаза 2, рис.1). В составе образцов также присутствует фаза MgO со структурой периклаза (фаза 3, рис. 1), что связано с 10% избытком использованного MgO относительно стехиометрии реакции (1).

⁶ ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 8 с.

⁷ ASTM C1285-14. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses and Multiphase Glass Ceramics: The Product Consistency Test (PCT); ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2014; Available online: www.astm.org (accessed on 20 March 2020).

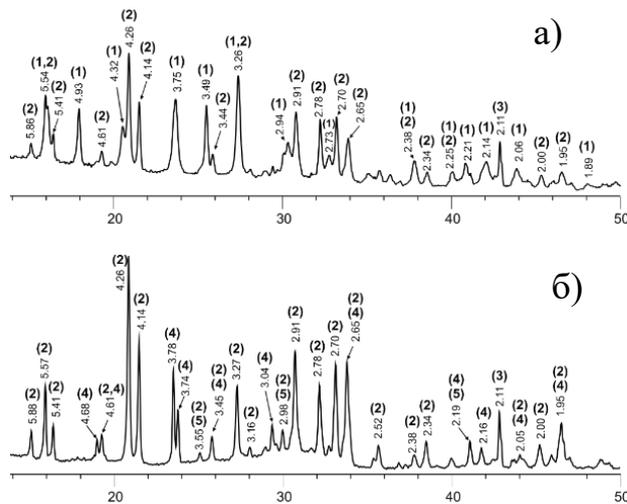
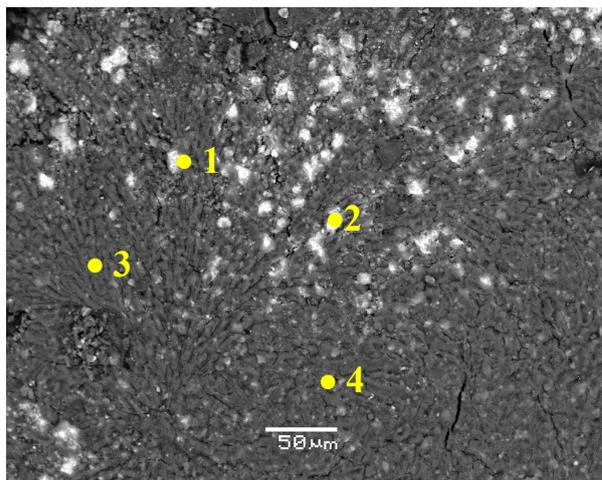
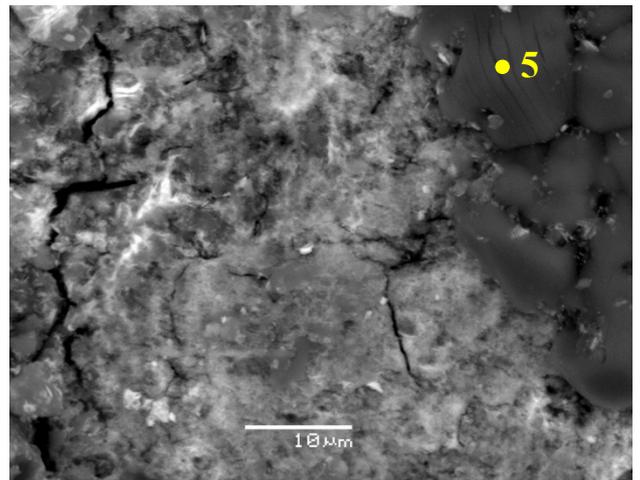


Рисунок 1. Рентгеновские дифракционные картины МКФ компаунда, содержащего уран (а) и лантан (б)

Особо отмечено, что после отверждения водных растворов нитратов элементов в полученных образцах образуются фосфатные фазы, в том числе фазы со структурой метаанколеита $K(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$ (фаза 1, рис.1а) в образце МКФ-U и рабдофана-(La) $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ (фаза 5, рис.1б) в образце МКФ-La. Кроме того, установлено образование фазы KNO_3 (нитер) (фаза 4, рис. 1б), что указывает на замещение калия катионами металлов – компонентов имитаторов РАО. Так, наличие в МКФ-U фосфатных фаз также подтверждается результатами расчета элементного состава характерных участков компаунда по данным СЭМ с РСМА (рис.2).



(а)

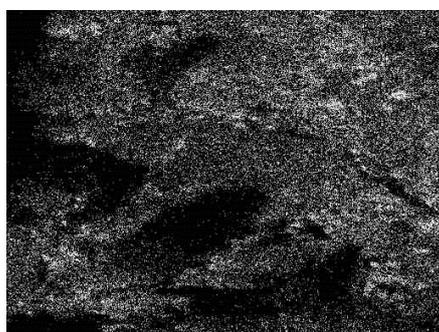


(б)

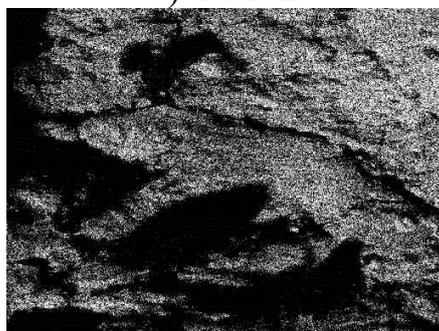
Рисунок 2. СЭМ-изображения образца компаунда МКФ-U

Установлено, что средний состав компаунда в точках 1 и 2 (рис. 2а), обогащенных по урану, соответствует общей формуле соединения $Mg_{0.33}K(UO_2)_{0.67}PO_4 \cdot 2.3H_2O$, содержание урана около 45 масс.%. При этом основная матричная фаза компаунда (рис. 2а, точки 3 и 4) содержит не более 3 масс.% урана, а соотношение в ней структурообразующих элементов Mg, K и P соответствует целевой МКФ матрице. Также обнаружена фаза KNO_3 (рис. 2б, точка 5), которую не удалось идентифицировать методом РД (рис. 1а), очевидно, вследствие ее малого содержания (теоретически не более 5 масс.%), а также совпадением характерных рефлексов с рефлексом образованной фазы метаанколеита (3,75 Å). При исследовании фазового состава и структуры образцов МКФ-Ce и МКФ-Nd

показано, что церий и неодим инкорпорированы в компаунде в виде фосфатных соединений с их различным содержанием с общими формулами $Mg_{(0.35-0.45)}K_{(0.50-0.71)}Ce_{(0.28-0.89)}PO_{(3.62-4.54)} \cdot nH_2O$, где $n=2-5$, и $Mg_{(0.26-0.77)}K_{(0.42-0.72)}Nd_{(0.07-0.70)}PO_4 \cdot nH_2O$, где $n=2-3$, соответственно.



а) лантан



б) фосфор

Рисунок 3. Элементные карты компонентов образца МКФ-La

На примере образца МКФ-La изучено распределение компонентов компаунда. Из представленных на рис. 3 элементных карт видно, что распределение лантана равномерно (рис. 3а) и соответствует распределению структурообразующих компонентов матрицы, прежде всего фосфора (рис.3б).

Таким образом, установлено, что иммобилизация урана и РЗЭ как имитаторов поведения актинидов в компаунде происходит в форме их фосфатных соединений. При этом известно, что фосфаты как урана, так и металлов в состоянии окисления (III,IV) обладают низкой растворимостью, что должно обеспечить, соответственно, низкую скорость выщелачивания актинидов. Так, например, произведение растворимости обнаруженных фаз метаанколейта и рабдофана-(La) составляют $6,2 \cdot 10^{-25}$ и $1,6 \cdot 10^{-25}$ соответственно [8,9].

В соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 получены характеристики водоустойчивости образцов с весовыми количествами РЗЭ. На рис.4а приведены кинетические зависимости скорости выщелачивания структурообразующих элементов матрицы и лантана на примере образца МКФ-La в течение 90 суток контакта с водой. Так, дифференциальная скорость выщелачивания магния, калия, фосфора и лантана из компаунда убывает в зависимости от времени контакта изученных образцов компаунда с водой и достигает около $2,0 \cdot 10^{-5}$, $3,6 \cdot 10^{-4}$, $1,5 \cdot 10^{-4}$ и $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки) соответственно. При этом степень выщелачивания лантана не превышала 0,08%. Сравнительно повышенное выщелачивание калия из образцов компаунда, очевидно, связано с растворением присутствующей в них фазы KNO_3 (рис.1б).

При применении модели диффузии де Гроота и ван дер Слоота к результатам определения водоустойчивости компаунда показано, что выщелачивание его компонентов управляется различными механизмами на протяжении времени

⁸ Van Haverbeke L., Vochten R., Van Springel K. Solubility and spectrochemical characteristics of synthetic chernikovite and meta-ankoleite // Mineralogical Magazine. – 1996. – 60(402). – P.759-766.

⁹ Gausse C., Szenknect S., Qin D.W., Mesbah A., Clavier N., Neumeier S., Bosbach D., Dacheux N. Determination of the Solubility of Rhabdophanes $LnPO_4 \cdot 0.667H_2O$ (Ln = La to Dy) // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 2016. N.28. – P.4615-4630.

испытаний (рис. 4б), вероятно, за счет разной скорости растворения образованных фаз. Так, выход фосфора и лантана из образца МКФ-La в начале теста происходит из-за растворения поверхностного слоя компаунда (рис.4б, тангенс угла наклона линии 0,79 и 0,68 соответственно). В середине теста выход лантана происходит за счет его вымывания с поверхности компаунда (рис.4б, -0,39), а при продолжении контакта с водой – путем диффузии из внутренних слоев компаунда (рис.4б, 0,57). При этом выщелачивание фосфора из компаунда после 10 суток и до конца испытаний происходит за счет вымывания его с поверхности компаунда и, соответственно, обеднением его поверхностного слоя (рис.4б, -0,23).

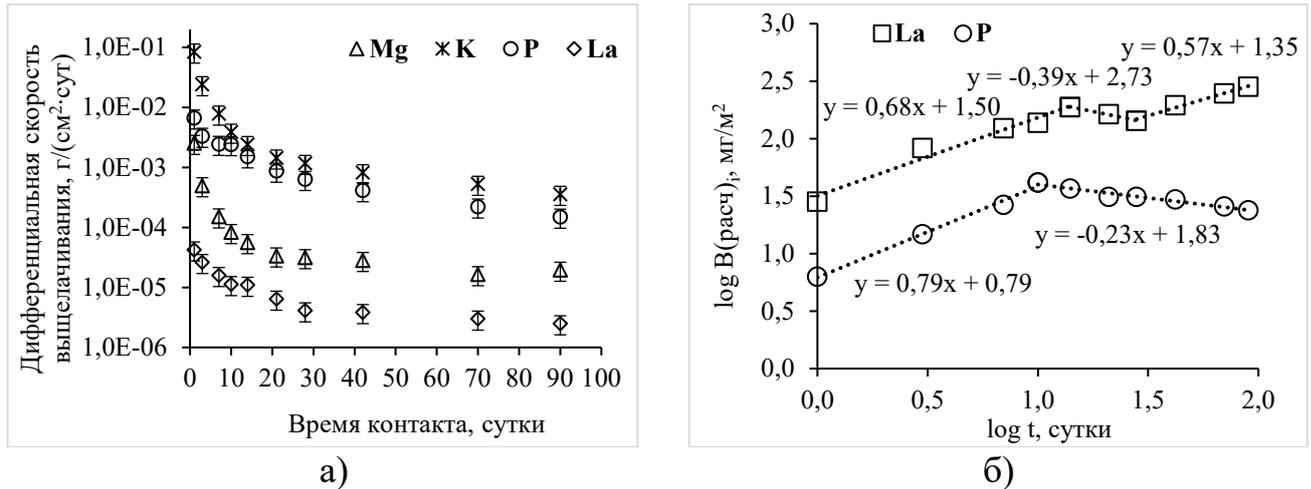


Рисунок 4. Дифференциальная скорость (а) и механизм выщелачивания (б) компонентов образца МКФ-La

В главе 4 представлены результаты исследования свойств компаунда с иммобилизованным имитатором актинидсодержащих САО (образец МКФ-САО), содержащих азотную и серную кислоты, актиниды до 10^8 Бк/л, ионы аммония и железа. Актуальность данного исследования заключается в том, что иммобилизация таких САО не эффективна методами как цементирования, так и остекловывания. Так, высокое содержание альфа-излучающих нуклидов и нитрата аммония не позволяет отверждать такие отходы в цементный компаунд, а сульфаты негативно влияют на качество стекла. Таким образом, в работе оценены перспективы использования МКФ матрицы для иммобилизации таких отходов.

При отверждении нейтрализованного высокосолевого имитатора САО с $\text{pH } 2,1 \pm 0,1$, чтобы избежать выделения аммиака и гидролиза железа, были получены образцы компаунда, в том числе содержащие ^{239}Pu и ^{241}Am . Для изучения формы нахождения аммония были получены также образцы компаунда при отверждении концентрированного водного раствора нитрата аммония (образец МКФ- NH_4 , табл.1).

Рентгеновская дифракционная картина полученных образцов МКФ-САО после отверждения раствора-имитатора САО представлена на рис.5а, в том числе для сравнения на рис.5б приведены дифрактограммы холостой МКФ матрицы и образца МКФ- NH_4 в диапазонах $14-17$, $20,5-21,5$ и $24-28,5$ $^\circ 2\theta$, в которых наиболее явно видны различия в положении характерных пиков (рис. 5б). Следует отметить, что в составе образца МКФ- NH_4 не обнаружено собственной фазы NH_4NO_3 . Из полученных данных следует, что ионы аммония включаются в структуру МКФ

матрицы в форме кристаллического соединения с общей формулой $MgK_{1-x}(NH_4)_xPO_4 \cdot 6H_2O$ (фаза 2) – смесь аналогов минералов струвит и К-струвит.

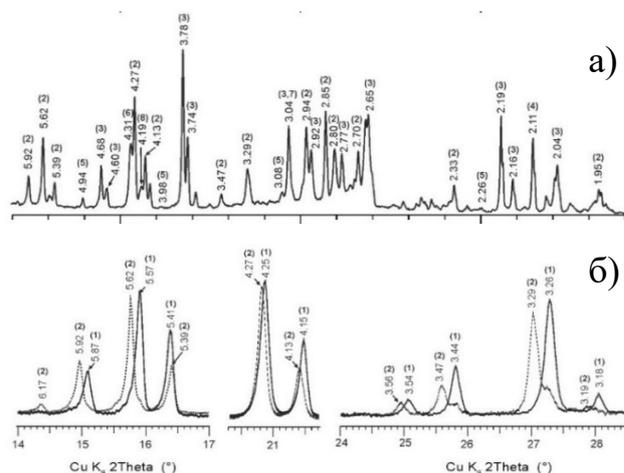
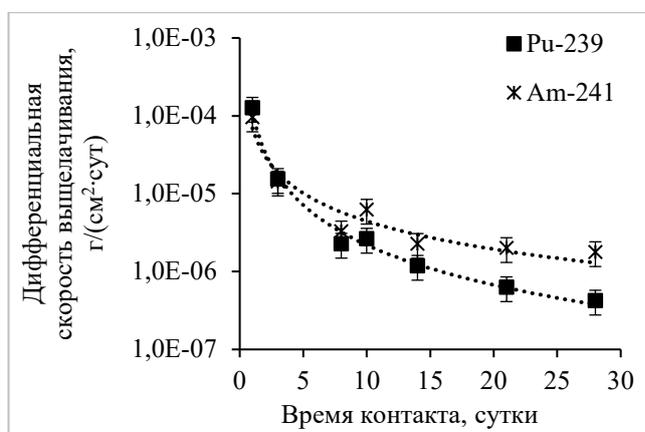


Рисунок 5. Рентгеновские дифракционные картины образцов МКФ-САО (а) и сравнительные данные характерных рефлексов МКФ матрицы и образца МКФ- NH_4 (б)

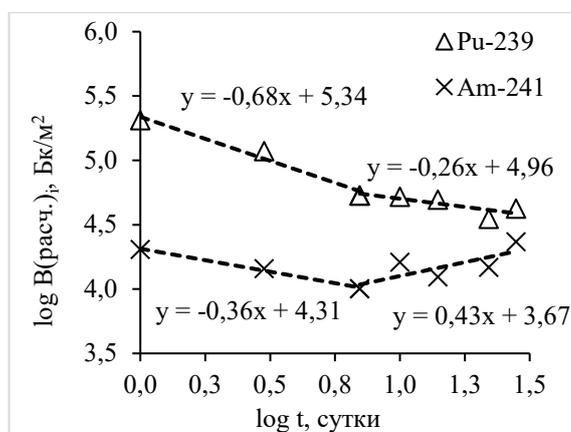
В составе компаундов также обнаружена фаза KNO_3 (нитер, фаза 3), которая образуется в результате замещения в матрице $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ калия на аммоний и, вероятно, натрий в случае МКФ-САО ($MgNaPO_4$, фаза 6). В составе МКФ-САО компаунда также присутствуют примеси NH_4NO_3 (нитрамит, фаза 5), $NaNO_3$ (нитратин, фаза 7) и Na_3PO_4 (олимпит, фаза 8). При этом других кристаллических фаз достоверно идентифицировать не удалось, что связано с их низким содержанием в образцах (например, содержание железа в образцах всего 0,3 масс.%).

Установлено, что прочность на сжатие образцов МКФ-САО и МКФ- NH_4 составляет $15,7 \pm 3,7$ и $12,2 \pm 2,5$ МПа соответственно, что соответствует допустимому пределу для цементного компаунда – не менее 4,9 МПа согласно НП-019-15. Кроме того, компаунды сохраняют свою высокую прочность на сжатие обычно на уровне 9–13 МПа как после 30 термических циклов замораживания/оттаивания ($-40 \dots +40^\circ C$), после 90-дневного погружения в воду, так и после облучения ускоренными электронами или источником ^{137}Cs до дозы 1 МГр.

Кинетические кривые скорости выщелачивания актинидов из образца МКФ-САО за 28 суток контакта образцов с водой согласно ГОСТ Р 52126-2003 представлены на рис. 6а, а данные о механизме их выщелачивания – на рис. 6б.



а)



б)

Рисунок 6. Дифференциальная скорость (а) и механизм выщелачивания (б) радионуклидов из МКФ-САО компаунда

Из данных на рис. 6а видно, что дифференциальная скорость выщелачивания ^{239}Pu и ^{241}Am на 28 суток контакта компаунда с водой составляет $4,3 \cdot 10^{-7}$ и $1,8 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки) соответственно. При этом следует отметить, что нормативные требования к выщелачиванию альфа-излучающих нуклидов из цементного компаунда отсутствуют. Механизм выщелачивания ^{239}Pu в первые 7 суток испытаний согласно ГОСТ Р 52126-2003 соответствует его вымыванию с поверхности компаунда (рис. 6б, тангенс угла наклона $-0,68$), а затем – за счет обеднения поверхностного слоя компаунда (рис. 6б, $-0,26$). Поведение ^{241}Am при выщелачивании компаунда в первые 7 суток аналогично ^{239}Pu и определяется его вымыванием с поверхности компаунда (рис. 6б, $-0,36$), а при продолжении контакта образцов с водой – диффузией его из внутренних слоев компаунда (рис. 6б, $0,43$), в объеме которого америций, вероятно, как и в случае лантана, находится в форме ортофосфата Am(III) – аналога минерала рабдофан.

Данные о скорости и механизме выщелачивания ионов аммония, магния и фосфора из образцов МКФ-СаО приведены на рис.7. Так, дифференциальная скорость выщелачивания аммония составляет около 10^{-3} г/(см²·сутки) (рис.7а). Устойчивость к выщелачиванию аммония подтверждает заключение о его вхождении в кристаллическую фазу матрицы $\text{Mg}(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выход аммония из компаунда (степень выщелачивания не превышала 5,9 %) в контактный водный раствор, очевидно, связано с растворением остаточного легкорастворимого нитрата аммония, в большом количестве (250 г/л, табл.1) находящегося в составе имитатора иммобилизованных СаО.

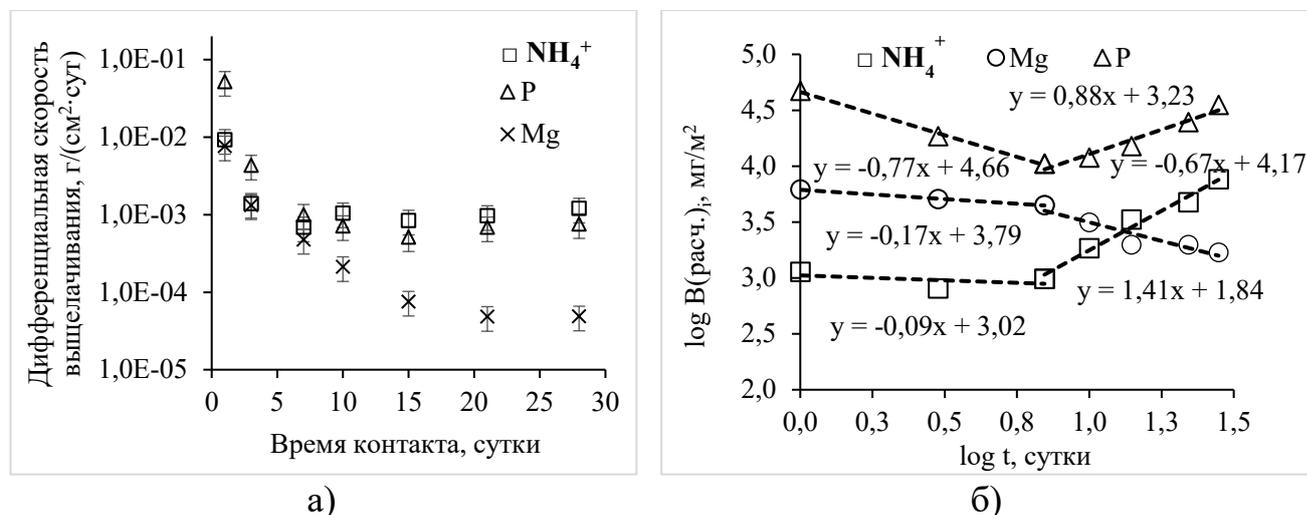


Рисунок 7. Дифференциальная скорость (а) и механизм (б) выщелачивания ионов аммония, магния и фосфора из образцов МКФ-СаО

Выщелачивание аммония, магния и фосфора из МКФ-СаО компаунда в первые дни испытаний (рис. 7б) определяется их вымыванием с поверхности компаунда (рис. 7б, тангенсы углов наклона $-0,09$, $-0,17$ и $-0,77$ соответственно). Затем выщелачивание магния происходит при обеднении поверхностного слоя компаунда (рис. 7б, $-0,67$), а иона аммония и фосфора – при постепенном растворении поверхностного слоя компаунда (рис. 7б, $1,41$ и $0,88$ соответственно), содержащего, вероятно, частицы дигидрофосфата аммония, который мог

образоваться в образце в малом количестве за счет замены калия на аммоний в исходном фосфатном связующем KN_2PO_4 .

Таким образом, в работе продемонстрирована эффективность МКФ матрицы для иммобилизации имитатора высокосолевых актинидсодержащих САО сложного состава.

Глава 5 посвящена исследованию свойств компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО после переработки ОЯТ реакторных установок ВВЭР-1000. На сегодняшний день задача эффективной иммобилизации таких ВАО при намеченном на ближайшие годы вводе в эксплуатацию Опытно-демонстрационного центра ФГУП «ГХК» остается крайне актуальной по причине существенных рисков при введении в эксплуатацию нового плавильного оборудования. В работе исследованы характеристики полученных образцов компаунда на основе МКФ матрицы с иммобилизованным многокомпонентным имитатором ВАО (табл.1), который нейтрализовали до $\text{pH } 7,5 \pm 0,5$, а также проведено их сравнение с нормативными требованиями НП-019-15 к стеклоподобному компаунду.

При исследовании фазового состава полученного образца МКФ-ВАО установлено, что основной кристаллической фазой компаунда, как и при отверждении других видов имитаторов РАО, является $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ранее при отверждении концентрированных азотнокислых растворов компонентов РАО (главы 3 и 4) было обнаружено, что иммобилизация металлов происходит посредством образования смешанных гидратированных фосфатов с общим составом $(\text{Mg}, \text{K}, \text{Na}, \text{PЗЭ} \dots)\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В случае образца МКФ-ВАО идентификация отдельных кристаллических фаз, содержащих металлы имитатора ВАО, крайне затруднительна из-за их низкого содержания. При этом по данным СЭМ с РСМА (рис. 8) подтверждено, что образец МКФ-ВАО сложен из двух основных фаз: подобный К-струвиту кристаллогидрат смешанного фосфата с основной формулой $\text{Mg}_x(\text{K}, \text{Na})_y\text{PO}_4 \cdot (3-6)\text{H}_2\text{O}$, где $2x+y=3$ (точка 3), а также нитрат калия (точка 4). Вследствие многоэлементного состава раствора-имитатора ВАО

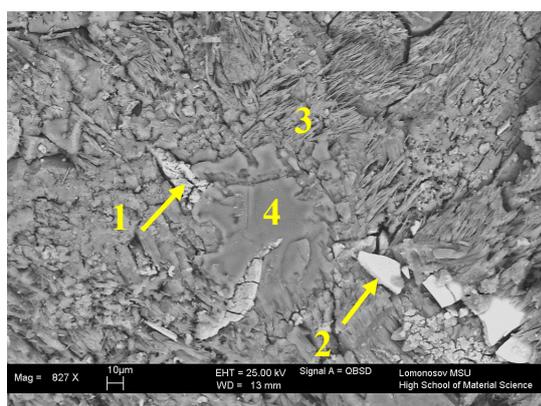


Рисунок 8. СЭМ-изображение МКФ-ВАО компаунда (в обратно отраженных электронах)

была значительно осложнена количественная характеристика присутствующих в компаунде отдельных частиц размером от сотен нм до десятков мкм. В целом, установлено, что компаунд содержит хаотично распределенные фосфатные фазы (например, светлые включения, точки 1 и 2, рис.8), прежде всего соединения цезия с общей формулой $\text{Mg}_x(\text{Cs}, \text{K})_y\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (что также подтверждает предположение авторов работы [10] о механизме связывания цезия в МКФ матрице), а также ортофосфаты цезия,

¹⁰ Wagh A.S., Sayenko S.Y., Shkuropatenko V.A., Tarasov R.V., Dykiy M.P., Svitlychniy Y.O., Virych V.D., Ulybkina E.A. Experimental study on cesium immobilization in struvite structures // J. Hazard. Mater. – 2016. – V.302. – P.241-249.

стронция и неодима (как имитатора группы РЗЭ в ВАО) или их смеси. Таким образом, учитывая результаты в главах 3–5, возможно предположить, что при отверждении ВАО с использованием МКФ матрицы также будет происходить химическое связывание изотопов актинидов и продуктов деления, в том числе изотопов РЗЭ и цезия, в составе малорастворимых фосфатов, что будет обеспечивать высокую водоустойчивость компаунда к выщелачиванию радионуклидов.

Показано, что нагревание образцов компаунда МКФ-ВАО сопровождается потерей их массы, очевидно, за счет дегидратации, максимум эндотермического эффекта которой соответствует около 115 °С, что близко к данным для холостой МКФ матрицы (около 118–120 °С). Определено, что количественное удаление воды из образцов МКФ-ВАО достигается при 120 °С за сутки, а при 180 °С – за 6 часов. При этом следует заметить, что удаление связанной воды из компаунда в случае отверждения ВАО играет положительную роль, так как не будет приводить к образованию взрывоопасного радиолитического водорода вследствие радиолиза воды при захоронении отвержденных отходов. Кроме того, одним из требований к остеклованным ВАО является термическая устойчивость компаунда до температуры 450 °С, при которой неизбежно будет происходить его дегидратация. Предварительно было установлено, что прочность образцов холостой МКФ матрицы после такой температурной нагрузки значительно снижается до значений <5 МПа. С целью повысить термическую устойчивость компаунда для ВАО, которая оценивается по отсутствию изменений механической прочности, структуры и водоустойчивости, были использованы минеральные модификаторы – волластонит и цеолит. Определено оптимальное содержание введенных в компаунд волластонита (23–29 масс.%) и цеолита (17–23 масс.%) для увеличения прочности компаунда на сжатие до 30–40 МПа (рис. 9), что позволяет обеспечить его прочность около 15–20 МПа и после термообработки до 450 °С, соответствующую нормативным требованиям для остеклованных ВАО согласно НП-019-15.

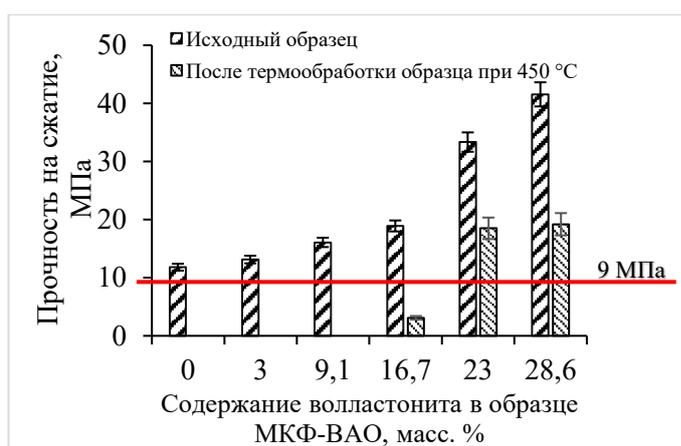


Рисунок 9. Влияние волластонита на механическую и термическую устойчивость образца МКФ-ВАО

Дальнейшее увеличение наполнения компаунда модификаторами нецелесообразно из-за снижения загрузки отходов, а также сложности гомогенизации смеси. Следует отметить, что увеличение прочностных характеристик МКФ матрицы с введенным в матрицу волластонитом в целом больше, чем с цеолитом, что, вероятно, связано с известным армирующим эффектом волластонита, имеющего игольчатую структуру.

Определены теплофизические характеристики компаунда МКФ-ВАО, содержащего 28,5 масс.% волластонита. Установлено, что коэффициент

термического расширения образца при нагревании/охлаждении в интервале 250-550 °С составляет $(11,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, что отвечает требованиям к стеклоподобному компаунду. Для сравнения: коэффициент термического расширения для алюмофосфатного стекла $(8-15) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ согласно НП-019-15.

Коэффициент теплопроводности компаунда составляет около 0,5 Вт/(м·К), что, с одной стороны, ниже данной характеристики для алюмофосфатного стекла (изменения в пределах 0,7-1,6 Вт/(м·К) согласно НП-019-15). С другой стороны, заключение о целесообразности повышения теплопроводности компаунда, например, путем введения добавок с более высокой теплопроводностью, возможно сделать после конкретизации данных о составе отверждаемых ВАО.

При исследовании однородности МКФ-ВАО компаунда путем его механического разделения на фрагменты, их растворения в растворе 6 М азотной кислоты и определения содержания элементов в полученных растворах установлено равномерное распределение макрокомпонентов компаунда К, Mg, P, Na и компонентов имитатора ВАО - Nd, Cs, Sr, U, Zr, Mo, Cr, Fe, Ni. Изменения концентрации компонентов в отдельных фрагментах образца находятся в пределах $\pm 10\%$ от их среднего содержания в компаунде, что соответствует нормативным требованиям НП-019-15.

Данные о скорости выщелачивания ^{239}Pu из образцов МКФ-ВАО как основного критерия оценки качества компаунда для иммобилизации ВАО приведены на рис.10а. Из данных на рис.10а видно, что компаунд обладает требуемой устойчивостью к выщелачиванию ^{239}Pu – скорость выщелачивания составляет значения $(1,0 \dots 7,8) \cdot 10^{-9} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сутки)}$, в том числе после удаления из них воды и термообработки при 450 °С, что соответствует максимально допустимому пределу $10^{-7} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сутки)}$ для остеклованных отходов.

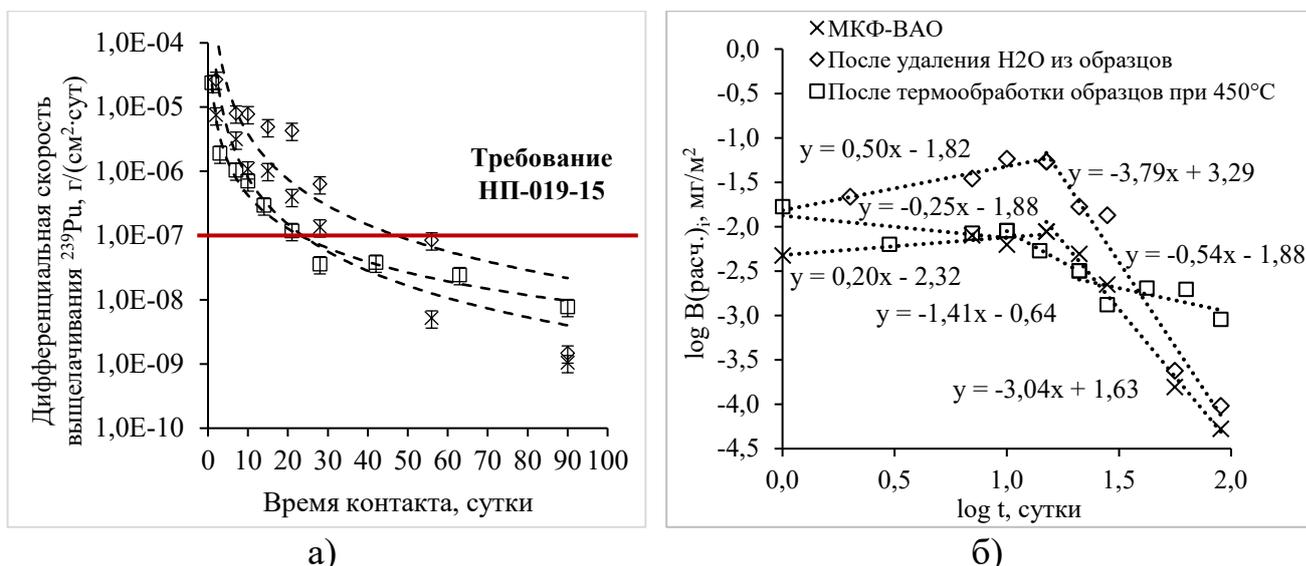


Рисунок 10. Дифференциальная скорость (а) и механизм (б) выщелачивания ^{239}Pu из образцов МКФ-ВАО компаунда

Показано, что выщелачивание ^{239}Pu из исследованных образцов в начале испытаний происходит за счет вымывания с поверхности или диффузии из внутренних слоев компаунда (рис.10б, тангенс угла наклона $< 0,35$ или $0,50$ соответственно) с последующим обеднением поверхностного слоя компаунда при

продолжении длительных испытания (рис.10б, $<0,35$), что препятствует выходу иммобилизованного плутония.

При определении водоустойчивости МКФ-ВАО компаунда при 90°C согласно тесту РСТ (рис.11) отмечено, что скорость выщелачивания магния, калия и фосфора из компаунда с учетом высокой удельной поверхности размолотых образцов около $48\text{ м}^2/\text{г}$ составляет $1,4\cdot 10^{-11}$, $1,4\cdot 10^{-7}$ и $4,3\cdot 10^{-8}$ $\text{г}/(\text{см}^2\cdot\text{сутки})$ соответственно. При этом рассчитанная скорость выщелачивания урана и неодима составляет $1,2\cdot 10^{-9}$ и $6,2\cdot 10^{-12}$ $\text{г}/(\text{см}^2\cdot\text{сутки})$ соответственно, что, например, существенно меньше литературных данных о скорости выщелачивания урана и РЗЭ из алюмо-железо-фосфатного стекла.

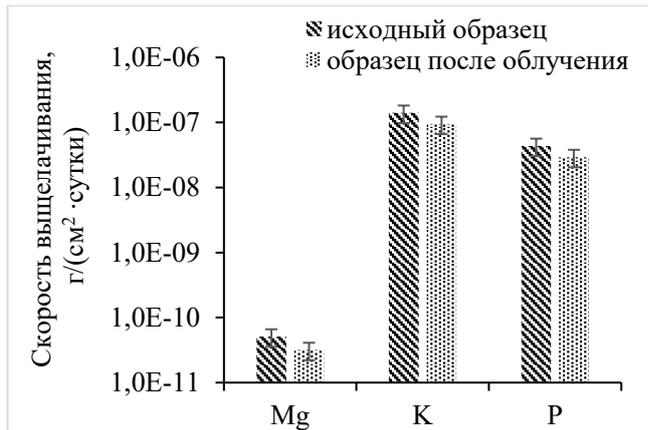


Рисунок 11. Водоустойчивость образца МКФ-ВАО, в том числе после его облучения ускоренными электронами дозой 1 МГр согласно тесту РСТ

Установлена неизменность структуры МКФ-ВАО компаунда и его водоустойчивости согласно тесту РСТ после облучения электронами на линейном ускорителе до дозы 1 МГр, что указывает на радиационную устойчивость компаунда. Скорость выщелачивания структурообразующих компонентов из размолотых образцов компаунда после его облучения ускоренными электронами сохраняется на том же низком уровне (рис. 11).

Таким образом, компаунд на основе МКФ матрицы соответствует нормативным требованиям к материалам, используемым для кондиционирования ВАО в России.

Выводы

1) Выбраны оптимальные условия иммобилизации актинидсодержащих РАО в МКФ матрицу при массовом соотношении компонентов $\text{MgO} : \text{H}_2\text{O} : \text{KH}_2\text{PO}_4 = 1 : 2 : 3$, комнатной температуре и атмосферном давлении в зависимости от химического состава отверждаемых азотнокислых растворов-имитаторов РАО и действующих нормативных требований к отвержденным отходам.

2) Установлено, что основной кристаллической фазой исследованных образцов компаунда с иммобилизованными имитаторами актинидсодержащих РАО является фаза МКФ матрицы основного состава $\text{MgKPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При этом актиниды и РЗЭ оказываются химически связанными в составе малорастворимых минералоподобных фосфатных соединений, в том числе в составе матрицы или образуя аналоги других фосфатных минералов, например, метаанколеита $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и рабдофана-(La) $\text{LaPO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. При отверждении аммонийсодержащих отходов аммоний также входит в структуру матрицы, образуя аналог минерала струвит $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Показано, что распределение актинидов в

компаунде на основе данных о поведении РЗЭ как их химических аналогов является гомогенным.

3) Механическая прочность на сжатие образцов компаунда с иммобилизованным имитатором САО составляет $15,7 \pm 3,7$ МПа, что соответствует нормативным требованиям к цементному компаунду – не менее 4,9 МПа, в том числе компаунд сохраняет необходимую прочность после 30 циклов замораживания/оттаивания в диапазоне температур $(-40 \dots +40)$ °С и радиационного облучения до дозы 1 МГр ($13,1 \pm 1,5$ и $9,0 \pm 0,6$ МПа соответственно). Термическая устойчивость компаунда до 450 °С для соответствия требованиям к остеклованным ВАО достигается путем введения в компаунд минеральных модификаторов – волластонита или цеолита в количестве 23–29 или 17–23 масс.% соответственно, что приводит к повышению прочности компаунда до 30–40 МПа. При нагревании компаунда происходит его дегидратация; максимум эндотермического эффекта соответствует ~ 115 °С. Установлено, что коэффициент теплопроводности компаунда составляет около 0,5 Вт/(м·К), а коэффициент термического расширения – $(11,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ 1/°С.

4) Установлена высокая устойчивость компаунда к выщелачиванию актинидов (U, Pu, Am) и РЗЭ (La, Nd, Ce) в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003. Так, скорость выщелачивания ^{239}Pu как ключевой показатель качества отвержденных ВАО составляет значения около 10^{-9} – 10^{-8} г/(см²·сутки), что соответствует нормативным требованиям для стеклоподобного компаунда. При этом выщелачивание ^{239}Pu из образцов в начале испытаний происходит за счет вымывания с поверхности или диффузии из внутренних слоев с последующим обеднением поверхностного слоя компаунда, что препятствует дальнейшему выходу иммобилизованного плутония.

5) При изучении радиационной устойчивости компаунда с иммобилизованными имитаторами актинидсодержащих РАО установлена неизменность его структуры и высокой водоустойчивости после облучения ускоренными электронами до дозы 1 МГр. Так, скорость выщелачивания урана и неодима из компаунда, определенная при 90 °С согласно стандарту РСТ, составляет не более $1,2 \cdot 10^{-9}$ и $6,2 \cdot 10^{-12}$ г/(см²·сутки) соответственно, что существенно меньше данных для стеклоподобного компаунда.

Таким образом, в результате выполненных исследований показано соответствие показателей качества компаунда на основе МКФ матрицы нормативным требованиям к материалам, используемым для отверждения САО и ВАО в России, что подтверждает перспективность применения МКФ матрицы при иммобилизации различных типов жидких РАО.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из списка ВАК и приравненные к ним

1. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф. Магнийкалийфосфатный компаунд для иммобилизации радиоактивных отходов: фазовый состав, структура, физико-химическая и гидролитическая устойчивость // Радиохимия. – 2018. – Т. 60. № 1. – С.66-73.

Vinokurov S.E., **Kulikova S.A.**, Krupskaya V.V., Myasoedov B.F. Magnesium Potassium Phosphate Compound for Radioactive Waste Immobilization: Phase Composition, Structure, and Physicochemical and Hydrolytic Durability // Radiochem. – 2018. – V. 60. N1. – P.70-78.

2. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Белова К.Ю., Родионова А.А., Мясоедов Б.Ф. Фазовый состав, структура и гидролитическая устойчивость магнийкалийфосфатного компаунда, содержащего уран // Радиохимия. – 2018. – Т. 60. № 6. – С.547-550.

Vinokurov S.E., **Kulikova S.A.**, Belova K.Yu., Rodionova A.A., Myasoedov B.F. Phase Composition, Structure, and Hydrolytic Durability of a Uranium-Containing Magnesium Potassium Phosphate Compound // Radiochem. – 2018. – V. 60. N6. – P.644-647.

3. Vinokurov S.E., **Kulikova S.A.**, Myasoedov B.F. Magnesium Potassium Phosphate Compound for Immobilization of Radioactive Waste Containing Actinide and Rare Earth Elements // Materials. – 2018. – 11(6). – 976.

4. Vinokurov S.E., **Kulikova S.A.**, Krupskaya V.V., Danilov S.S., Gromyak I.N., Myasoedov B.F. Investigation of the leaching behavior of components of the magnesium potassium phosphate matrix after high salt radioactive waste immobilization // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2018. – V. 315. N 3. – P.481-486.

5. Vinokurov S.E., **Kulikova S.A.**, Myasoedov B.F. Hydrolytic and thermal stability of magnesium potassium phosphate compound for immobilization of high level waste // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2018. – V. 318. N 3. – P.2401-2405.

6. Колупаев Д.Н., Слюнчев О.М., Ремизова В.А., Бобров П.А., Орлова В.А., Винокуров С.Е., Куликова С.А., Мясоедов Б.Ф. Кондиционирование жидких среднеактивных отходов сложного химического состава с использованием низкотемпературной фосфатной матрицы // Вопросы радиационной безопасности. – 2018. – №1 (89). – С.3-11.

7. Vinokurov S.E., **Kulikova S.A.**, Myasoedov B.F. Solidification of high level waste using magnesium potassium phosphate compound // Nuclear Engineering and Technology. – 2019. – Vol. 51. N 3. – P.755-760.

8. **Kulikova S.A.**, Vinokurov S.E. The Influence of Zeolite (Sokyrnytsya Deposit) on the Physical and Chemical Resistance of a Magnesium Potassium Phosphate Compound for the Immobilization of High-Level Waste // Molecules. – 2019. – 24(19). – 3421.

9. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Тюпина Е.А. Влияние характеристик порошка оксида магния на состав и прочность магний-калий-

фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. №. 4. – С.450-457.

Vinokurov S.E., **Kulikova S.A.**, Krupskaya V.V., Tyupina E.A. Effect of Characteristics of Magnesium Oxide Powder on Composition and Strength of Magnesium Potassium Phosphate Compound for Solidifying Radioactive Waste // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – Vol. 92. N 4. – P. 490-497.

10. Винокуров С.Е., **Куликова С.А.** Магний-калий-фосфатная матрица для отверждения радиоактивных отходов: от научных исследований до практического использования в России // Химическая промышленность сегодня. – 2019. – №3. – С.34-39.

Другие публикации

1. **Куликова С.А.**, Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Перспективы использования магний-калий-фосфатной матрицы для отверждения жидких радиоактивных отходов // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2017. – Вып.2 (89). – С.32-39.

2. Винокуров С.Е., **Куликова С.А.**, Куляко Ю.М., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф., Перевалов С.А., Травников С.С., Трофимов Т.И. Способ иммобилизации жидких высокосолевых радиоактивных отходов // Патент РФ №2645737. 2018. Бюл. №7. – 16 с.

3. Винокуров С.Е., **Куликова С.А.**, Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф. Магний-калий фосфатная матрица для отверждения среднеактивных отходов, содержащих актиниды и нитрат аммония // Радиоактивные отходы. - 2018. - №2 (3) – С.105-113.

Vinokurov S.E., **Kulikova S.A.**, Krupskaya V.V., Myasoedov B.F. Magnesium potassium phosphate matrix for solidification of intermediate level waste containing actinides and ammonium nitrate // Radioactive Waste. – 2018. – N2(3). – P.105-113.

4. Vinokurov S.E., **Kulikova S.A.**, Myasoedov B.F. Magnesium potassium phosphate matrix for immobilization of actinide-containing radioactive waste // Progress in Nuclear Science and Technology. – 2018. – Vol. 5. – P.148-152.

5. **Куликова С.А.**, Винокуров С.Е. Низкотемпературная магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации радиоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии: сб.науч.тр. ТОМ XXX, №6 (175). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. – С.109-110.

6. Винокуров С.Е., **Куликова С.А.**, Громьяк И.Н. Химическая и механическая устойчивость низкотемпературных магний-калий фосфатных компаундов для кондиционирования среднеактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии: сб.науч.тр. ТОМ XXX, №6 (175). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. – С.106-108.

7. **Куликова С.А.**, Белова К.Ю., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А. Гидролитическая устойчивость магний-калий-фосфатной матрицы, содержащей уран и лантан // Успехи в химии и химической технологии: сб.науч.тр. ТОМ XXXI, №10 (191). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – С.25-27.

8. **Куликова С.А.**, Винокуров С.Е., Погодаев А.В. Прочностные характеристики магний-калий-фосфатной матрицы для иммобилизации

радиоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. ТОМ XXXI, №10 (191). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – С.28-30.

9. Белова К.Ю., **Куликова С.А.**, Тюпина Е.А. Гидротермальная устойчивость магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII, № 9 (205). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – С.6-8.

10. **Куликова С.А.** Низкотемпературная магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации актинидсодержащих радиоактивных отходов // Тезисы докладов симпозиума «Чернобыль: 30 лет спустя» и международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016», Подсекция Радиохимия и радиоэкология, Москва 2016. – С.82.

11. **Куликова С.А.**, Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Изучение состава и свойств магний-калий-фосфатной матрицы для иммобилизации актинидсодержащих радиоактивных отходов // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: Сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 16-20 мая 2016 г.: в 3 т. – Волгоград: ВолгГТУ, 2016. Т. 2. – 2016. – С.399-401.

12. **Куликова С.А.**, Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Разработка нового метода иммобилизации среднеактивных отходов в калий-магний-фосфатную матрицу // Седьмая Российская молодежная школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы докладов. Озерск, 12-16 сентября 2016 г. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «МАЯК», 2016. – С.60-62.

13. **Куликова С.А.** Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатной матрице // Материалы VIII научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы-2017», М.: Издательство «Перо», 2017. – С.672. [Электронное издание]

14. **Куликова С.А.**, Белова К.Ю., Винокуров С.Е. Отверждение радиоактивных отходов с использованием магний-калий-фосфатной матрицы // VII Научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Команда 2017»: тезисы выступлений. – СПб.: Изд-во СПбГЭУ, 2017. – С.142-144.

15. Vinokurov S.E., **Kulikova S.A.**, Myasoedov B.F. Magnesium potassium phosphate matrix for immobilization of actinide-containing radioactive waste: phase composition, structure, mechanical and radiation stability, hydrolytic resistance // Actinides 2017, July 9-14, 2017. – Sendai, Japan. – P.104.

16. **Куликова С.А.**, Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф., Слюнчев О.М., Колупаев Д.Н. Иммобилизация аммоний-содержащих среднеактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу // Тезисы докладов научной конференции «Зарождение радиоэкологии, ее развитие и роль в обеспечении радиационной безопасности природной среды и человека», 10-12 октября, 2017 г., г. Озерск. – С.55-56.

17. Винокуров С.Е., **Куликова С.А.**, Мясоедов Б.Ф. Магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации радионуклидов: свойства и перспективы практического применения // Тезисы докладов научной конференции «Зарождение

радиоэкологии, ее развитие и роль в обеспечении радиационной безопасности природной среды и человека», 10-12 октября, 2017 г., г. Озерск. – С.45-46.

18. **Куликова С.А.**, Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Магний-калий-фосфатный компаунд как перспективный материал для иммобилизации высокоактивных отходов // Сборник тезисов докладов отраслевой научно-практической конференции «Молодежь ЯТЦ: Наука, производство, экологическая безопасность – 2017». – М.: Издательство «Перо», 2017. – С.37-38.

19. Белова К.Ю., **Куликова С.А.**, Винокуров С.Е., Торопченова Е.С., Тюпина Е.А. Магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации актинидов // ФИЗИКОХИМИЯ – 2017: XII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 5 -7 декабря, 2017. Сборник тезисов докладов. М.: ИФХЭ РАН. – 2017. – С.151-153.

20. **Куликова С.А.**, Белова К.Ю., Жилкина А.В., Тюпина Е.А., Винокуров С.Е. Влияние цеолита на свойства магний-калий-фосфатного компаунда // ФИЗИКОХИМИЯ – 2018: XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 4-6 декабря, 2018. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2018. – С. 215-217.

21. Vinokurov S., **Kulikova S.**, Gromyak I., Myasoedov B. The rate and mechanism of uranium and lanthanum leaching from magnesium potassium phosphate compound // Czech Chem. Soc. Symp. Ser. 16, 49-268 (2018). – P.93.

22. Vinokurov S., **Kulikova S.**, Myasoedov B. Immobilization of high level waste in magnesium potassium phosphate compound // Czech Chem. Soc. Symp. Ser. 16, 49-268 (2018). – P.94.

23. Винокуров С.Е., **Куликова С.А.**, Мясоедов Б.Ф. Магний-калий-фосфатная матрица для отверждения жидких радиоактивных отходов // IX российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018»: Сборник тезисов, г. Санкт-Петербург, 17-21 сентября 2018 г. – Санкт-Петербург. 2018. – С.363.

24. **Куликова С.А.**, Белова К.Ю., Родионова А.А., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А. Влияние цеолита на устойчивость магний-калий-фосфатной матрицы для отверждения радиоактивных отходов // V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» - 2018. – С.97.

25. Винокуров С.Е., **Куликова С.А.**, Мясоедов Б.Ф. Иммобилизация актинидов и лантанидов в магний-калий-фосфатной матрице // V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» - 2018. – С.92.

26. **Куликова С.А.**, Белова К.Ю., Винокуров С.Е. Влияние состава радиоактивных отходов на показатели качества магний-калий-фосфатного компаунда // VIII научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли: «Повышение доли на международных рынках в условиях цифровой трансформации отрасли» (29 мая - 1 июня, Россия, г. Санкт-Петербург): Сборник тезисов. - СПб.: Медиатапир, 2019. – С.172-174.

27. **Куликова С.А.**, Винокуров С.Е. Кондиционирование РАО с использованием магний-калий-фосфатной матрицы для повышения

радиоэкологической безопасности при хранении отвержденных отходов // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019: сборник статей по материалам международной научно-практической конференции. – 2019. – С.902-906.

28. Белова К.Ю., Куликова С.А. Влияние диатомита, цеолита и бентонита на механическую прочность магний-калий-фосфатного компаунда для иммобилизации высокоактивных отходов // Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 2020. – С.988. [Электронное издание].

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность за руководство и помощь на всех этапах выполнения работы научному руководителю к.х.н. С.Е. Винокурову. Автор искренне благодарит академика, д.х.н. Б.Ф. Мясоедова за научное консультирование и внимание при выполнении работы. Автор также выражает признательность сотрудникам ГЕОХИ РАН (Беловой К.Ю., Громяк И.Н., Данилову С.С., Жилкиной А.В., Родионовой А.А., Савельеву Б.В., Трофимову Т.И), ИГЕМ РАН (Крупской В.В., Морозову И.А.), ФГУП «Радон» (Горбунову В.А., Федоровой О.В.), ФГУП «ФЭО» (Горбуновой О.А.), МГУ имени М.В. Ломоносова (Гараниной С.А., Петрову В.Г.), РХТУ имени Д.И. Менделеева (Тютиной Е.А.), ИФХЭ РАН (Беловой Е.В.) за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782), Российского научного фонда (грант № 16-13-10539), Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» (государственный контракт № Н.4д.21.(2.4).16.1044) и ФЯО ФГУП «ГХК» (договор № 24-16-975/8759/1084).