

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ ИНСТИТУТ
ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. В.И. ВЕРНАДСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ГЕОХИ РАН)

На правах рукописи

Куликова

КУЛИКОВА СВЕТЛАНА АНАТОЛЬЕВНА

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ АКТИНИДСОДЕРЖАЩИХ РАДИОАКТИВНЫХ
ОТХОДОВ В МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНУЮ МАТРИЦУ**

02.00.14 – Радиохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Винокуров С.Е.

Москва – 2021

Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Классификация и состав радиоактивных отходов.....	11
1.2 Матричные материалы для иммобилизации актинидсодержащих РАО.....	13
1.2.1 Цементоподобный компаунд.....	17
1.2.2 Стекло и материалы на его основе.....	19
1.2.3 Высокотемпературные минералоподобные (керамические) матрицы.....	23
1.2.4 Низкотемпературные фосфатные матрицы.....	24
1.2.5 Магний-калий-фосфатная матрица	31
1.3 Заключение к главе 1	40
ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	42
2.1 Использованные вещества и реактивы.....	42
2.2 Синтез образцов компаунда	43
2.3 Исследование состава, структуры компаунда и распределения актинидов в объеме компаунда	47
2.4 Определение водоустойчивости компаунда.....	49
2.5 Определение механической прочности, устойчивости к термическим циклам и радиационной устойчивости компаунда.....	53
2.6 Определение термической устойчивости и теплофизических констант компаунда	54
2.7 Заключение к главе 2.....	55
ГЛАВА 3 ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ АКТИНИДОВ В КОМПАУНДЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ	56
3.1 Фазовый состав и структура компаунда, содержащего уран и РЗЭ в весовом количестве	56
3.2 Скорость и механизм выщелачивания компонентов компаунда	62
3.3 Заключение к главе 3	66

ГЛАВА 4 ИММОБИЛИЗАЦИЯ ИМИТАТОРА АКТИНИДСОДЕРЖАЩИХ САО В МКФ МАТРИЦУ	68
4.1 Фазовый состав и структура компаунда с отвержденным имитатором САО ..	68
4.2 Показатели качества компаунда с отвержденным имитатором САО	72
4.2.1 Механическая прочность, устойчивость к термическим циклам и радиационная устойчивость компаунда	72
4.2.2 Водоустойчивость компаунда.....	73
4.4 Заключение к главе 4	76
ГЛАВА 5 ОТВЕРЖДЕНИЕ ВАО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МКФ МАТРИЦЫ.....	78
5.1 Фазовый состав и структура компаунда с отвержденным имитатором ВАО ..	78
5.2 Механическая прочность и термическая устойчивость компаунда	80
5.3 Исследование однородности образцов компаунда и равномерности распределения актинидов в их объеме.....	85
5.4 Водоустойчивость компаунда с отвержденным имитатором ВАО	87
5.5 Радиационная устойчивость компаунда	91
5.6 Заключение к главе 5	93
ВЫВОДЫ	94
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	96

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АЭС – атомная электростанция

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной адсорбции

ВАО – высокоактивные отходы

ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ЖРО – жидкие радиоактивные отходы

КТ – компьютерная томография

МАГАТЭ – Международное агентство по атомной энергии

МКФ матрица – магний-калий-фосфатная матрица

МКФ компаунд – компаунд на основе МКФ матрицы

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

НАО – низкоактивные отходы

ОЯТ – отработавшее ядерное топливо

РАО – радиоактивные отходы

РД – рентгеновская дифракция

РЗЭ – редкоземельные элементы

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

САО – среднеактивные отходы

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГ – термогравиметрический анализ

ТРО – твердые радиоактивные отходы

ТУЭ – трансурановые элементы

ФГУП «ГХК» – Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат»

ФГУП «ПО «Маяк» – Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк»

ЯТЦ – ядерный топливный цикл

Введение

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), рассматривают керамические минералоподобные материалы [2,3], в том числе синтетические аналоги природных фосфатных минералов [4], 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 [5].

Цель и задачи работы

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

- 1) определить формы нахождения актинидов и их распределение в компаунде;
- 2) исследовать прочность на сжатие компаунда, его термическую устойчивость, а также определить его теплофизические характеристики;
- 3) изучить устойчивость компаунда к выщелачиванию согласно стандартным тестам, в том числе оценить механизм выщелачивания актинидов;
- 4) 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 в диапазоне температур $(-40...+40)$ °С 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 около 10^{-9} – 10^{-8} г/(см²·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.

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.

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.

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.

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., Громьяк 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 (Тюпиной 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).

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Классификация и состав радиоактивных отходов

РАО – не подлежащие дальнейшему использованию материалы и вещества, оборудование, изделия (в том числе отработавшие источники ионизирующего излучения), содержание радионуклидов в которых превышает уровни, установленные в соответствии с критериями, установленными Правительством Российской Федерации [6]. Классификация РАО может проводиться по их физическому состоянию (твердые, жидкие или газообразные), химическим свойствам (горючие или негорючие), по виду излучения (α -, β -, γ -излучение), по периоду полураспада (короткоживущие с $T_{1/2} < 1$ года, среднеживущие с $T_{1/2}$ от 1 года до 100 лет и долгоживущие РАО с $T_{1/2} > 100$ лет) или по удельной активности. Так, твердые РАО (ТРО), содержащие техногенные радионуклиды (за исключением отработавших закрытых радионуклидных источников) подразделяются на 4 категории: очень низкоактивные, низкоактивные (НАО), среднеактивные (САО) и высокоактивные (ВАО), а жидкие РАО (ЖРО) - на 3 категории: НАО, САО и ВАО (табл. 1.1) [7]).

Таблица 1.1 – Классификация ЖРО [7]

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг			
	Тритий	β -излучающие радионуклиды (исключая тритий)	α -излучающие радионуклиды (исключая трансурановые)	Трансурановые радионуклиды
НАО	до 10^4	до 10^3	до 10^2	до 10
САО	от 10^4 до 10^8	от 10^3 до 10^7	от 10^2 до 10^6	от 10 до 10^5
ВАО	более 10^8	более 10^7	более 10^6	более 10^5

Наибольшие количества РАО всех уровней удельной активности образуются в ядерном топливном цикле (ЯТЦ) [8]. Существуют две концепции ЯТЦ: открытый цикл, в котором ОЯТ считается отходами, его не перерабатывают и хранят в

пристанционных или централизованных хранилищах (например, в США, Швеции и Финляндии) и закрытый (замкнутый) цикл (например, в России, Франции, Японии), в котором ОЯТ подлежит переработке с целью извлечения делящихся элементов (урана, плутония) и ряда ценных компонентов из числа продуктов деления и актинидов, а остальное рассматривают как РАО. В результате переработки ОЯТ образуются ЖРО различного уровня активности. Свыше 99 % продуктов деления попадает в ВАО, активность которых может достигать 10^{13} Бк/л [9]. Наличие в РАО долгоживущих изотопов актинидов создает более серьезные проблемы, так как через 1000 лет и более наибольший вклад в активность будут давать изотопы $^{241,243}\text{Am}$, ^{239}Np , $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{245}Cm (табл. 1.2). Кроме радиационной опасности, актиниды обладают также и высокой биологической токсичностью [8].

Таблица 1.2 – Радиоактивность изотопов трансурановых элементов (ТУЭ) в жидких ВАО легководного реактора LWR (на 1000 МВт·год электроэнергии) [8]

Радионуклид	$T_{1/2}$, лет	Радиоактивность (α -активность), Бк, через лет				
		10	10^2	10^3	10^4	10^6
^{237}Np	$2,1 \cdot 10^6$	$3,36 \cdot 10^{11}$	$3,40 \cdot 10^{11}$	$3,63 \cdot 10^{11}$	$3,7 \cdot 10^{11}$	$2,7 \cdot 10^{11}$
^{239}Np	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$7,4 \cdot 10^{12}$	$<3,7 \cdot 10^7$
^{238}Pu	89,9	$9,25 \cdot 10^{13}$	$4,8 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{11}$	$<3,7 \cdot 10^7$	-
^{239}Pu	$2,4 \cdot 10^4$	$1,59 \cdot 10^{12}$	$1,63 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$	$4,07 \cdot 10^{12}$	$<3,7 \cdot 10^7$
^{240}Pu	$6,5 \cdot 10^3$	$4,44 \cdot 10^{12}$	$8,5 \cdot 10^{12}$	$7,77 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^{12}$	$<3,7 \cdot 10^7$
^{241}Pu	433	$1,6 \cdot 10^{14}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^{11}$	$1,44 \cdot 10^{11}$	$<3,7 \cdot 10^7$
^{242}Pu	$3,78 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^9$	$7,4 \cdot 10^9$	$7,4 \cdot 10^9$	$7,4 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^9$
^{241}Am	433	$1,59 \cdot 10^{14}$	$1,48 \cdot 10^{14}$	$3,5 \cdot 10^{13}$	$1,44 \cdot 10^{11}$	$<3,7 \cdot 10^7$
^{242m}Am	152	$8,5 \cdot 10^{12}$	$5,55 \cdot 10^{12}$	$9,62 \cdot 10^{10}$	$<3,7 \cdot 10^7$	-
^{243}Am	$7,3 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$7,4 \cdot 10^{12}$	$<3,7 \cdot 10^7$
^{242}Cm	0,44	$7,0 \cdot 10^{12}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	$7,8 \cdot 10^{10}$	$<3,7 \cdot 10^7$	-
^{243}Cm	28	$3,0 \cdot 10^{12}$	$4,1 \cdot 10^{11}$	$<3,7 \cdot 10^7$	-	-
^{244}Cm	17,9	$1,6 \cdot 10^{15}$	$5,2 \cdot 10^{13}$	$<3,7 \cdot 10^7$	-	-
^{245}Cm	$8,5 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$3,1 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$<3,7 \cdot 10^7$
^{246}Cm	$4,76 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^{10}$	$6,7 \cdot 10^{10}$	$5,9 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	$<3,7 \cdot 10^7$

Сложный и многокомпонентный состав ВАО, включающий недоизвлечённые компоненты топлива (U, Pu), ТУЭ (Np, Am, Cm), продукты деления ядерного топлива (PЗЭ, Cs, Sr, I и др.), активированные продукты коррозии конструкционных материалов (Fe, Ni, Cr, Mn, Mo, Zr и др.), усложняет дальнейшее обращение с ними. В этой связи разрабатываются методы фракционирования ВАО [10,11] с целью разделения радионуклидов в соответствии с их химическими свойствами и периодом полураспада, чтобы оптимизировать метод их надёжной иммобилизации.

1.2 Матричные материалы для иммобилизации актинидсодержащих РАО

Общепризнанной концептуальной основой безопасного хранения/захоронения отвержденных актинидсодержащих РАО является принцип «мультибарьерной стратегии» (или «глубокоэшелонированной обороны») (рис. 1.1) [12], в соответствии с которым изоляция отходов должна обеспечиваться несколькими барьерами с целью предотвращения проникновения радионуклидов в окружающую среду [13]. Первым барьером является консервирующая матрица, в которую заключаются отходы. Материал матрицы должен надёжно препятствовать выходу радионуклидов в подземные воды и их последующей миграции. Вторым барьером - коррозионностойкий металлический контейнер, в который помещается матрица с инкорпорированными радионуклидами для предотвращения контакта матрицы с подземными водами. В качестве материала для контейнеров предлагается использовать нержавеющую сталь, титан, циркониевый сплав, медь, коррозионностойкий чугун и др. Третьим барьером является сорбционноёмкий материал, заполняющий пространство между контейнером и стенками ячейки (или ее бетонной облицовки), куда помещают контейнер с отходами. В качестве такого материала обычно рассматриваются бентонитовые глины и цеолиты. Последним и четвертым барьером, обеспечивающим экологическую безопасность хранилища с РАО, является толща природных пород (глины, скальные породы, каменная соль), отделяющая их от биосферы [12].

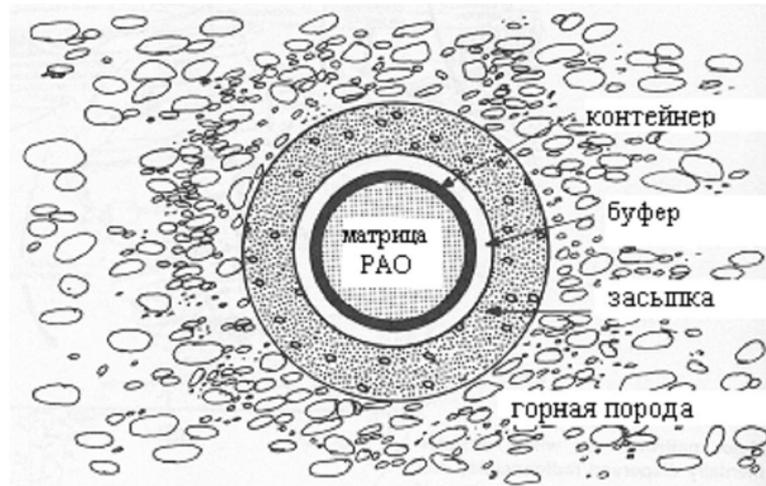


Рисунок 1.1 Принцип мультибарьерной стратегии [12]

В настоящее время в атомной отрасли в качестве консервирующих матриц для иммобилизации актинидсодержащих РАО используют цемент и стекло. Действующие в России в настоящее время требования к компаундам на основе этих материалов нормируются НП-019-15 (табл. 1.3) [14]. Одним из главных требований к компаунду, т.е. матрице с включенными РАО, является его водоустойчивость, которая определяет степень закрепления радионуклидов. Компаунд также должен обладать радиационной и термической устойчивостью, долговременной термодинамической стабильностью, механической прочностью и однородным распределением радионуклидов (особенно для делящихся материалов) [14,15]. К ненормируемым, но тем не менее важным относят простоту, надежность и безопасность технологии отверждения РАО, совместимость компаунда с материалом контейнера и с геологической средой, его устойчивость к биодegradации [16]. В то же время в связи с расширяющейся номенклатурой РАО, обращение с которыми существующими промышленными методами часто невозможно, разрабатываются новые консервирующие матрицы, среди которых наибольший интерес представляют минералоподобные материалы - высокотемпературная и низкотемпературная керамика [1]. В последующих разделах приведены характеристики вышеуказанных материалов.

Таблица 1.3 – Основные показатели качества цементного и стеклоподобного фосфатного компаунда [14]

Показатель качества	Допустимые значения	
	Цементный компаунд	Стеклоподобный фосфатный компаунд
Состав кондиционированных РАО	Не нормируется	<p>Массовая доля Na_2O и оксидов одновалентных нуклидов - не более 24-27%</p> <p>Массовая доля Al_2O_3 и оксидов многовалентных нуклидов - не более 20-24%, в том числе:</p> <p>Массовая доля ТУЭ - не более 0,2%</p> <p>Массовая доля P_2O_5 - не более 50-52%</p>
Однородность	Не нормируется	<p>Равномерность состава блока по макрокомпонентам в пределах $\pm 10\%$, отсутствие выделения дисперсных фаз, особенно для альфа-излучателей.</p> <p>Количество альфа-излучателей не более 0,2 масс.%</p>
Тепловыделение	Не нормируется	Менее 5 кВт/м ³
Водоустойчивость (скорость выщелачиваемости радионуклидов по ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu)	^{137}Cs и ^{90}Sr - не более 10^{-3} г/см ² ·сут	<p>^{137}Cs - 10^{-5} - 10^{-6} г/см²·сут;</p> <p>^{90}Sr - 10^{-6} г/см²·сут;</p> <p>^{239}Pu - 10^{-7} г/см²·сут</p>
Водостойкость	Механическая прочность не менее 50 кгс/см ² после 90-го погружения в воду	Не нормируется

Продолжение таблицы 1.3

Термическая стойкость	Не нормируется	Отсутствие изменений структуры и водостойкости в результате хранения при температуре до +450 °С
Устойчивость к термическим циклам	Механическая прочность не менее 50 кгс/см ² после 30 циклов замораживания и оттаивания (-40 ... +40 °С)	Не нормируется
Радиационная стойкость	Механическая прочность не менее 50 кгс/см ² после облучения дозой 10 ⁶ Гр	Неизменность структуры и водостойкости при значениях дозы 10 ⁸ Гр (по β-, γ-излучению), 10 ¹⁸ -10 ¹⁹ α-распадов/см ³
Механическая прочность: прочность на сжатие; прочность на изгиб; модуль Юнга	Не менее 50 кгс/см ² Не нормируется Не нормируется	0,9-1,3 кгс/мм ² , 4,1-4,7 кгс/мм ² , более 5400 кгс/мм ²
Теплофизические константы: Коэффициент термического расширения; Коэффициент теплопроводности	Не нормируется Не нормируется	(8-15) 10 ⁻⁶ 1/°С, Изменения в пределах 0,7-1,6 Вт/м·К в интервале температур от +20 °С до +500 °С
Газовыделение	Не нормируется	Отсутствует
Объем не вошедших в состав цементного компаунда ЖРО	Не более 1 % объема	Не нормируется

1.2.1 Цементоподобный компаунд

Включение в цемент - один из основных методов отверждения как гомогенных (кубовые остатки), так и гетерогенных (пульпы) ЖРО. Процесс цементирования нашел широкое применение для отверждения НАО и САО (с удельной активностью до 10^7 Бк/л) атомных электростанций (АЭС), а также радиохимических исследовательских лабораторий [17]. Среди различных видов цемента (портландцемент, глиноземный, шлаковый) наибольшее распространение для кондиционирования РАО получил портландцемент, который также широко применяют для создания бассейнов выдержки и хранилищ для размещения ОЯТ, источников ионизирующего излучения, в качестве радиационно-защитных материалов реакторов. Основные преимущества цементирования отходов заключаются в доступности и дешевизне матричного материала и технологического оборудования, негорючести и отсутствия пластичности у отвержденного продукта, а также в простоте технологии.

К существенным недостаткам цементирования относят прежде всего невысокую степень включения солей отходов в цемент [17]. Следует отметить, что наличие в структуре цемента значительного количества свободной воды приводит к увеличению объема отвержденных продуктов, поступающих на хранение, и создает опасность образования при хранении цементного компаунда взрывоопасных смесей воздуха с выделяющимся водородом – продуктом радиолиза воды. Низкие радиационная и термическая стойкость цемента ограничивает использование данного метода для отверждения ВАО. Также отмечают низкую водоустойчивость цементного компаунда, особенно при выщелачивании радионуклидов цезия и стронция, поэтому для уменьшения выщелачивания их обычно переводят в нерастворимые соединения, либо сорбируют на специальных добавках [17].

Следует отметить, что в последние годы проводятся исследования по использованию цемента для отверждения РАО, содержащих актиниды, однако количество таких работ крайне ограничено. Например, в работе [18] использовали церий в качестве имитатора актинидов в состояниях окисления (III, IV) для

изучения реакций водных растворов церия с компонентами цемента при повышенной температуре твердения (55-180 °С) и для характеристики вероятных фаз, ограничивающих растворимость в системе цемент-актинид. В результате идентифицированы две новые фазы $CeSiO_4$ и $Ca_2Ce_8(SiO_4)_6O_2$. Вероятность образования фазы $CeSiO_4$ в обычном портландцементе снижается из-за низкой реакционной способности SiO_2 . Тем не менее, смешанные цементы, содержащие значительное количество дополнительных добавок (например, зола уноса), обладают гораздо более высокой реакционной способностью SiO_2 и могут быть использованы для стабилизации ортосиликатных фаз.

В работе [19] было изучено влияние альфа-излучения на цемент при иммобилизации порошка PuO_2 , определены физико-химические свойства цементного компаунда. Показано, что полученный компаунд не имел крупномасштабных дефектов, и Pu -содержащие гидраты не наблюдались. Так как некоторые отходы содержат органические вещества, то было исследовано влияние целлюлозы на цементный компаунд. При этом выход водорода из образцов цемента, содержащего PuO_2 , составил 0,33-0,37 молекулы/100 эВ, а добавление целлюлозы увеличивало выход водорода до значений 0,61-0,90 молекулы/100 эВ, что, по мнению авторов, было связано с вкладом продуктов радиолиза целлюлозы и дополнительным поглощением воды целлюлозой, создающей повышенное содержание воды в образцах.

В работе [20] исследовали радиационную устойчивость портландцементных компаундов при воздействии γ -излучения до поглощенной дозы 10^8 Гр. Показано, что компаунды способны сохранять свои физико-механические характеристики, фазовый состав и структуру под воздействием радиационных нагрузок, эквивалентных по величине радиационному излучению от ВАО за период хранения.

В работе [21] показано, что цементные компаунды, содержащие имитатор нитратсодержащих ВАО и реальные нитратсодержащие САО, сохраняют свои физико-механические характеристики как при термических нагрузках (вплоть до 90 °С) в период твердения образцов, так и дозовых нагрузках до 10^8 Гр в условиях

длительного пребывания в водной среде и в условиях попеременного замораживания/оттаивания. Установлено, что повышение температуры окружающей среды ускоряет процесс твердения цементов на ранней стадии при условии поддержания влажности, а добавка бентонитовой глины (5 масс. %) способствует уменьшению скорости выщелачивания радионуклидов до 30 %. При этом максимальные значения скорости выщелачивания практически для всех образцов, в том числе после воздействия ионизирующих излучений до величины поглощенной дозы 10^8 Гр, не превышали 10^{-4} г/(см²·сутки) для цезия и 10^{-5} г/(см²·сутки) для стронция и плутония. Повышение температуры твердения цементов не оказало значительного влияния на скорость выщелачивания радионуклидов.

1.2.2 Стекло и материалы на его основе

Стеклом называют все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава, независимо от их химического состава и температурной области застывания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости свойствами механически твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым. В технологии остекловывания РАО используются оксидные стекла как наиболее стабильные, химически устойчивые и дешевые [8].

Остекловывание – в настоящее время единственный промышленный способ отверждения ВАО с использованием боросиликатного и алюмофосфатного стекла [22,23]. За рубежом широко используются стекла на боросиликатной основе, синтез которых происходит при 1150-1250 °С в установках остекловывания ВАО, где используется нагрев при пропускании переменного электрического тока через расплав или индукционный нагрев [8]. К недостаткам силикатных стекол относится плохая растворимость в них некоторых компонентов отходов (сульфатов, хроматов, молибдатов, хлоридов и др.) [24,25]. В случае превышения пределов растворимости содержания в отходах сульфатов и хлоридов происходит образование на поверхности расплава отдельной фазы – хальмоза, обогащенного радионуклидами и обладающего высокой реактивностью [8].

В России нашли применение алюмофосфатные стекла, преимуществами которых были признаны меньшая температура плавления (900-1000 °С) и более высокая растворимость сульфатов и молибдатов, находящихся в составе РАО [26]. Но и они имеют недостатки, к которым относятся высокая коррозионная активность по отношению к огнеупорам и резкое изменение вязкости и удельного электросопротивления в зависимости от их температуры, а также высокая склонность к расстекловыванию (кристаллизации), приводящая к снижению водоустойчивости [16].

В процессе остекловывания ВАО существенную долю в состав конечного продукта вносят компоненты, находящиеся в отходах. Так, изначально выбор алюмофосфатного стекла в России был обусловлен необходимостью включать ВАО преимущественно натрийалюминатного состава от переработки ОЯТ с алюминиевой оболочкой. Для каждого состава жидких ВАО следует подбирать собственный состав шихты с тем, чтобы свойства расплава и конечного продукта отвечали заданным характеристикам. По набору компонентов и их соотношению состав остеклованных ВАО заметно отличается от состава матричных стекол [27]. Увеличение содержания ВАО в стеклах улучшает экономические показатели, но увеличивает удельную активность, тепловыделение и отрицательно сказывается на водоустойчивости и долговременной стабильности стекол. В технологиях остекловывания суммарное содержание оксидов отходов в стеклах находится в пределах 10-30 масс.% [28,29]. Такие стекла были разработаны для нефракционированных ВАО, образующихся при переработке ОЯТ различных типов реакторов, как правило, до 1990 г. [23]. Однако, в связи с развитием концепции фракционирования ВАО были выполнены многочисленные исследования по изучению растворимости оксидов актинидов и РЗЭ в боросиликатных [30] и фосфатных [31] стеклах, а также разработан ряд новых составов стекол для иммобилизации долгоживущей актинидной фракции ВАО, Рu и Am, Cm [32-36] и Cs/Sr фракции ВАО [37]. Например, актуальной проблемой остается обращение с «историческими» отходами, хранящимися на ФГУП «ПО «Маяк», в которых содержится большое количество железа [38].

Специалистами ИФХЭ РАН и ГЕОХИ РАН был разработан оптимальный состав натрий-алюмо-железо-фосфатного стекла в системе, мол. %: 40 Na₂O, 10 Al₂O₃, 10 Fe₂O₃, 40 P₂O₅, обладающий высокой водоустойчивостью, кристаллизационной и радиационной устойчивостью [39,40], в том числе при включении различных компонентов ВАО [41,42,43]. Скорость выщелачивания ТУЭ (Np, Pu и Am) из стекла составляет значения на уровне 10⁻⁸ -10⁻⁹ г/(см²·сутки) [43].

В России на ФГУП «ПО «Маяк» на заводе РТ-1 с 1987 г. находится в эксплуатации промышленная установка ЭП-500 на базе керамического плавителя с донными вертикальными молибденовыми электродами (рис.1.2) [44]. Остекловыванию в стекло на натрий-алюмо-фосфатной основе подвергают ВАО от переработки ОЯТ реакторов типа ВВЭР-440 и БН-600, реакторов транспортных установок и реакторов, предназначенных для научно-исследовательских целей. За период по 2010 г. в 4-х печах было переработано 28112 м³ ВАО и получено 6216 т. стекла, содержащего отходы с активностью 643 млн. Ки при средней производительности около 85 кг/ч по стеклу. В 2016 г. введена в эксплуатацию пятая печь, и на 13.01.2020 было переработано 5895 м³ жидких ВАО и получено 1461 т. стекла, содержащего отходы с активностью 137,3 млн. Ки [45]. Расчетный срок службы этой печи составляет 6 лет. В настоящее время ведутся работы по созданию следующей плавильной печи такого типа (ЭП-250/6), ввод которой в эксплуатацию намечен на 2023 год [46].

Керамические плавители Джоулевого нагрева (электрические ванные печи) удобны при остекловывании РАО тем, что благодаря глубинному характеру нагрева температура поверхностных слоев расплава ниже, чем внутренних. Если на поверхности расплава создать слой шихты, то улетучивание радионуклидов и других компонентов расплава может быть сведено к минимуму. В то же время данные плавители имеют ряд общих недостатков: малый срок службы из-за коррозии огнеупорных материалов и электродов; невысокая удельная производительность; чувствительность к морфологии и составу РАО и шихты, невозможность переработки неоднородных полидисперсных отходов; большие габариты и трудность демонтажа и удаления в случае аварии [47]. Следует также

отметить высокую стоимость высокотемпературного плавильного оборудования, которое после относительно короткого срока эксплуатации относится к вторичным РАО и ликвидация которого представляет пока нерешенную радиоэкологическую проблему [48]. По этим причинам проводится разработка новых плавителей и способов остекловывания. Одним из наиболее перспективных является индукционное плавление в «холодном тигле» [8], однако в России в настоящее время еще нет такого промышленно эксплуатируемого плавителя. Были предложены и другие технологии: плазменного плавления (в том числе в комбинации с «холодным тиглем»), остекловывания *in-situ*, остекловывание в циклонных печах и др. Очевидно, что эти технологии могут быть эффективны для решения частных задач, однако не могут рассматриваться в качестве промышленных технологий отверждения ВАО от переработки ОЯТ.

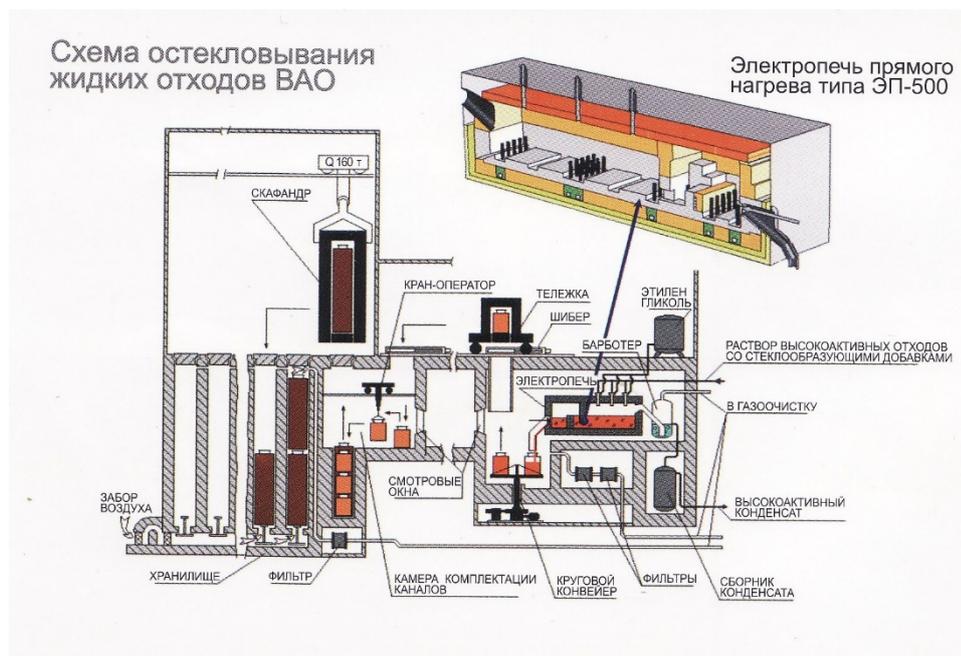


Рисунок 1.2 Схема остекловывания жидких ВАО на ФГУП «ПО «Маяк» [44]

Таким образом, альтернативный путь оптимизации технологий отверждения РАО - поиск новых эффективных матриц, оптимальных с точки зрения физико-химической стабильности получаемых компаундов. В этой связи наиболее перспективными представляются минералоподобные матрицы – синтетические аналоги природных минералов.

1.2.3 Высокотемпературные минералоподобные (керамические) матрицы

В природе встречается большое число минералов, содержащих в тех или иных количествах радиоактивные элементы или их химические аналоги, присутствующие в РАО. Многие из этих минералов имеют возраст от сотен тысяч до сотен миллионов лет, и их стабильность в геологических условиях считается надежно доказанной. К минералам, потенциально пригодным для иммобилизации радионуклидов и технологических компонентов РАО, относятся пироксены (авгит, лейцит и др.), полевые шпаты (альбит, сфен (титанит), санидин и др.), гранаты $Me_3^{2+}Me_2^{3+}(SiO_4)_3$ (перовскит, цирконолит), голландиты (апатит, монацит, циркон и др.). Получение искусственных (синтетических) минералов в чистом виде, как мономинерального продукта, затруднено, поэтому обычно их получают в виде керамики (поликристаллического материала, получаемого спеканием порошков), стеклокерамики (продукта, получаемого управляемой кристаллизацией закаленных расплавов) или минералоподобных материалов - продуктов самопроизвольной кристаллизации [8,23].

К основным матрицам, пригодным для долговременной иммобилизации актинидов (актинидной фракции и оружейного плутония) можно отнести фосфатные, титанатные и цирконатные, в том числе монацит, ортофосфат Na-Zr (NZP), цирконолит, гранат, пирохлор, муратаит [49].

Для связывания нефракционированных ВАО была предложена керамика Synroc, разработанная в Австралии во второй половине 1970-х гг. Существует несколько ее разновидностей (Synroc-A÷Synroc-H), которые получают, например, плавлением при 1300 °С с последующим медленным охлаждением или горячим прессованием. К достоинствам керамики Synroc относят её способность включать в свой состав до 50-65 % отходов по массе, что значительно больше, чем в стекло. Относительная кристаллохимическая изменчивость позволяет составлять композицию подходящим образом для отходов того или иного состава. О гидротермальной и радиационной устойчивости данной керамики говорит и тот факт, что в природных минералах Synroc естественные радиоактивные элементы оставались иммобилизованными на протяжении длительных по геологическим

меркам периодов времени (до полумиллиарда лет и выше) в широком диапазоне геохимических условий [49].

В связи с развитием различных плавильных технологий разработаны стеклокерамики на основе сфена, диопсида, цельзиана, фресноита, а также материалы, получаемые с использованием различного природного (бальзаты, цеолиты, глины) и технического (золы, шлаки) сырья с различным фазовым составом и соотношением кристаллических и аморфной фаз. Для производства керамики могут использоваться холодное прессование и спекание, горячее изостатическое прессование, а также оригинальные методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [50,51,52] и высокоскоростного электроимпульсного спекания [53,54,55,56]. Высокотемпературная минералоподобная керамика обладает высокой плотностью, которая, в частности, зависит от размеров кристаллов и может достигать более 90% от теоретической, а также термодинамической стабильностью, высокой водостойчивостью и радиационной устойчивостью [8]. Однако такая керамика имеет недостатки, обусловленные сложностью как подбора ее состава для каждого типа РАО, так и получения конечного продукта ввиду пыления тонкодисперсной высокоактивной шихты и связанной с этим опасностью для персонала установок. Энергоемкость и сложность технологии получения керамики обуславливает ее высокую стоимость [23]. В то же время основным недостатком является такие же проблемы с высокотемпературными установками, как и в случае остекловывания, прежде всего недостаточная надежность отдельных узлов оборудования, короткий срок эксплуатации и проблемы с выводом из эксплуатации.

1.2.4 Низкотемпературные фосфатные матрицы

Как уже было отмечено выше, керамические материалы получают при высоких температурах (обычно не менее 1300 °С), поэтому особый интерес представляют минералоподобные фосфатные матрицы, получаемые в результате химических реакций при комнатной температуре; такие материалы классифицируют как низкотемпературные. В литературе также встречается название таких материалов как «химически связанная фосфатная керамика»,

«безобжиговая керамика» или «фосфатные цементы» [57,58]. Следует отметить, что называть цементами все материалы, которые твердеют при комнатной температуре, некорректно. Низкотемпературные фосфатные матрицы образуются как цементы, но их структура и свойства аналогичны керамике, поскольку тип связи в них – ковалентная и ионная. Такие матрицы получают по реакции затвердителя - катиона донора, как правило, оксида элементов (магний, цинк, алюминий, железо или кальций), с фосфатным связующим - фосфорной кислотой или ее солями (фосфатом калия, натрия или аммония). Так, этапами образования фосфатной матрицы (рис.1.3) являются растворение оснований в растворе кислоты, богатой анионами, с образованием катионов; затем взаимодействие катионов и анионов в растворе с образованием нейтральных комплексов; следующим является гелеобразование этих комплексов и насыщение раствора этими комплексами, осаждение твердых веществ из насыщенного раствора геля, которые образуют связанную сеть в виде кристаллических, полукристаллических или неупорядоченных твердых веществ [59].

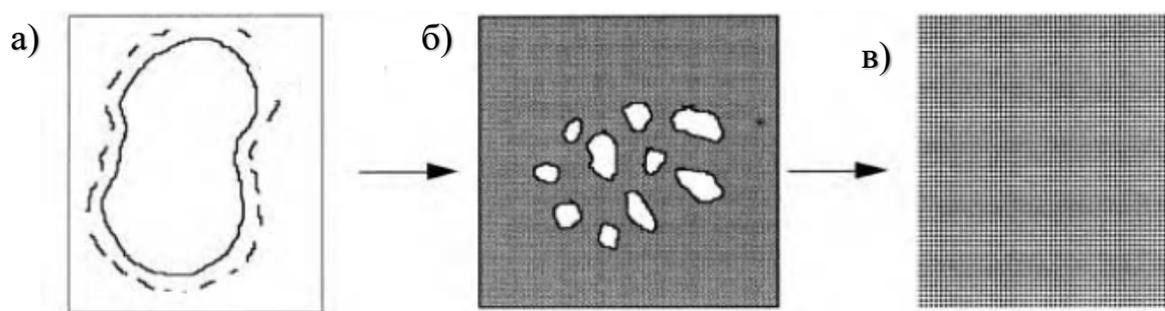


Рисунок 1.3 Этапы образования фосфатной матрицы: растворение оснований в кислоте (а), гелеобразование и осаждение (б) и кристаллизация (в) [59]

Фосфатные матрицы имеют ряд преимуществ по сравнению с цементами, а сырье для их изготовления коммерчески доступно. Для этого процесса, как и в случае цементирования, характерны небольшие энергозатраты, простота реализации и мобильность процесса отверждения. Низкотемпературные процессы являются перспективными, так как не требуют сложного оборудования и

экономичны. Повышению экономичности также способствует снижение количества инертного связующего в общем объеме отвержденного компаунда.

Оксиды двухвалентных металлов, такие как оксиды магния, кальция и цинка (табл. 1.4) являются основными затвердителями для получения фосфатной матрицы, так как плохо растворимы в кислом растворе. Кроме того, Al_2O_3 и Fe_2O_3 , широко распространенные в земной коре, также перспективны для образования фосфатных матриц с экономической точки зрения.

Таблица 1.4 – Оксиды металлов – затвердители для получения фосфатных матриц [59]

Оксид металла	Растворимость в воде	Температура получения фосфатной матрицы	Применение
MgO	Умеренно растворим. Растворимость выше в кислых растворах и уменьшается с увеличением pH	Окружающей среды	Производство строительных изделий большого объема и обращение с отходами
CaO			Небольшие объемы стоматологических цементов и биоматериалов
Al_2O_3	Очень низкая растворимость, но увеличивается в кислых и щелочных растворах	~150 °C	В огнеупорных кирпичах и электроизоляционных материалах
ZnO	Умеренно растворим. Растворимость выше в кислых растворах и уменьшается с увеличением pH	Окружающей среды	Небольшие объемы стоматологических цементов
Fe_2O_3	Нерастворимый		В строительстве и литейном производстве [17]

Реакция взаимодействия оксидов металлов с растворами фосфорной кислоты является экзотермической и может приводить к закипанию смеси. С этим связано главное ограничение для получения образцов больших объемов. При этом известно, что использование менее кислых фосфатов (например, дигидрофосфатов), менее растворимых солей основных металлов (например, CaSiO_3 , CaAl_2O_4) или прокаливание при повышенной температуре оксидов металлов (например, ZnO , MgO) позволяет снизить скорость реакции. Ниже приведена краткая характеристика различных фосфатных материалов.

Магний-фосфатная матрица. Известно, что экзотермическая реакция MgO с H_3PO_4 протекает быстро с выделением тепла и формированием неоднородной массы. Основная фаза, получаемая в результате этой реакции - дигидрофосфат магния ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), растворимый в воде. Из-за высокой растворимости фаз, образованных в этих продуктах, были предприняты попытки использовать в качестве фосфорного связующего менее кислые компоненты, такие как дигидрофосфат калия или аммония, гидрофосфат алюминия, и даже дигидрофосфат магния. Реакции MgO с фосфатами металлов протекают значительно медленнее, образуя меньше тепла, а продукты имеют низкую растворимость в воде.

В Аргоннской Национальной Лаборатории (ANL, США) была предложена композиция на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы, получаемой при реакции MgO с KH_2PO_4 , с торговой маркой Ceramicrete для различных применений. Так, добавление к Ceramicrete 4 масс.% карбида бора (B_4C) предложено для обеспечения поглощения нейтронов; данный материал назван «Vorobond™» и предложен для использования при строительстве сооружений для хранения ядерных материалов с одновременным экранированием от нейтронного, гамма-, и бета-излучения [60]. Проведены отдельные исследования материалов на основе МКФ матрицы по отверждению отходов, в том числе имитатора жидких технециевых отходов [61], золы уноса, загрязненной плутонием до 5 масс.% [62], а также почвы, содержащей тяжелые металлы (Zn , Pb) [63].

Основная проблема с фосфатом аммония заключается в том, что магний-аммоний-фосфатная матрица выделяет аммиак во время синтеза, особенно при получении образцов большого размера. Тем не менее известны результаты отдельных работ по использованию такой матрицы как аналога минерала струвит состава $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Так, в работе [64] была исследована эффективность иммобилизации высокотемпературного ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) керамического материала титанита (сфена) состава $\text{Ca}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{TiSiO}_5$ в такую матрицу. Показано, что по мере увеличения содержания титанита до 50 масс.% прочность компаунда снижалась до 27,8 МПа соответственно, что тем не менее соответствует требованиям Китайского национального стандарта для цементного компаунда (7 МПа). Отмечено, что трещины после высокотемпературной обработки при 400, 800 и $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа не появлялись, что свидетельствовало о приемлемой термоустойчивости образцов. Изменение объема оказалось незначительным после термообработки при 400 и $800\text{ }^\circ\text{C}$, после термообработки при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ изменение объема не происходит в том случае, если содержание титанита составляет <30 масс.%, а при содержании титанита 40 и 50 масс.% объем резко уменьшается. Скорость выщелачивания Ce^{4+} из МКФ компаунда, содержащего 50 масс.% титанита, составила $0,14 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сутки), а после термообработки при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ незначительно уменьшилась и составила $0,10 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сутки).

При использовании NaH_2PO_4 для синтеза магний-натрий-фосфатной матрицы полученная матрица содержит в себе Na-стекловидную фазу. Конечный продукт оказывается не очень прочным, имеет тенденцию к образованию микротрещин со временем. $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ реагирует с оксидом магния слишком быстро, и, следовательно, из этого сырья трудно изготавливать компаунд больших размеров. Похожая проблема с гидрофосфатом кальция.

Таким образом, дигидрофосфат калия KH_2PO_4 , хотя и имеет сравнительно более низкое содержание P_2O_5 (52,2%), но является наиболее приемлемым сырьем для получения прочного и стабильного материала – МКФ матрицы, в том числе больших размеров, как это необходимо в случае обращения с ЖРО [59].

Цинк-фосфатная матрица. Материалы на основе фосфата цинка были разработаны более века назад в качестве стоматологического цемента [65,66]. ZnO редко используется в чистом виде; его смешивают с MgO или чаще с Al₂O₃ для частичной нейтрализации фосфорной кислоты. Оксид алюминия значительно замедляет реакцию ZnO и H₃PO₄, в связи с образованием фосфато-алюминиевого гелеобразного покрытия на частицах ZnO или фазы алюмофосфата цинка, которая впоследствии кристаллизуется в гопеит (Zn₃(PO₄)₂·4H₂O) и аморфный гель алюмофосфата (AlPO₄·H₂O). Однако несмотря на частичную нейтрализацию кислоты и предварительное прокалывание порошка, образование цинк-фосфатной матрицы происходит быстро и не подходит для получения материалов большого объема [59].

Кальций-фосфатная матрица. Материалы на основе фосфатов кальция или «брушитовый цемент» состава CaHPO₄·2H₂O [67] рассматриваются как материалы для применения в медицине [68,69,70,71], в качестве огнеупоров [72], для герметизации и склеивания из-за их хороших адгезионных свойств с деревом, керамикой и бетоном [73], для защиты от нейтронного [74] и гамма [75] излучения, для отверждения опасных отходов [76], в том числе НАО и САО, содержащих стронций [77, 78]. При этом фосфаты кальция обладают низкой прочностью, которая вызвана значительной остаточной пористостью.

Алюмо-фосфатная матрица. В отличие от оксидов двухвалентных металлов, растворимость Al₂O₃ низкая и, следовательно, требуется некоторая тепловая температурная обработка. Прочность алюмо-фосфатной матрицы высокая, они устойчивы к коррозии при высокой температуре окружающей среды (например, пар и атмосфера СО); материалы также хорошо известны благодаря их низкой электро- и теплопроводности [79].

Для фиксации негерметичного высокообогащенного ОЯТ была предложена магний-алюмо-фосфатная матрица [80]. При этом алюмофосфатное связующее готовили при нагревании до 100 °С. Было установлено, что скорость выщелачивания ¹³⁷Cs через три месяца была не более 1,5·10⁻⁵ г/(см²·сутки), что на

порядок больше, чем для ^{90}Sr . Так как ОЯТ должно быть направлено на переработку, было показано, что растворение матрицы возможно в водном растворе азотной кислоты, наиболее эффективно в 30%-ном, в том числе при повышении температуры раствора до $40\text{ }^\circ\text{C}$ скорость растворения увеличивается, а при $60\text{ }^\circ\text{C}$ образец растворяется полностью за 15 минут.

Железо-фосфатная матрица. В АО «Радиевый институт» совместно с специалистами из INEEL (США) исследовали возможность включения имитаторов НАО - зольных остатков, содержащих ^{238}Pu , в железо-фосфатную матрицу. Так, при выдержке матрицы в течение 195 дней наблюдалось образование радиолитического газа (в основном H_2 и следы O_2 , CO_2 и CO). Выход молекулярного H_2 из матрицы при хранении в течение 79 и 119 дней составил 0,07 и 0,34 молекул/100 эВ поглощенной дозы соответственно. Индексы выщелачивания Pu и Ce из железо-фосфатной матрицы составили 13,7 и 15,4 соответственно [81, 82].

В работе [83] была разработана железо-фосфатная матрица с использованием конвертерного шлака, полученного как побочный продукт металлургической промышленности в качестве источника железа вместо обычного оксида железа. В качестве РАО были рассмотрены раствор, содержащий ^{99}Tc (образованный при газоочистке при остекловывании), и раствор LiCl-KCl как отход пирохимической переработки ОЯТ. Для обращения с такими РАО остекловывание не является эффективным методом, так как процесс отверждения протекает при высокой температуре (до $\sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$), которая может привести к улетучиванию некоторых радионуклидов, таких как ^{99}Tc , ^{129}I и ^{137}Cs . Из-за высокой подвижности окисленных форм ^{99}Tc была разработана низкотемпературная матрица, которая могла удерживать радионуклид при восстановлении Tc(VII) до Tc(IV) и которая обладала высокой химической стойкостью для долговременной иммобилизации ^{99}Tc [84].

Авторы [85] предположили, что процесс формирования структуры железо-фосфатной матрицы состоит из двух этапов. Первый этап - до момента затвердевания, когда диффузионный процесс идет в жидкой фазе (основные

элементы структурно-полимерной системы железо-фосфатной матрицы проявляют состояние фосфатов железа (+2), (+3)). Скорость реакции оксидов железа с фосфорной кислотой, а также время твердения зависит от содержания Fe(II). Второй этап - с момента затвердевания, когда диффузия становится медленнее (процесс характеризуется незначительным увеличением содержания фосфатов железа (+2), (+3) и превращением из ранее образованных фосфатов).

Учитывая вышеуказанное, именно материалы на основе магний-калий-фосфата представляются наиболее перспективными для использования в промышленном масштабе, что уже подтверждается опытом нескольких коммерческих применений, в том числе при ремонте дорог, цементировании нефтяных и газовых скважин [80,86,87]. Подробные сведения об условиях получения МКФ матрицы и результатах ее исследований как кандидатного материала для отверждения РАО приведены в следующем разделе.

1.2.5 Магний-калий-фосфатная матрица

МКФ матрица получается при взаимодействии оксида магния с дигидрофосфатом калия в водной среде по реакции (1):



В результате образуются кристаллические частицы со структурой минерала К-струвита $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.4) [59], который был открыт в Швейцарии в 1999 г. [5].

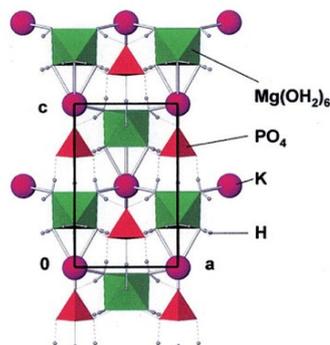


Рисунок 1.4 Кристаллическая структура К-струвита [5]

Следует отметить, что для синтеза образцов большого объема необходимо понизить скорость экзотермической реакции (1). Для этого следует предварительно

обработать MgO при высокой температуре, что приводит к уменьшения его удельной поверхности, при этом увеличивая размер зерна и перекристаллизацию аморфных покрытий на отдельных зернах. Другой метод заключается в введении в реакционную смесь буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или борной кислоты (обычно 1-2 %). Уже при добавлении борной кислоты 0,5 масс.% образуется тонкое покрытие на порошке MgO, которое препятствует быстрой кислотно-щелочной реакции [59].

Было показано, что прочность материала в свою очередь может быть повышена при добавлении золы или волластонита (CaSiO_3), который является источником кремния, вызывающего дополнительные аморфные фосфато-силикатные связи внутри матрицы [88,89]. В других исследованиях показано, что добавление глинозема, золы уноса, кварца и других малоактивных или инертных веществ в МКФ матрицу может улучшить водостойкость материала [90,91,92].

В работе [93] исследовали факторы, влияющие на время схватывания МКФ матрицы, в том числе массовое соотношение дигидрофосфата калия или буры к оксиду магния (P/Mg или B/Mg соответственно), температуру окружающей среды, внесение различных добавок. Показано, что время схватывания смеси увеличивается с ростом соотношения P/Mg (от 1:5 до 1:1), B/Mg (до 12,5%), воды к связующему (от 0,12 до 0,22), с увеличением дозировки золы уноса (до 30 масс.%) и сокращается с повышением температуры окружающей среды.

Существуют различные подходы получения МКФ матрицы, например, либо проводят смешивание раствора, в котором предварительно растворяли дигидрофосфат калия, с порошком оксида магния [94], либо проводят сухое перемешивание порошкового материала (MgO , KH_2PO_4), а затем добавляют жидкие отходы (воду) [93], либо в контейнер подается KH_2PO_4 , замедлитель и РАО при постоянном перемешивании, а потом добавляется оксид магния в виде заранее приготовленной суспензии [95].

Пионерские работы по отверждению ЖРО с использованием МКФ матрицы были проведены совместно ГЕОХИ РАН, ФГУП «ПО «Маяк» и ANL [96-100]. Проведено комплексное исследование физико-химических свойств МКФ матрицы с отвержденными жидкими имитаторами «исторических» высокосолевых ЖРО:

щелочного декантата и шлама из хранилищ ВАО в Хенфорде (США), имитатора щелочного раствора из хранилищ ВАО и среднеактивной пульпы гидроксида железа гидрометаллургического завода ФГУП «ПО «Маяк», в том числе на ПО «Маяк» были проведены эксперименты по отверждению имитаторов отходов с получением компаунда до 200 л (рис.1.5).



Рисунок 1.5 Внешний вид МКФ компаундов с имитаторами РАО ФГУП «ПО «Маяк», объем компаунда - 20 л (слева) и 200 л (справа) [96]

Для повышения эффективности иммобилизации ^{99}Tc , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{75}Se , ^{90}Sr было предложено вводить в ЖРО химические реагенты, переводящих указанные радионуклиды в малорастворимые формы. Например, проводить осаждение труднорастворимых смешанных ферроцианидов цезия и стронция, сорбцию анионных форм йода и технеция на ионообменной смоле АВ-17 или восстановление селена и технеция с использованием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и катионов Sn^{2+} , Fe^{2+} и др. В результате проведенных работ отмечена высокая прочность на сжатие (до 55 МПа), а увеличение размеров компаунда до 200 л не приводило к заметному изменению его физических характеристик. Установлено постоянство механической прочности и структуры полученных матриц после внешнего облучения (источником ^{60}Co , суммарная поглощенная доза – $2,8 \cdot 10^6$ Гр), что указывает на устойчивость матриц к радиационному воздействию. Отмечено крайне низкое выделение газа, образующегося при отверждении имитаторов РАО

с использованием МКФ матрицы: химический выход реакции образования радиолитического водорода из матрицы в процессе ее длительной выдержки (поглощенная доза – $5 \cdot 10^6$ Гр) составил $4,2 \cdot 10^{-3}$ молекулы/100 эВ. Показана высокая водоустойчивость полученных образцов к выщелачиванию радионуклидов и других компонентов при различных температурах: индексы выщелачивания ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am , стронция и цезия имеют значения в интервале 12-14, технеция, йода и селена - 9-11. Отмечена высокая водоустойчивость матрицы к выщелачиванию при повышенных температурах [96, 99, 100].

МКФ матрица также была предложена для кондиционирования радиоактивных донных отложений [101]. В изобретении описан способ их переработки. В качестве добавки, улучшающей прочность МКФ матрицы, вводили фосфорсодержащий модификатор – фосфопаг ПГМГ, который является биоцидным препаратом и улучшает биологическую стойкость. В процессе длительного нахождения в воде МКФ матрицы с включенными РАО на ее поверхности и в поверхностных порах материала довольно интенсивно происходили процессы образования новых кристаллических фаз. При этом эти процессы привели к упрочнению и снижению пористости матрицы. Добавление в матрицу фосфопага в свою очередь привело к улучшению прочностных характеристик и улучшению абиотических свойств матрицы. Скорость выщелачивания радионуклидов из образцов МКФ матрицы с отвержденными донными отложениями после одного месяца выдержки в воде составила, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сутки})$: ^{60}Co – $3,86 \cdot 10^{-6}$, ^{90}Sr – $3,19 \cdot 10^{-6}$, ^{137}Cs – $2,45 \cdot 10^{-5}$, ^{238}U – $6,40 \cdot 10^{-5}$, ^{239}Pu – $1,55 \cdot 10^{-7}$. Отмечено, что скорость выщелачивания радионуклидов после длительного пребывания в воде (один год) осталась такой же низкой, как и в начале экспериментов. Не произошло заметного разрушения или хотя бы частичного растворения образцов МКФ матрицы. Кроме того, АО «ОДЦ УГР» была разработана компактная и мобильная установка для кондиционирования донных отложений (илов), содержащих радионуклиды, с использованием МКФ матрицы [102].

В ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» предложено с использованием МКФ матрицы кондиционировать водные растворы, содержащие тритий. Установлено, что через 7,5 лет хранения компаунда, содержащего тритий, в герметичном контейнере водород в объеме контейнера обнаружен не был [103]. В то же время исследователи из Томского государственного университета (НИ ТГУ) рассматривают МКФ матрицу для отверждения промышленных отходов на предприятиях, перерабатывающих минеральное и техногенное сырье, содержащее РЗЭ [104].

На ФГУП «ПО «Маяк» с использованием МКФ матрицы проведено отверждение модельной и реальной пульпы химико-металлургического производства [105] и α -содержащей пульпы диоксида марганца (MnO_2), полученной после нейтрализации рН от 6 до 8 кислого и щелочного десорбирующих растворов от дезактивации выпарных аппаратов [106]. Скорость выщелачивания ^{137}Cs для концентрированной пульпы MnO_2 (100 г/л) составила от $1 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сутки) [106]. Скорость выщелачивания α -излучающих нуклидов из МКФ компаунда, содержащей гидратно-шламовую пульпу, составила на 90 сутки от 3 до $10 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки), а прочность на сжатие изменялась в пределах от 7 до 9 МПа. Показана возможность упарки гидратно-шламовой пульпы ($K_{уп}=4-10$) и увеличения степени наполнения ей компаунда. Проведена успешная апробация технологии кондиционирования пульпы при масштабировании до 200 л, что указывает на перспективность применения МКФ матрицы для иммобилизации отходов химико-металлургического производства [105].

Большое внимание в настоящее время уделяют изучению применения МКФ матрицы с целью инкорпорирования цезия [107,108,109,110,111,112]. Например, авторами [109] изучено влияние иона Cs на процесс твердения МКФ матрицы с различным отношением Mg/P, микроструктуру и фазовый состав продуктов гидратации, а также прочность на сжатие и скорость выщелачивания компонентов матрицы. Показано, что с увеличением содержания иона Cs прочность на сжатие снижается и достигает 7 МПа, микроструктура продуктов гидратации изменяется от плотных призматических кристаллов до рыхлых и пористых кластеровидных материалов. Показано, что цезий находится в форме $MgCs_xK_{1-x}PO_4 \cdot 6H_2O$ и Cs_3PO_4 ,

а нормализованная скорость его выщелачивания в стандартном тесте РСТ [113] находится в диапазоне $(1,3-9,1) \cdot 10^{-10}$ г/(см²·сутки). Кроме того, МКФ матрица предлагается для стабилизации отработанных фильтров, улавливающих цезий или технеций [111]. Матрица показала более высокую по сравнению с портландцементом механическую прочность на сжатие, которая составила 38,1 МПа при загрузке 30 масс.% Cs-содержащего фильтра.

В работе [112] показана высокая избирательность ионного обмена калия и цезия в матрице $MgCs_xK_{1-x}PO_4 \cdot 6H_2O$. В динамических исследованиях наблюдалось изменение рН раствора с рН 4 в сторону более высоких значений вследствие вымывания подвижного калия из МКФ матрицы. Подтверждены высокая химическая и радиационная стойкость МКФ матрицы.

В работе [114] были изучены процесс гидратации и микроструктура образцов МКФ матрицы с высоким содержанием нитратов, а также изменение прочности на сжатие образцов в зависимости от времени, рН и проводимости. Показано, что, раствор нитрата калия не оказал влияния на образование аналога К-струвита, но повлиял на степень его кристаллизации, в результате которой при больших количествах нитрата микроструктура менялась с плотных, пластинчатых и призматических кристаллов на рыхлые, кластероподобные кристаллы. Кроме того, добавление нитрата замедляло время схватывания и замедляло рост рН во время процесса гидратации МКФ матрицы. Нитраты препятствовали процессу гидратации образцов матрицы и увеличивали их пористость. При высоком содержании (более 5 масс.%) нитраты оказали отрицательное влияние на прочность на сжатие образцов, а процесс гидратации был замедлен. Кроме того, в работе [115] были изучены прочность на сжатие и скорость выщелачивания компонентов ЖРО в зависимости от массового отношения MgO к KH_2PO_4 (от 1 до 5) и содержания имитатора денитрированных ВАО (30-50 масс.%). Показано, что прочность на сжатие полученных компаундов зависит от фактического массового соотношения прокаленного порошка MgO к KH_2PO_4 и непрореагировавшего KH_2PO_4 . Скорость выщелачивания Sr^{2+} и Cs^+ из МКФ компаундов была не выше 10^{-7} и 10^{-4} г/(см²·сутки) соответственно. Включение компонентов имитатора ВАО в компаунд

происходит не только за счет химической иммобилизации, но также с помощью физической инкапсуляции, обеспечиваемой плотной структурой МКФ матрицы. Сделан вывод о том, что МКФ матрица обеспечивает достаточную прочность в короткие сроки для хранения и транспортировки отвержденных РАО.

В работе [116] изучалось влияние повышенной температуры (130, 500, 1000 °С) на свойства образцов МКФ матрицы, содержащих различное количество золы и песка, в том числе прочность, цвет, потерю массы и микроструктуру. Прочность и масса образцов значительно снижалась с увеличением температуры из-за потери кристаллической воды в матрице, которая удалилась при 125 °С.

Авторы работы [117] изучали влияние температуры термической обработки на механические свойства, фазовый состав, микроструктуру и скорость выщелачивания иона Cs из МКФ компаунда после иммобилизации имитатора жидких α -радиоактивных ВАО. Показано, что реакция взаимодействия MgO, $\text{KН}_2\text{PО}_4$ и имитатора ВАО при комнатной температуре приводит к образованию плотной структуры, включающую несколько видов фосфатов. Полученный компаунд обезвоживался при повышении температуры термообработки, и в результате образовывалась более пористая структура, больший средний размер пор, более низкая прочность на сжатие и более высокая скорость выщелачивания цезия. Когда температура продолжала повышаться, компаунд спекался и образовывал керамику, в то время как средний диаметр пор уменьшался, а прочность на сжатие увеличивалась. Установлено, что прочность на сжатие отвержденных образцов, полученных при 400 °С составила 18,3 МПа, а при 900 °С - близка к прочности на сжатие матрицы, отвержденной при комнатной температуре, которые составили 52,6 и 51,45 МПа соответственно. На 28 суток твердения компаунда при комнатной температуре скорость выщелачивания цезия из образцов составляла $8,8 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки), а полученных после термообработки при 400 и 900 °С составила $2,84 \cdot 10^{-5}$ и $7,11 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки) соответственно.

Показано [107], что высокоплотные МКФ матрицы, полученные горячим изостатическим прессованием при 900 °С и давлении 200 и 400 МПа, являются перспективными материалами для иммобилизации радиоактивного цезия за счет

включения его в структуру матрицы путем замещения им калия. Полученные материалы обладали максимальной прочностью и монофазной моноклинной структурной калий-магниевого монофосфата α -KMgPO₄.

В работе [108] показана возможность изоморфного замещения иона калия в структуре МКФ матрицы на ион цезия. Установлено, что Cs, включенный в МКФ матрицу, не выходит в окружающую среду при нагревании до высоких температур (1176 °С, 3 ч). Рассчитанная степень замещения калия на цезий при энерговыделении в МКФ матрице на уровне остеклованных ВАО составляет ~4%, т.е. МКФ матрица соответствует формуле $K_{0,96}Cs_{0,04}MgPO_4 \cdot 6H_2O$.

Следует отметить, что рассмотренные подходы получения МКФ матрицы при повышенной температуре или горячем изостатическом прессовании кажутся неперспективными для отверждения РАО, так как пропадает одно из главных преимуществ использования МКФ матрицы – иммобилизация РАО без использования плавильного оборудования.

В последние годы особое внимание уделяется исследованию радиационной устойчивости МКФ матрицы. В работе [118] изучено влияние гамма-излучения МКФ матрицы до дозы $1,35 \cdot 10^5$ Гр на функциональные характеристики наноструктурного К-струвита. Измерены спектры поглощения К-струвита в инфракрасной области, описаны результаты микроструктуры образцов после облучения. Показано, что после гамма-облучения фазовый состав образца существенно не меняется, а происходит кристаллизация аморфного фосфата и структурное упорядочение К-струвита и магнезита [118].

Также была исследована коррозионная и радиационная стойкость МКФ матрицы для отверждения ЖРО АЭС. Показана высокая коррозионная стойкость МКФ матрицы к выщелачиванию как основных компонентов матрицы, так и цезия. Результаты выполненной работы показали устойчивость физических и механических свойств, а также фазового состава и микроструктуры МКФ после имитации γ -облучением до поглощенной дозы 10^6 Гр. Было также установлено, что облучение высокоэнергетическими электронами до поглощенной дозы 10^8 Гр приводит к частичной дегидратации и аморфизации МКФ матрицы [119].

В работе [120] определен радиолитический выход H_2 при облучении МКФ компаунда, который оказался в 2–3 раза меньше, чем при облучении портландцемента (при условии, что основная часть воды для смешивания расходуется на образование К-струвита). Более того, гамма-облучение компаунда до интегральной дозы 10 МГр не оказывает значительного влияния на его механическую прочность (изгиб, сжатие) или на его минералогию. Таким образом, подтверждено, что МКФ матрица является потенциальным кандидатом для кондиционирования ВАО с ограниченным выходом H_2 . Образование H_2 в МКФ компаунде можно дополнительно снизить путем добавления в состав компаунда поглотителей образующихся радикалов или поглотителей H_2 .

В работе [121] представлены результаты изучения радиационной (до дозы 10^8 Гр) и гидrolитической устойчивости МКФ матрицы, которая разрабатывается для целей иммобилизации ^{14}C (в форме карбоната кальция) - продукта переработки смешанного нитридного уран-плутониевого топлива. Установлено, что деструкция целевых фаз происходит после накопления дозы 10^8 Гр. Не установлено значительного увеличения значений скоростей выщелачивания для всех исследуемых катионов из радиационно-поврежденных образцов после накопления дозы 10^8 Гр. Оценена продолжительность геологического хранения матрицы до полного разложения основных фиксирующих ^{14}C фаз. Предварительные расчеты показали, что МКФ матрица с содержанием 20 масс.% $CaCO_3$ накопит дозу 10^8 Гр приблизительно за 2300 лет при условии, что вся энергия, выделившаяся при β -распаде ^{14}C будет поглощена веществом.

Авторами работ [122,123] была изучена радиационная стойкость магний-фосфатной матрицы $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (ньюбериит) - одного из примесных продуктов к МКФ матрице, который может образоваться по реакции (1). Показано, что действие γ -излучения ^{60}Co сопровождается образованием водорода при радиолизе воды. Кислород фиксируется в следовых количествах (менее 1% от водорода). При дозе 4-5 МГр выход водорода составляет примерно $0,055 \pm 0,005$ молекулы/100 эВ. При больших дозах накопление водорода достигает стационарного уровня. Установлено, что образующийся при радиолизе гидратной воды «окислительный

компонент» - пероксид водорода H_2O_2 , наиболее вероятно, взаимодействует с магнием с образованием пероксида магния - MgO_2 . Образование водорода не приводит к набуханию магний-фосфатной матрицы и не изменяет ее механическую прочность даже при высоких дозах.

Таким образом, из данных литературного обзора следует, что МКФ матрица является перспективным материалом для создания новой технологии отверждения РАО, являющейся энергосберегающей и не требующей (в отличие от остекловывания) дорогостоящих систем газоочистки и высокотемпературных электрических печей, ликвидация которых в конце срока их службы является огромной радиэкологической проблемой. Кроме этого, имеется ряд ощутимых достоинств матрицы, в том числе высокая степень наполнения компонентами РАО, возможность включения высокой концентрации анионов, отрицательно влияющих на долговечность цементных компаундов, а также широкий спектр видов отверждаемых отходов.

При этом, как видно из вышеприведенных литературных данных, сведения об опыте иммобилизации актинидсодержащих РАО в МКФ матрицу крайне ограничены. Остаются актуальными задачи по исследованию формы нахождения и распределению актинидов в компаунде, а также определению соответствия характеристик компаунда действующим требованиям к отвержденным актинидсодержащим РАО, в том числе прочность на сжатие, термическая устойчивость и теплофизические характеристики, скорость и механизм выщелачивания актинидов согласно стандартным тестам, радиационная устойчивость.

1.3 Заключение к главе 1

В результате критического анализа литературных данных установлено следующее:

– При переработке ОЯТ образуются РАО, содержащие долгоживущие изотопы актинидов, которые должны быть переведены в форму, пригодную для длительного контролируемого экологически безопасного хранения или захоронения.

– Известные недостатки промышленных методов иммобилизации РАО – цементирования и остекловывания – с учетом расширяющейся номенклатуры отходов сложного химического и радионуклидного состава обуславливают актуальность поиска новых эффективных матричных материалов. Так, для цементного компаунда характерны невысокая степень включения солей отходов, низкие водоустойчивость и морозостойкость. Остекловывание – в настоящее время единственная промышленная технология обращения с ВАО, однако также не лишенная существенных недостатков, к которым относятся невысокие устойчивости стекла к выщелачиванию и расстекловыванию при повышенных температурах, а также необходимость использования дорогостоящих высокотемпературных плавителей с коротким сроком их эксплуатации.

– Известно, что природные фосфатные минералы устойчивы в геологической среде, поэтому синтетические аналоги таких минералов являются перспективными матрицами для иммобилизации РАО. Такие матрицы можно получать при высоких температурах, однако особый интерес представляет МКФ матрица со структурой природного минерала К-струвит $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, синтезируемая при комнатной температуре. При этом сведения об опыте иммобилизации актинидсодержащих РАО в МКФ матрицу крайне ограничены. Остаются актуальными задачи по исследованию формы нахождения и распределению актинидов в компаунде, а также определению соответствия характеристик компаунда действующим требованиям к отвержденным актинидсодержащим РАО, в том числе прочность на сжатие, термическая устойчивость и теплофизические характеристики, скорость и механизм выщелачивания актинидов, радиационная устойчивость.

ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Использованные вещества и реактивы

Сведения о веществах и реактивах (химическая чистота не ниже уровня «х.ч.»), использованных для приготовления растворов-имитаторов РАО, синтеза МКФ матрицы и при последующих анализах приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Используемые вещества и реактивы

№	Наименование	Формула	Стандарт	Производитель
1	Магний окись (х.ч.)	MgO	ГОСТ 4526-75	«РусХим» (Россия)
2	Калий фосфорнокислый 1-замещенный (х.ч.)	KH ₂ PO ₄	ТУ 6-09- 5324-87	«ХИММЕД» (Россия)
3	Борная кислота (ч.д.а.)	H ₃ BO ₃	ГОСТ 9656-75	«РЕАХИМ» (Россия)
4	Вода бидистиллированная	H ₂ O	ГОСТ 4517-87	Получена стандартным методом
5	Натрий гидроксид (х.ч.)	NaOH	ГОСТ 4328-77	«ХИММЕД» (Россия)
6	Кислота азотная (х.ч.)	HNO ₃	ГОСТ 4461-77	«ХИММЕД» (Россия)
7	Кислота серная (х.ч.)	H ₂ SO ₄	ГОСТ 4204-77	«ХИММЕД» (Россия)
8	Натрий азотнокислый (х.ч.)	NaNO ₃	ГОСТ 4168-79	«ХИММЕД» (Россия)
9	Аммоний азотнокислый (х.ч.)	NH ₄ NO ₃	ГОСТ 22867-77	«РЕАХИМ» (Россия)
10	Натрий Сернокислый (х.ч.)	Na ₂ SO ₄	ГОСТ 4166-76	«ЛаборКомплект» (Россия)
11	Железо (III) азотнокислое 9-водное (х.ч.)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	ТУ 6-09- 02-553-96	«ХИММЕД» (Россия)
12	Цирконил азотнокислый 2-водный (ч.д.а.)	ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	ГОСТ 24295-80	«ХИМИК» (Россия)
13	Хром (III) азотнокислый 9-водный (ч.д.а.)	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	ГОСТ 4471-78	«РЕАХИМ» (Россия)

Продолжение таблицы 2.1

14	Уранил азотнокислый 6-водный (ч.д.а.)	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ТУ 95.1035- 81	«ХИМПРЕАКТИВ» (Россия)
15	Неодим (III) азотнокислый 6-водный (х.ч.)	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-09- 4676-83	Sigma-Aldrich (США)
16	Лантан (III) азотнокислый 6-водный (х.ч.)	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ТУ 2623- 004- 29923808 -2016	Sigma-Aldrich (США)
17	Церий (III) азотнокислый 6-водный (х.ч.)	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ТУ 2623- 004- 29923808 -2016	Sigma-Aldrich (США)
18	Цезий азотнокислый (х.ч.)	CsNO_3	ТУ 6-09- 437-83	«ХИММЕД» (Россия)
19	Барий азотнокислый (ч.д.а.)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	ГОСТ 3777-76	«ХИММЕД» (Россия)
20	Стронций азотнокислый (ч.д.а.)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	ГОСТ 2820-73	«ХИММЕД» (Россия)
21	Молибден (VI) окись (х.ч.)	MoO_3	ТУ 6-09- 4471-77	«РЕАХИМ» (Россия)
22	Никель азотнокислый 6- водный (ч.д.а.)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4055-78	«РЕАХИМ» (Россия)
23	Реактив Несслера (ч.д.а.)	$\text{K}_2\text{HgI}_4 \cdot \text{NaOH}$	ТУ 6-09- 2089-77	ООО «Уральский завод химической продукции» (Россия)
24	Силикат кальция (волластонит) (ч.д.а.)	CaSiO_3	FW-200	Nordkalk (Финляндия)
25	Природный цеолит «СОКИРНИТ» тип 1, Сокирницкое месторождение (Закарпатская область, Украина)	$(\text{Na}_2+\text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	ТУ 2163- 004- 61604634 -2013	ООО «ЦЕО- МАКС», г. Раменское (Россия)

2.2 Синтез образцов компаунда

Синтез образцов компаунда на основе МКФ матрицы проводили согласно реакции (1) (раздел 1.2.5) при массовом соотношении компонентов $MgO : H_2O$ (в имитаторе РАО): $KH_2PO_4 = 1 : 2 : 3$ согласно работы [96]. Для этого использовали порошок MgO в избытке 10 масс.% относительно стехиометрии реакции (1) и порошок KH_2PO_4 , предварительно измельченный до размера частиц 0,15–0,25 мм [124]. Для снижения скорости реакции (1) использовали порошок MgO после предварительного прокаливания при 1300 °С в течение 3 часов [59] с удельной поверхностью около 6,6 м²/г и размером частиц не более 50 мкм со средним размером кристаллитов около 40 нм [125]. В исходную смесь имитатора РАО с KH_2PO_4 также вносили борную кислоту (H_3BO_3) из расчета ее содержания в компаунде $1,3 \pm 0,1$ масс.% [126].

Образцы компаунда (табл. 2.2) получали путем отверждения растворов-имитаторов актинидсодержащих РАО:

– концентрированные водные растворы нитратов уранила, РЗЭ(III) (лантана, церия, неодима) и аммония как имитаторов компонентов РАО (образцы обозначены как МКФ-U, МКФ-La, МКФ-Ce, МКФ-Nd и МКФ-NH₄ соответственно в табл. 2.2) [126];

– упаренный рафинат экстракционного аффинажа плутония и нептуния, относящегося к категории САО (образец МКФ-САО в табл. 2.2), содержащего актиниды до 10⁸ Бк/л, ионы аммония, сульфата, нитрата и железа [124,127];

– промышленные ВАО после переработки ОЯТ реакторных установок ВВЭР-1000 (образец МКФ-ВАО в табл. 2.2) [128].

Подготовку имитаторов САО и ВАО к отверждению проводили путем их нейтрализации при постепенной подаче под слой раствора-имитатора раствора гидроксида натрия (NaOH) с концентрацией $13,6 \pm 0,1$ моль/л при перемешивании магнитной мешалкой. В результате получали имитатор САО с pH $2,1 \pm 0,1$ для избежания выделения аммиака и осаждения гидроксида железа в результате его гидролиза [124] и нейтрализованный имитатор ВАО (pH $7,5 \pm 0,5$), внешний вид которых представлен на рис.2.1. Удельная активность актинидов в растворах-

имитаторах САО и ВАО приведена в табл. 2.2. Эксперименты проводили в перчаточном боксе при нормальных атмосферных условиях.

Таблица 2.2 – 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 – 4,1·10 ⁸ ²⁴¹ Am – 5,7·10 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 – 3,8·10 ⁸ ²⁴¹ Am – 5,2·10 ⁷

* содержание натрия в компаунде после нейтрализации имитатора САО

Также готовили образцы компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО, содержащие минеральные модификаторы для повышения механической прочности – волластонит, использование которого как армирующего материала обусловлено величиной игл 20–200 мкм [129], или цеолит с размером частиц 0,07–0,16 мм [126,130].



а)



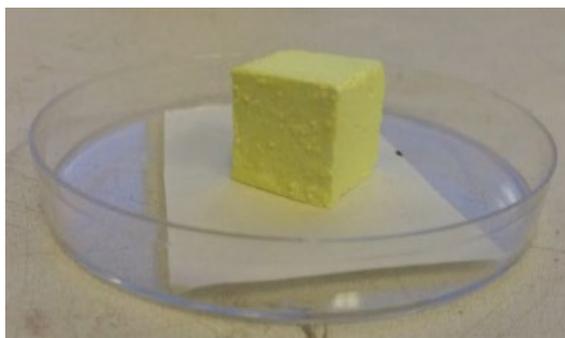
б)

Рисунок 2.1 Фотографии подготовленных к отверждению имитаторов САО (а) и ВАО (б)

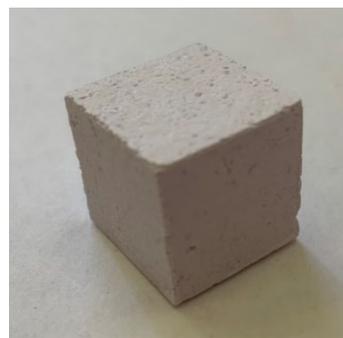
Образцы компаунда МКФ-U, МКФ-La, МКФ-Ce, МКФ-Nd и МКФ-NH₄ получали следующим образом. В водные растворы нитратов уранила, лантана, церия, неодима и аммония добавляли порошок H₃BO₃ и перемешивали около 5 минут. Затем вносили порошок KN₂PO₄ и перемешивали в течение 10–15 минут. Далее при непрерывном перемешивании вносили прокаленный порошок MgO и тщательно перемешивали до однородности смеси и незначительного ее разогрева. Полученную смесь переносили в тефлоновые формы размером 2×2×2 см.

Образцы компаунда МКФ-САО и МКФ-ВАО готовили по методике, представленной выше, в том числе были приготовлены образцы, содержащие волластонит или цеолит, которые вносили перед введением MgO с перемешиванием в течение ~30 минут.

Полученные образцы (рис.2.2) выдерживали в течение не менее 14 суток для набора прочности при комнатной температуре и атмосферном давлении.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.2 Фотографии полученных образцов компаунда с отвержденными растворами нитрата уранила (а), неодима (б), а также имитаторами САО (в) и ВАО (г)

2.3 Исследование состава, структуры компаунда и распределения актинидов в объеме компаунда

Фазовый состав синтезированных образцов компаунда определяли методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (РД) с использованием дифрактометра Ultima-IV (Rigaku, Япония). Рабочий режим – 40 кВ-40 мА, медное излучение, никелевый фильтр, диапазон измерений - $4-65^\circ 2\theta$ (максимальный угол – 90°), шаг по углу сканирования $0,02^\circ 2\theta$, фиксированная система фокусирующих щелей. Для ускорения съемки и повышения качества экспериментальных данных использовали полупроводниковый детектор нового поколения - DTex/Ultra: скорость сканирования – $10^\circ 2\theta/\text{минута}$. Расшифровку рентгенодифракционных данных, математическую обработку и фазовую диагностику образцов проводили с использованием специализированного программного пакета Jade 6.5 (MDI, США) с подключенной порошковой базой данных PDF-2.

Исследования образцов методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии (СЭМ) проводили на электронных микроскопах LEO Supra 50 VP (LEO Carl Zeiss SMT Ltd, Германия), Jeol JSM-6480LV (JEOL, Япония) и Vega 3 (Tescan, Чехия). Образцы прикрепляли к держателю при помощи проводящего углеродного скотча. Для обеспечения стока заряда с образцов их поверхность покрывалась слоем хрома (толщина 10 нм) методом магнетронного распыления на установке Q150T Turbo-Pumped Sputter Coater (Quorum Technologies, Великобритания).

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов компаунда проводили с использованием энергодисперсионного анализатора X-MAX 80, X-MAX 50 и X-ACT (Oxford Inst., Великобритания). Условия анализа: ускоряющее напряжение 25 кВ, диафрагма 60 мкм, набор спектров при разрешении спектрометра 10 эВ на канал и скорости счета от 2000 до 20000 имп/с. Пространственное разрешение метода 1–2 мкм.

Изменения структуры компаундов контролировали по результатам ИК-спектрометрии при использовании ИК-спектрометра Nicolet IR 200 (Thermo Scientific, США) с разрешением 2 см^{-1} и спектральным диапазоном 400–4000 см^{-1} .

Изучение внутреннего строения с построением 3D моделей компаунда и определение содержания фаз, из которых состоит образец, в том числе после взаимодействия компаунда с водой, методом компьютерной томографии (КТ) проводили на компьютерном рентгеновском микротомографе Skyscan 1172 (Bruker microCT, Бельгия). Для выполнения реконструкции данных, полученных в ходе работы, использовалось программное обеспечение NRecon. Съемка образцов диаметром 10 мм проводилась при напряжении 100 кВ и силе тока 100 мА. Разрешение съемки составило около 2,5 мкм.

Однородность образцов оценивали после разделения компаунда на фрагменты, их растворения в водном растворе 6 моль/л азотной кислоты и последующего определения содержания элементов в полученных растворах методами атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП) с использованием

спектрометров iCAP-6500 Duo и X Series 2 соответственно (Thermo Scientific, США).

2.4 Определение водоустойчивости компаунда

Водоустойчивость полученных образцов к длительному контакту с водой определяли в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 [131]. Монолитные кубические образцы размером $2 \times 2 \times 2$ см с геометрической поверхностью 24 см^2 помещали в тефлоновые контейнеры на подвесе из нержавеющей стали, заливали бидистиллированной водой ($V=200$ мл, $\text{pH } 6,6 \pm 0,1$) при соотношении $V/S = 8,3$ см и закрывали крышкой (или герметизировали лентой «Parafilm M», Pechiney Plastic Packaging Company). Пробы выдерживали при температуре $(25 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу 2В-151 (Медлабортехника, Украина). Контактную воду меняли через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сутки от начала опыта и далее ежемесячно. В установленное время образцы извлекали из емкости, промывали свежим раствором с объемом, равным объему контактного раствора. Промывной раствор присоединяли к отработавшему контактному раствору. Образец, не давая ему высохнуть, помещали в тот же контейнер и заливали новой порцией контактного раствора. Измеряли pH полученного раствора, который затем подкисляли несколькими каплями раствора концентрированной азотной кислоты до $\text{pH} \sim 1,0$. После окончания теста определяли потери массы исследованных образцов при выщелачивании после их сушки. В ходе экспериментов использовали аналитические весы BL 60S (Sartorius AG, Германия) и pH -метр Эксперт- pH (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Также проведено исследование водоустойчивости компаунда к выщелачиванию компонентов из образцов в соответствии с международным статическим тестом РСТ [113]. Для этого образцы компаунда измельчали в агатовой ступке и с помощью сит отсеивали фракцию порошка с размерами частиц $0,07\text{--}0,16$ мм. Удельную поверхность размолотых образцов определяли методом физической адсорбции БЭТ (адсорбат – азот) на установке Quadrasorb SI/Kr (Quantachrome Instruments, США). Навески порошка помещали в тефлоновые

контейнеры с крышкой и заливали бидистиллированной водой ($\text{pH } 6,6 \pm 0,1$), чтобы сохранялось соотношение масса размолотого образца /объем контактного раствора – 1 г /10 мл. Выщелачивание образца проводилось при $(90 \pm 2) ^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу 2В-151 в течение 7 суток. После окончания выщелачивания измеряли pH полученного раствора и определяли потери массы образцов при выщелачивании.

Содержание структурообразующих элементов МКФ матрицы (Mg, K, P) и компонентов имитаторов отходов в растворах после выщелачивания определяли методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, а ионов аммония – спектрофотометрически с использованием реактива Несслера при длине волны в интервале 385–400 нм (предварительно построенный градуировочный график приведен на рис.2.3) согласно ГОСТ 33045-2014 [132] с использованием спектрофотометра Unicam UV 300 (Thermo Electron Corporation, США). Содержание радионуклидов ^{239}Pu и ^{241}Am определяли радиометрическим методом с использованием альфа-спектрометра Alpha Analyst (Canberra Ind, США). Контроль за выделением аммиака в процессе отверждения раствора-имитатора САО в МКФ матрицу проводили с использованием установки, представленной на рис.2.4.

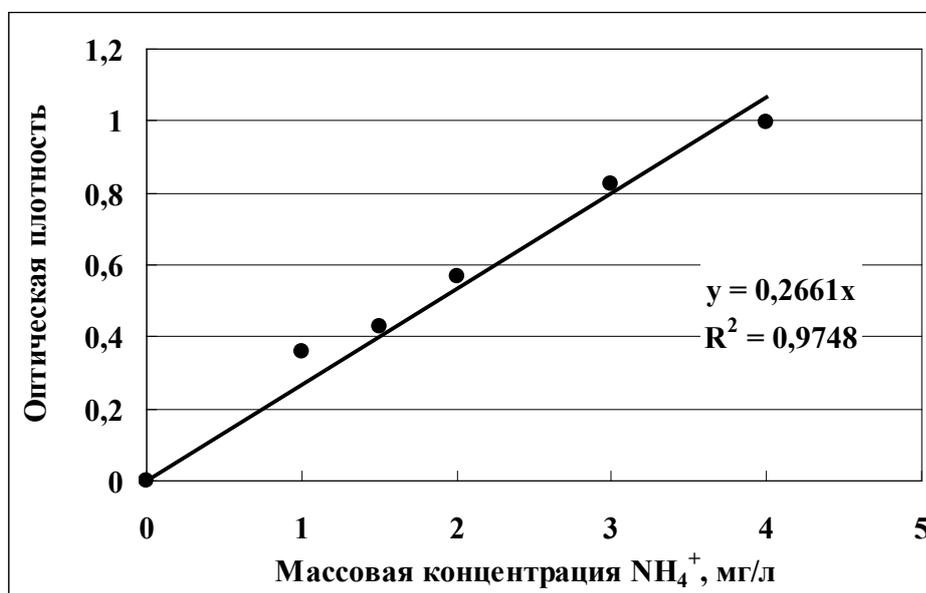


Рисунок 2.3 Градуировочный график для спектрофотометрического определения ионов аммония в растворах

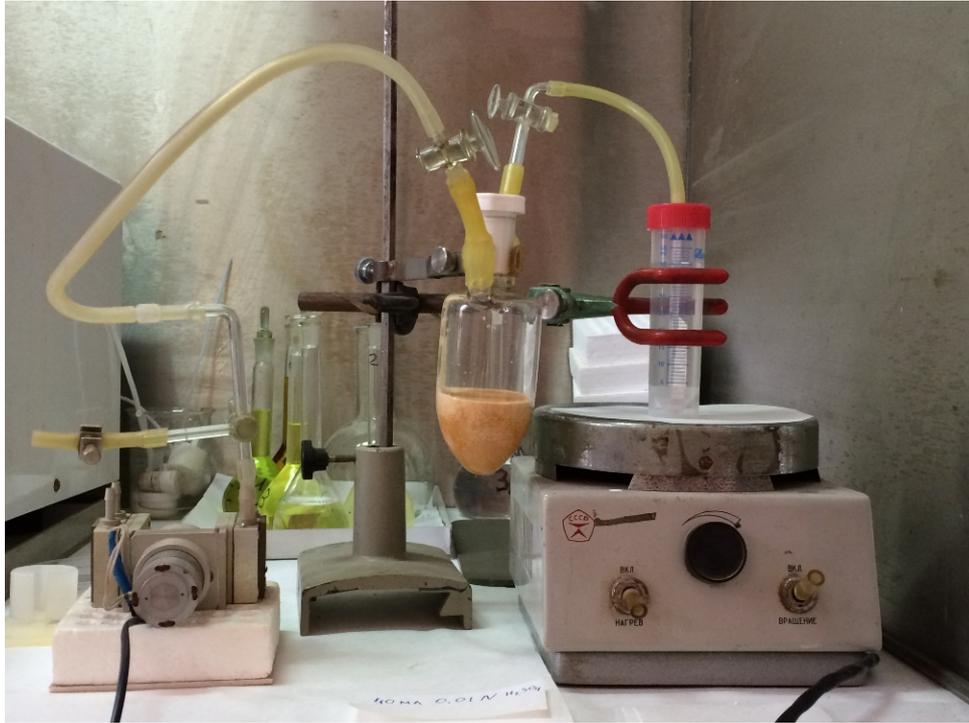


Рисунок 2.4 Установка для улавливания аммиака в случае его выделения в процессе отверждения САО в МКФ матрицу

Водоустойчивость компаундов характеризовали по скорости (дифференциальная, интегральная) и степени выщелачивания компонентов из образцов в контактирующий с ним раствор.

Скорость выщелачивания i -того элемента за n -ый интервал времени R_n^i , г/(см²·сутки), вычисляли по формуле (2):

$$R_n^i = \frac{a_n^i}{A_{0,n}^i \cdot S \cdot t_n}, \quad (2)$$

где a_n^i – активность, Бк, или масса, г, отдельного нуклида (или их смеси), выщелоченного за данный интервал времени;

$A_{0,n}^i$ – удельная активность или массовая концентрация нуклида (или их смеси) в исходном образце, Бк/г или г/г;

S – площадь открытой «геометрической» поверхности монолитного образца, контактирующая с водой, или поверхность размолотого образца, рассчитанная по методу БЭТ, см²;

t_n – продолжительность n -ого периода выщелачивания между сменами контактного раствора (для расчета дифференциальной скорости выщелачивания) или продолжительность n -ого периода выщелачивания от начала опыта (для расчета интегральной скорости выщелачивания), сутки.

Степень выщелачивания i -ого элемента за k -ый период испытаний S_k^i , %, вычисляли по формуле (3):

$$S_k^i = \frac{\sum_{n=1}^k a_n^i}{a_{0,k}^i} \cdot 100, \quad (3)$$

где a_n^i – активность, Бк, или масса, г, отдельного нуклида (или их смеси), выщелоченного за данный интервал времени;

$a_{0,k}^i$ – активность, Бк, или масса, г, отдельного нуклида (или их смеси) в начале k -го периода выщелачивания.

Механизм выщелачивания элементов из образцов компаунда оценивали согласно модели диффузии де Гроота и ван дер Слоота [133] по углу наклона прямой зависимости логарифма выхода элемента $\log B_i$ от логарифма времени $\log(t)$. Зависимость в общем виде можно представить в соответствии с уравнением (4):

$$\log(B_i) = A \log(t) + \text{const}, \quad (4)$$

где B_i – суммарный выход элемента i из твердого образца за время контакта с раствором, мг/м².

Выход элемента i из твердого образца после периода контакта n $B_{i,n}$, [мг/м²], рассчитывали согласно уравнению (5):

$$B_{i,n} = C_{i,n} \cdot (L/S) \cdot (t_n)^{1/2} / ((t_n)^{1/2} - (t_{n-1})^{1/2}), \quad (5)$$

где $C_{i,n}$ – содержание элемента i в растворах после выщелачивания на конец периода n , мг/л; L/S – соотношение объема контактного раствора и площади поверхности твердого образца, л/м²; t_n – суммарное время контакта на период n , сутки; t_{n-1} – время контакта до начала периода n , сутки.

Значениям коэффициента A в уравнении (4) отвечает следующий механизм выщелачивания элементов [134-137]: $>0,65$ – растворение; $0,35-0,65$ – диффузия; $<0,35$ – вымывание с поверхности образца (в том числе с последующим обеднением поверхностного слоя) [126].

2.5 Определение механической прочности, устойчивости к термическим циклам и радиационной устойчивости компаунда

Механическую прочность и устойчивость к термическим циклам (30 циклов замораживания/оттаивания в диапазоне температур $-40\dots+40$ °С) приготовленных образцов компаунда определяли согласно методикам [138, 139]. В испытаниях использовали образцы кубической формы размером $2 \times 2 \times 2$ см. Используемое оборудование: машина испытательная Cybertronic 500/50 kH (Testing Bluhm & Feuerherdt GmbH, Германия), диапазон измерений 1–50 МПа; тест-камера тепла и холода МК-53 (Binder, Германия), диапазон температур $-40\dots+180$ °С.

Радиационную устойчивость компаунда оценивали по данным изменения их механической прочности, структуры и водоустойчивости после гамма-облучения и облучения ускоренными электронами (поглощенные дозы составили 0,12 и 1 МГр соответственно) согласно НП-019-15 [14]. Гамма-облучение образцов компаунда проводили в гамма-камере «Гамма-400», источник излучения ^{137}Cs с энергией 661 кэВ (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет). Для облучения ускоренными электронами образцов применялся линейный ускоритель УЭЛВ-10-10-С70 (ИФХЭ РАН). Параметры облучения – энергия 8 МэВ, длительность импульса – 6 мкс, частота повторения импульсов – 300 Гц, средний ток пучка – ≤ 800 мкА, частота вертикальной развертки пучка – 1 Гц, ширина развертки – 245 мм. Пучок ускоренных электронов сканировали вдоль вертикального стенда с испытываемыми образцами. Образцы толщиной 1 см помещали в бумажные конверты и закрепляли на вертикальном стенде, вращающемся на карусельном столе со скоростью 16 см/с. Образец, проходя сквозь пучок электронов, поглощал среднюю дозу 10 кГр. После 5 проходов образец переворачивали. Для дозиметрии ускоренных электронов использовались пластинки из сополимера с феназиновым

красителем (СО ПД (Ф)Р – 5/50). Дозы от 5 до 50 кГр определяли с помощью калибровочной таблицы по разнице оптической плотности, облученной и необлученной пластинок, измеренной на спектрофотометре при $\lambda = 512$ нм. Величина поглощенной дозы составила 1 МГр.

2.6 Определение термической устойчивости и теплофизических констант компаунда

Теплофизические характеристики компаунда – необходимые величины для оценки поведения компаунда с отвержденными тепловыделяющими отходами при длительном хранении. Компаунды должны иметь достаточную теплопроводность для отвода тепла и малую расширяемость вследствие разогрева.

Термическую устойчивость компаунда изучали при термообработке образцов при 180 и 450 °С в течение 6 и 4 часов соответственно, скорость нагрева 7 °С/мин в муфельной печи SNOL 30/1300 (UMEGA, Литва), охлаждение образцов происходило в отключенной печи при ее непосредственном охлаждении.

Исследование компаунда методами термогравиметрического (ТГ) анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с использованием синхронного термоанализатора с вертикальной загрузкой образцов STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Образцы помещали в алундовые тигли, и измерения проводили в воздушной атмосфере в интервале температур от комнатной до 800 °С (скорость нагрева обычно 10 °С/мин).

Коэффициент термического расширения компаундов определяли методом дилатометрии. Измерение линейной усадки образцов проводили в политермическом режиме до 800 °С (скорость нагрева 5 °С/мин) в горизонтальном дилатометре DIL 402 C (Netzsch, Германия).

Коэффициент теплопроводности компаундов определяли при использовании установки лазерной вспышки LFA 457/2/G MicroFlash (Netzsch, Германия) в диапазоне температур от 20 до 500 °С (пределы определения температуропроводности 0.001...10 см²/С и теплопроводности 0.1...2000 Вт/(м·К)).

2.7 Заключение к главе 2

В методической части приведены следующие:

- 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;
- состав и структуру полученных образцов компаунда исследовали методами РД, СЭМ с РСМА, ИК-спектromетрии и КТ;
- прочность на сжатие и устойчивость к термическим циклам замораживания/оттаивания в диапазоне температур $-40...+40$ °С кубических образцов компаунда размером $2\times 2\times 2$ см определяли по стандартным методикам;
- радиационную устойчивость компаунда оценивали по данным изменения их механической прочности, структуры и водоустойчивости после γ -облучения (источник Cs-137) и облучения ускоренными электронами до дозы 1 МГр;
- термическую устойчивость компаунда исследовали в условиях его термообработки до 450 °С в муфельной печи. Исследование компаунда проводили методами ТГ анализа и ДСК, дилатометрии и лазерной вспышки;
- 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 и статическим тестом РСТ соответственно. 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 ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ АКТИНИДОВ В КОМПАУНДЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

С целью изучения поведения актинидов на свойства компаунда были синтезированы и исследованы образцы, 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).

3.1 Фазовый состав и структура компаунда, содержащего уран и РЗЭ в весовом количестве

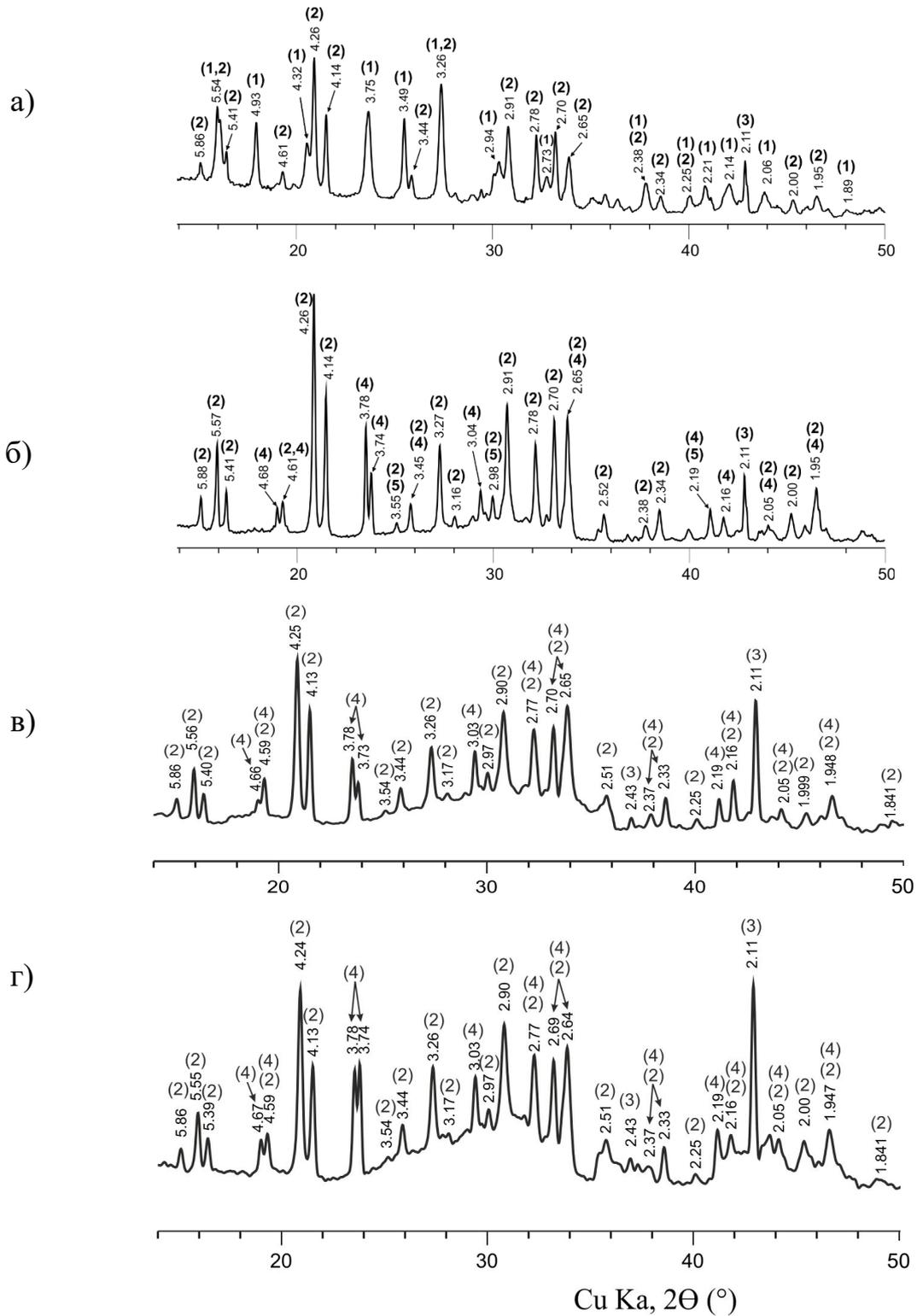
При исследовании фазового состава образцов компаунда методом порошковой РД установлено, что основной кристаллической фазой всех изученных образцов, содержащих уран, лантан, церий и неодим, является МКФ матрица состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ – аналог минерала К-струвит (рис. 3.1). В составе образцов также присутствует фаза MgO со структурой периклаза, что связано с избытком использованного MgO относительно стехиометрии реакции (1) (см. раздел 2.2). Особо отмечено, что после отверждения водных растворов нитратов элементов в полученных образцах образуется фаза KNO_3 (нитер) (рис. 3.1б-г), что указывает на замещение калия катионами металлов и подтверждается присутствием в составе образцов различных кристаллических фосфатных фаз, в том числе фазы со структурой метаанколеита $K(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$ в образце МКФ-U компаунда (рис. 3.1а) и рабдофана-(La) $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ в образце МКФ-La компаунда (рис.3.1б) [140, 48,126].

Наличие в МКФ-U компаунде фосфатных фаз – аналогов минералов метаанколеит и К-струвит также подтверждается результатами расчета элементного состава характерных участков компаунда по данным СЭМ с РСМА (рис. 3.2а,б). Установлено, что средний состав компаунда в точках 1 и 2 (рис. 3.2а), обогащенных по урану (без учета незначительного количества азота – около 1 масс.%) соответствует общей формуле соединения $Mg_{0.33}K(UO_2)_{0.67}PO_4 \cdot 2.3H_2O$ (содержание урана около 45 масс.%) или вероятной смеси фосфатов $K(UO_2)PO_4 \cdot 3.0H_2O$ и $MgKPO_4 \cdot H_2O$ в мольном соотношении 2/1. При этом основная

матричная фаза компаунда (рис. 3.2а, точки 3 и 4) содержит не более 3 масс.% урана, а ее средний состав отвечает формуле $Mg_{1.05}K_{0.90}PO_4 \cdot 1.1H_2O$. Таким образом, соотношение структурообразующих элементов (калий, магний, уран, фосфор) в МКФ-U компаунде в вышеуказанных фосфатных соединениях практически соответствуют данным РД (рис.3.1), однако по данным СЭМ (рис.3.2) содержание кислорода и, следовательно, расчетные количества молей связанной гидратной воды в смеси фосфатов оказалось ниже, что, очевидно, связано с ее частичным испарением вследствие локального разогрева компаунда более 100 °С при воздействии электронов, как ранее было отмечено в работе [59].

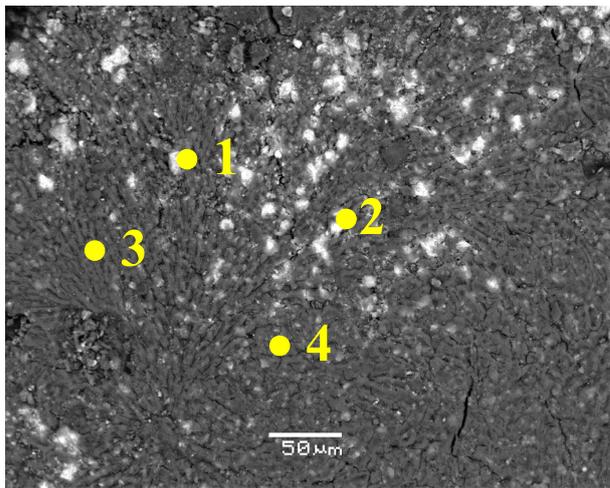
В образце МКФ-U также обнаружена фаза KNO_3 (рис. 3.2б, точка 5), которую не удалось идентифицировать методом РД (рис. 3.1а), очевидно, вследствие ее малого содержания (теоретически не более 5 масс.%), а также совпадением характерных рефлексов с рефлексом образованной фазы метаанколеита (3,75Å). Примеси магния, фосфора и урана в фазе KNO_3 (рис. 3.2б, точка 5) не превышают 0,6, 1,4 и 1,3 масс.% соответственно.

Из представленных на рис. 3.3 элементных карт образца МКФ-La видно, что лантан распределен равномерно (рис. 3.3а) и соответствует распределению структурообразующих компонентов матрицы: фосфора (рис. 3.3в), магния (рис. 3.3б) и калия (рис. 3.3г). По данным СЭМ подтверждено, что лантан присутствует в составе образца МКФ-La компаунда в виде фосфатного соединения – аналога минерала рабдофан-(La) $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ (рис. 3.4а и 3.4б, точки 1 и 4 соответственно). Основная фаза (рис. 3.4а, точка 2) представляет собой фосфатное соединение состава $Mg_{0.60}K_{0.68}La_{0.36}PO_4 \cdot 6.3H_2O$, подобное К-струвиту. Присутствие фазы KNO_3 также подтверждено (рис. 3.4а, точка 3).

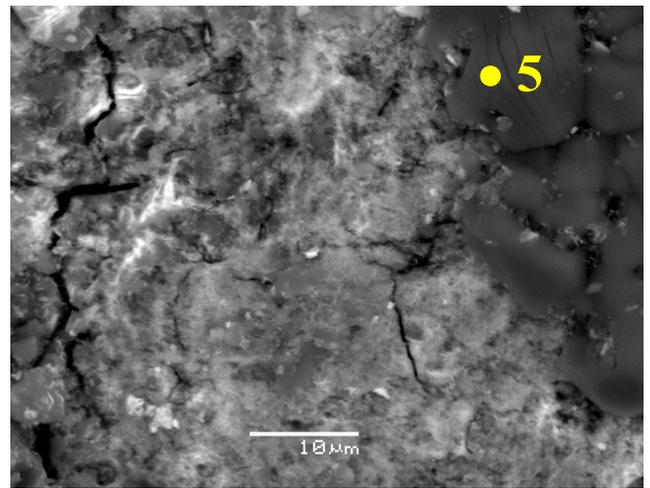


1 – $K(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$ (метаанколеит); 2 – $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (К-струвит); 3 – MgO (периклаз); 4 – KNO_3 (нитер); 5 – $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ (рабдофан-(La))

Рисунок 3.1 Рентгеновские дифракционные картины МКФ компаунда, содержащего уран (а), лантан (б), неодим (в) и церий (г) [48,140]

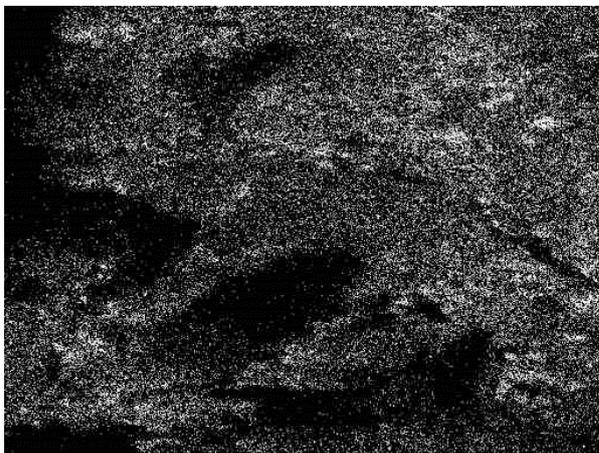


(a)



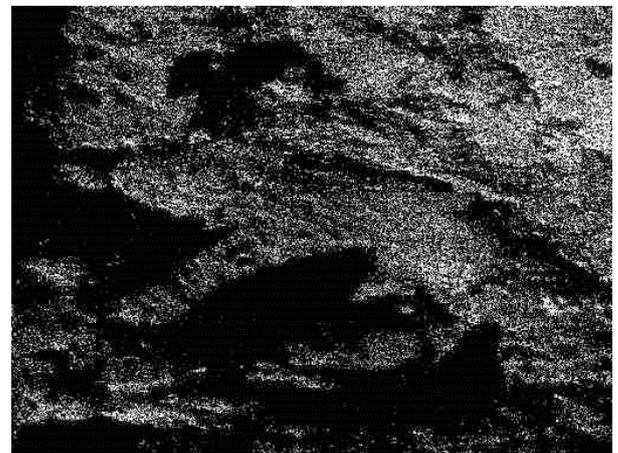
(б)

Рисунок 3.2 СЭМ-изображения МКФ-U компаунда [48]



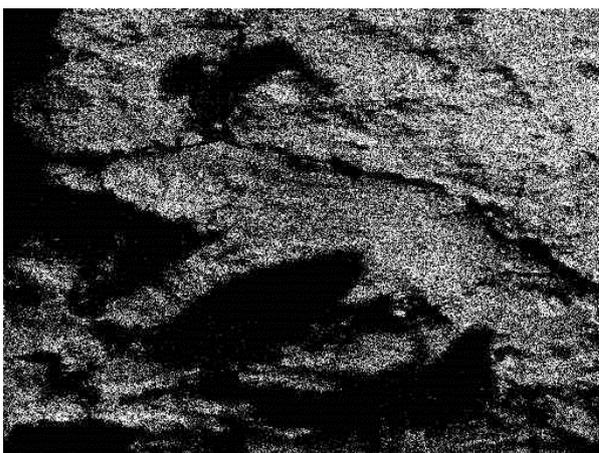
La Lα1

а) лантан



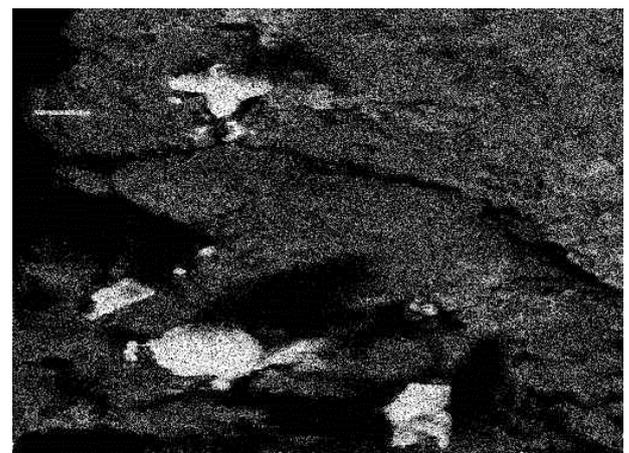
Mg Kα1,2

б) магний



P Kα1

в) фосфор



K Kα1

г) калий

Рисунок 3.3 Элементные карты компонентов МКФ-La компаунда

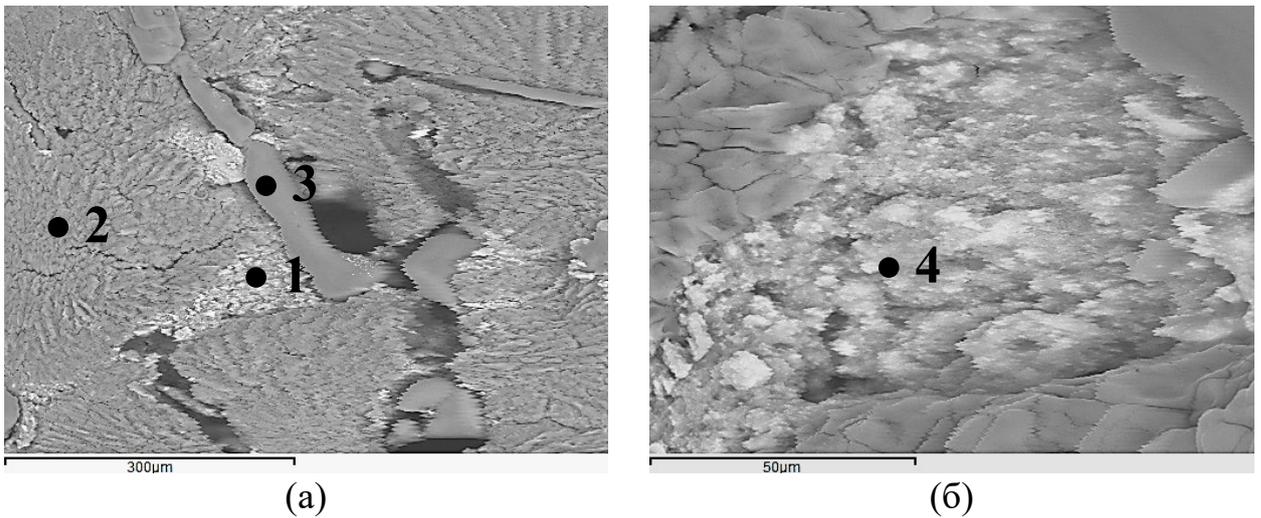
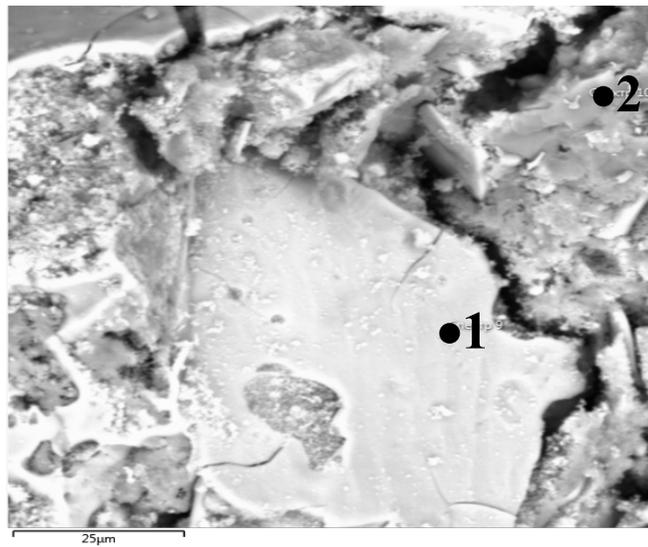
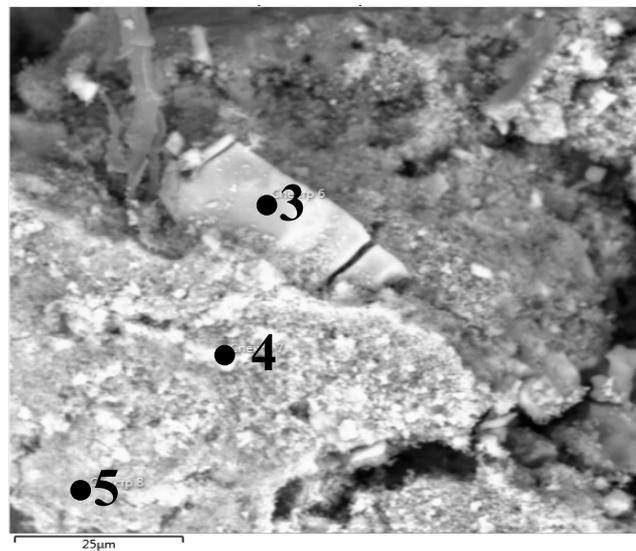


Рисунок 3.4 СЭМ-изображения МКФ-La компаунда [140]

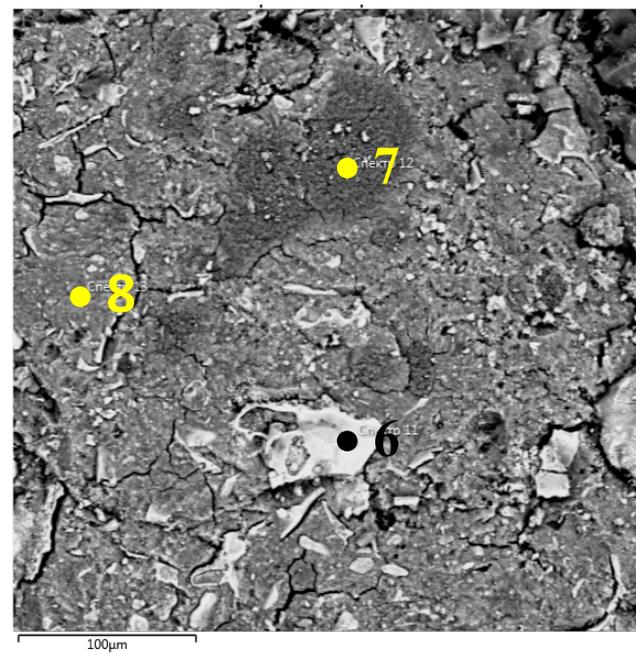
При исследовании фазового состава образцов МКФ-Ce и МКФ-Nd не было обнаружено собственных фаз РЗЭ (рис. 3.1в,г), очевидно, из-за их вхождения в структуру МКФ матрицы и образования смешанного фосфата состава $(Mg, K, RZ\text{Э})PO_4 \cdot nH_2O$. При этом по данным СЭМ с РСМА (рис.3.5) подтверждено, что церий и неодим инкорпорированы в МКФ-Ce и МКФ-Nd компаунды 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. Так, содержание церия в МКФ-Ce компаунде в точках 1 и 3 на рис. 3.5а и 3.5б соответственно составляет 56 масс.%, а в точках 4 и 5 рис. 3.3в - 18 масс.%. Содержание неодима в МКФ-Nd компаунде, например, в точках 6 и 8 на рис. 3.3в составляет 38 и 6 масс.% соответственно. Подтверждено наличие фазы KNO_3 в исследованных образцах, например, в образце МКФ-Ce в точке 2 (рис. 3.3а). Кроме того, в образце МКФ-Nd была обнаружены примесная фаза состава $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ (рис. 3.3в, точка 7).



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3.5 СЭМ-изображения образцов МКФ-Se (а, б) и МКФ-Nd (в) компаунда

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 урана (VI) и металлов (III, IV) обладают низкой растворимостью [141], что должно обеспечить низкую скорость выщелачивания актинидов. Так, к примеру, произведение растворимости фаз метаанколеита и рабдофана-(La) состава $\text{LaPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ составляют $6,2 \cdot 10^{-25}$ и $1,6 \cdot 10^{-25}$ соответственно [142,143].

3.2 Скорость и механизм выщелачивания компонентов компаунда

В соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 получены характеристики водостойчивости образцов с весовыми количествами РЗЭ. На примере образца МКФ-La на рис.3.6а приведены кинетические зависимости скорости выщелачивания структурообразующих элементов матрицы и лантана из образца 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 за это время составила 0,08 %. Очевидно, что сравнительно повышенное выщелачивание калия из компаунда связано с растворением присутствующей в образцах фазы KNO_3 (рис.3.1).

При применении модели диффузии де Гроота и ван дер Слоота к результатам определения водостойчивости компаунда показано, что выщелачивание его компонентов управляется различными механизмами на протяжении времени испытаний по выщелачиванию (рис. 3.6б), 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.3.6б, тангенс угла наклона линии 0,79 и 0,68 соответственно). В середине теста выход лантана происходит за счет вымывания его с поверхности компаунда (рис.3.6б, -0,39), однако при продолжении контакта с водой – путем диффузии из его внутренних слоев компаунда (рис.3.6б 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.3.6б, -0,23).

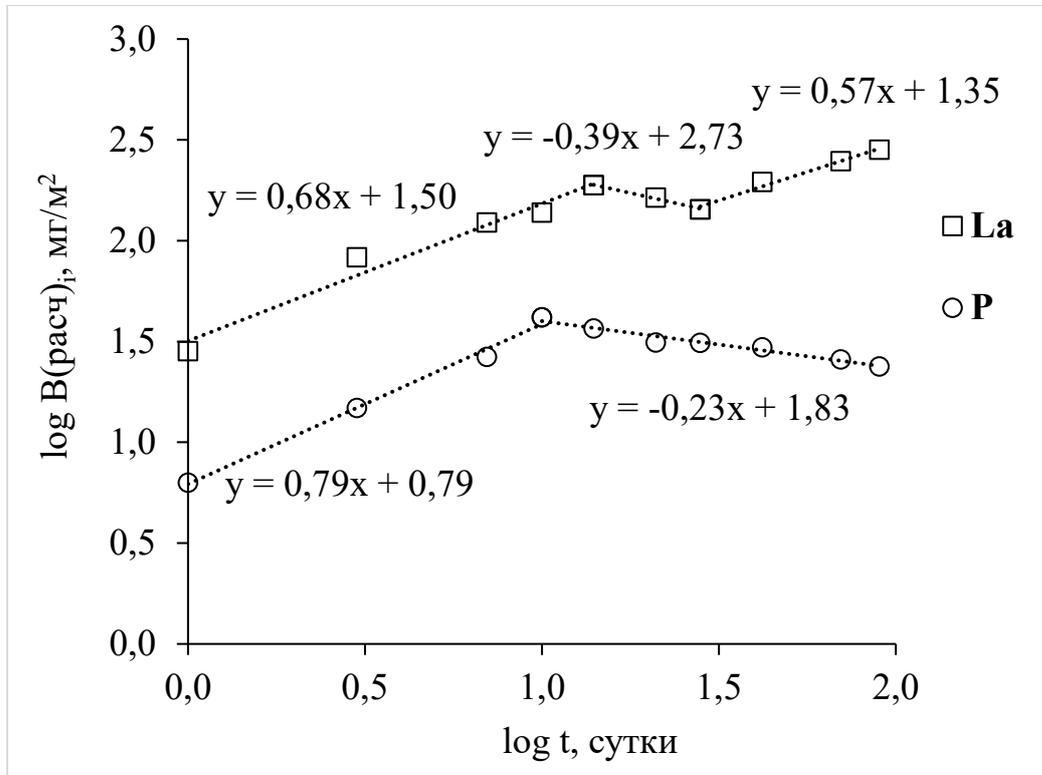
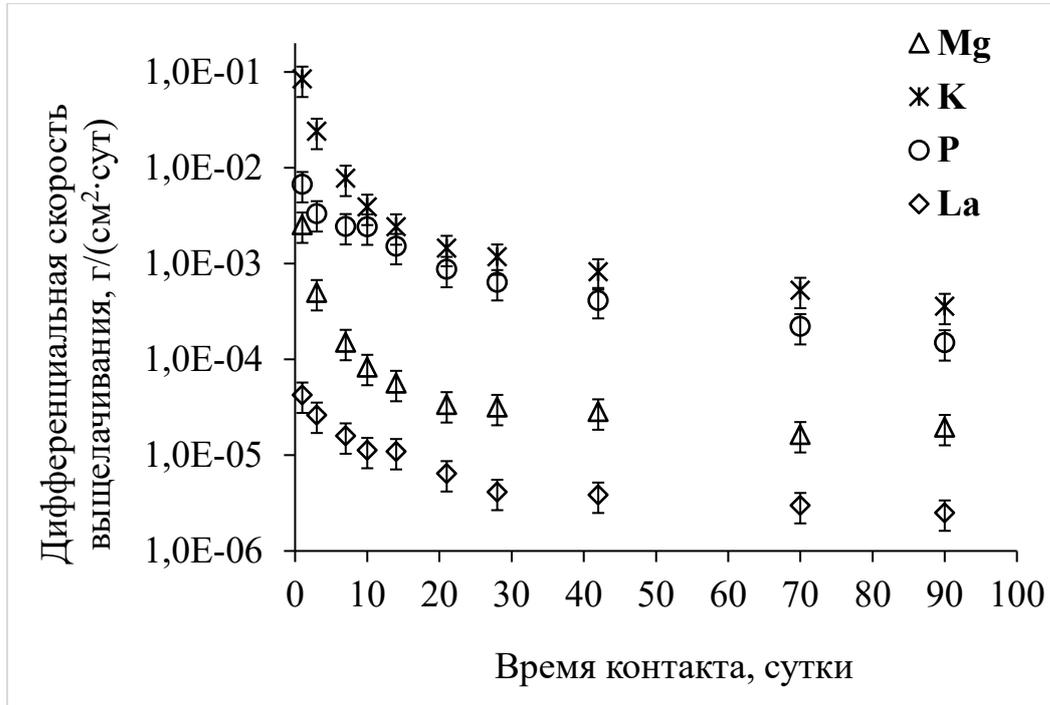


Рисунок 3.6 Дифференциальная скорость (а) и механизм (б) выщелачивания компонентов компаунда из образца МКФ-La [140]

На примере образца МКФ-La изучено внутреннее строение компаунда и изменение содержания фаз после выщелачивания образца методом КТ (рис. 3.7 и 3.8, табл.3.1). Из 2D-разрезов образца МКФ-La (рис. 3.7) установлено, что компаунд состоит из семи фаз (на рисунках эти фазы - белого, желтого, оранжевого, синего, зеленого, розового и черного цвета). Из-за близких показателей поглощения среды сложно разделить некоторые фазы (например, отмеченные желтым, синим и зеленым цветом), однако с учетом фазового состава образца данные фазы были идентифицированы. Отмечено, что количество MgO (фаза розового цвета) после выщелачивания образцов увеличивается (рис.3.7б).

Показано (табл. 3.1), что фаза, содержащая лантан (фаза белого цвета), сохраняется и составляет в исходном образце 0,05 об.%, а в образце после выщелачивания - 0,06 об.%, что подтверждает ее устойчивость к выщелачиванию. Пористость образцов после выщелачивания увеличивается и составляет 3,51 об.%, что, очевидно, связано с выщелачиванием, главным образом, легкорастворимого KNO_3 (фаза сине-зеленого цвета), который образуется при отверждении нитратных растворов, как было показано ранее в п.3.1.

Данные утверждения визуализированы с помощью 3D-моделей, представленных на рис.3.8. Показано, что La-содержащая фаза (рис. 3.8, фаза светло-зеленого цвета) в МКФ-La компаунде после выщелачивания образца изменяется незначительно, и сохраняется характер объемного распределения в объеме компаунда, что подтверждается низкой скоростью его выщелачивания.

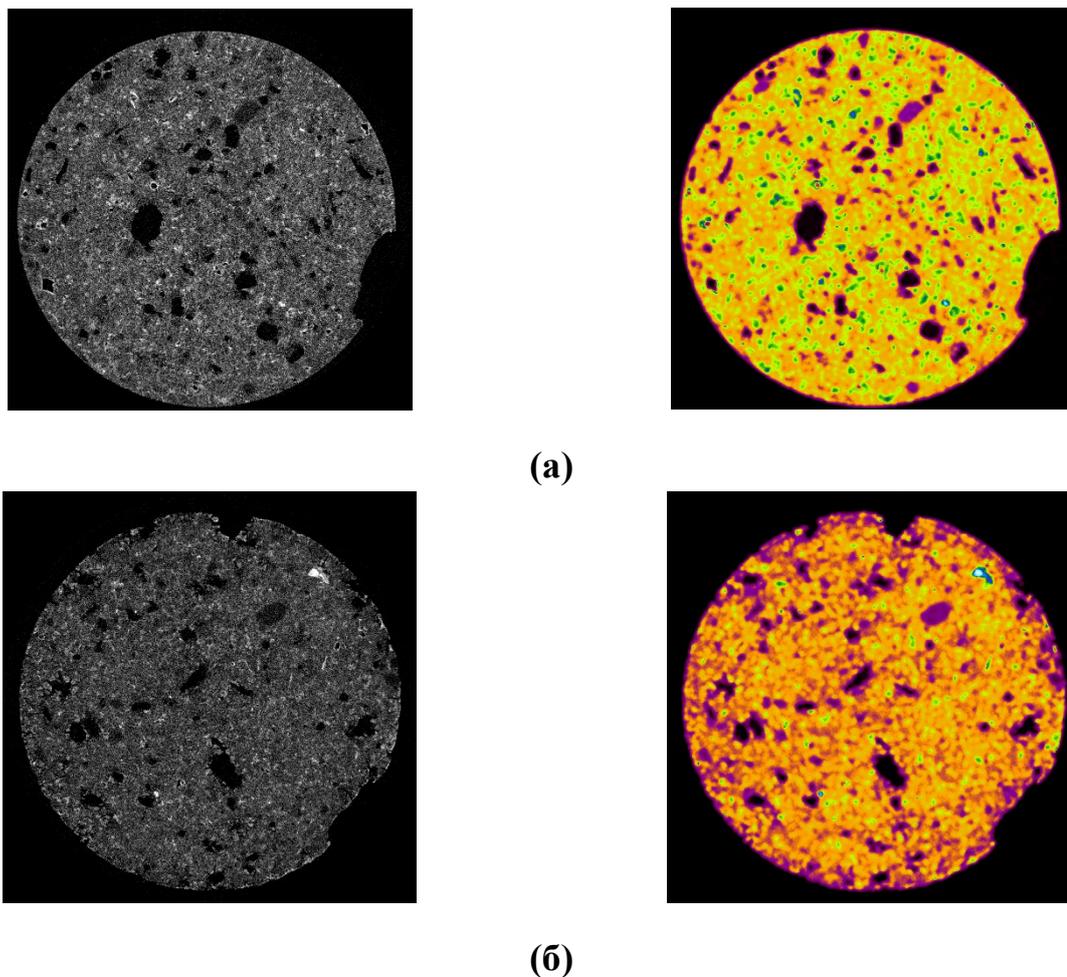


Рисунок 3.7 Рентгеноплотностный срез (2D-разрез) для цилиндрического образца МКФ-La компаунда: исходного (а) и после выщелачивания (б)

Таблица 3.1 – Содержания рентгеноконтрастных компонентов в цилиндрическом образце МКФ-La компаунда

Фаза (цвет фазы на рис.3.7)	Содержание, об.%	
	Исходный образец	После выщелачивания
Поры (черный)	1,94	3,51
MgO (розовый)	7,28	23,64
МКФ матрица (оранжевый)	81,59	71,81
KNO ₃ (сине-зеленый)	9,14	0,98
La-содержащая (белый)	0,05	0,06
ИТОГО	100	100

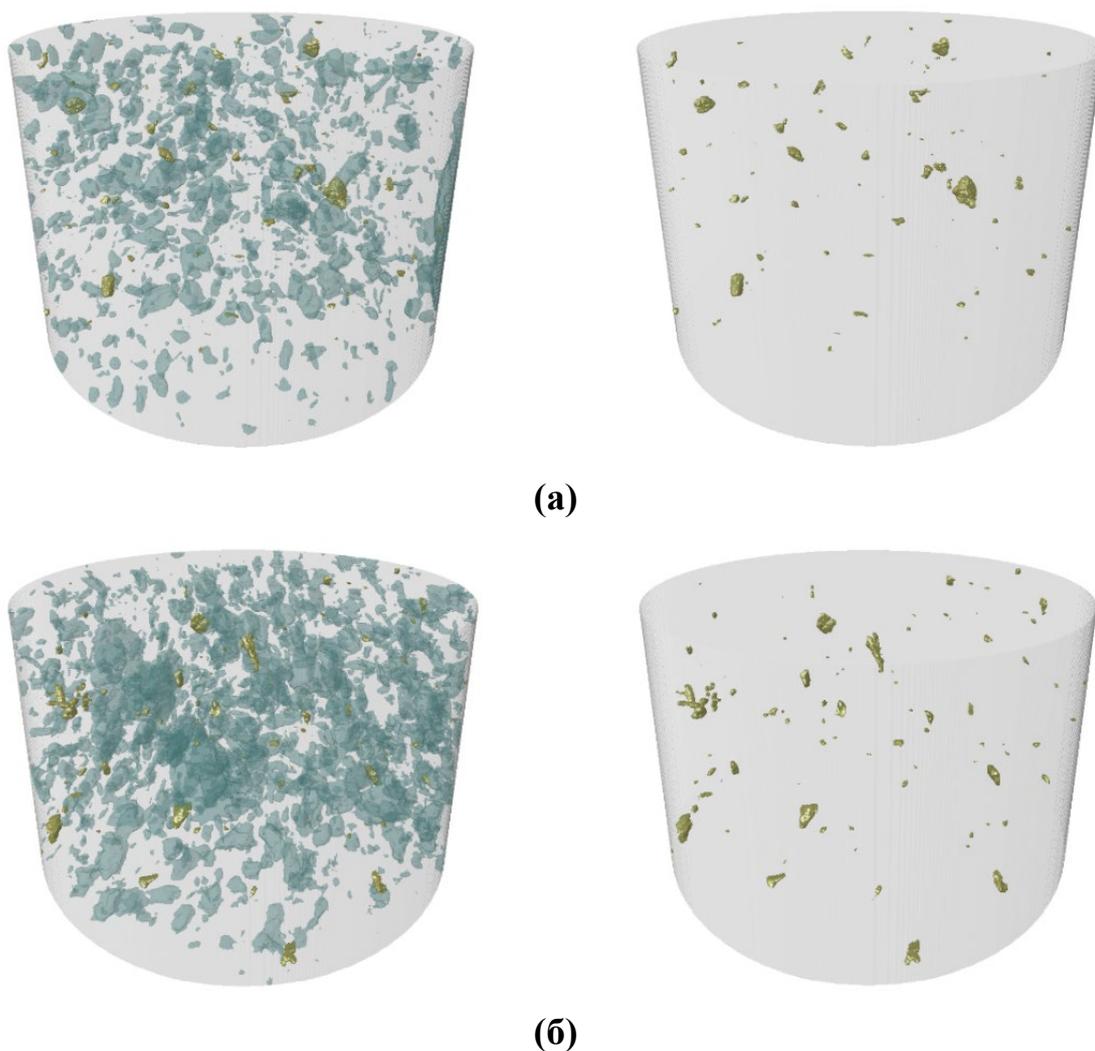


Рисунок 3.8 3D-модели фазового распределения пор и тяжелой La-содержащей фазы в объеме цилиндрического образца МКФ-La диаметром 10 мм: исходного образца (а) и образца после выщелачивания (б)

3.3 Заключение к главе 3

При исследовании образцов МКФ компаунда, содержащих уран и РЗЭ(III) в весовых количествах, установлено следующее:

– основной кристаллической фазой всех изученных образцов является целевая фаза МКФ матрицы состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, а иммобилизация урана и РЗЭ в компаунде происходит посредством их химического связывания в малорастворимые минералоподобные фосфатные соединения, например, $K(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$ – аналог метаанколеита, $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ – аналог рабдофана-(La),

— все изученные образцы компаунда обладают высокой водостойчивостью: скорость и степень выщелачивания лантана из компаунда составила $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки) и 0,08 % соответственно. Показано, что выщелачивание лантана происходит за счет растворения поверхностного слоя компаунда, затем вымывания его с поверхности компаунда и с последующей диффузией из его внутренних слоев в конце испытаний.

ГЛАВА 4 ИММОБИЛИЗАЦИЯ ИМИТАТОРА АКТИНИДСОДЕРЖАЩИХ САО В МКФ МАТРИЦУ

В данной главе представлены результаты исследования свойств компаунда, содержащего высокосолевым имитатор актинидсодержащих САО сложного радионуклидного и химического состава (состав в табл. 2.2, раздел 2.2), содержащих в значительном количестве коррозионно-агрессивные компоненты (азотную и серную кислоты, железо) и ионы аммония. Такие САО не могут быть отверждены в цементный компаунд по причине высокого содержания нитрата аммония согласно НП-019-15 [14] и высокой удельной активности долгоживущих альфа-содержащих нуклидов [144]. Кроме того, сульфаты негативно влияют на качество стеклоподобного компаунда [146]. Таким образом, для отверждения таких высокосолевым САО нами предложена МКФ матрица, в том числе определены показатели качества полученного компаунда в сравнении с нормативными требованиями НП-019-15 к цементному компаунду как компаунду для отверждения САО.

4.1 Фазовый состав и структура компаунда с отвержденным имитатором САО

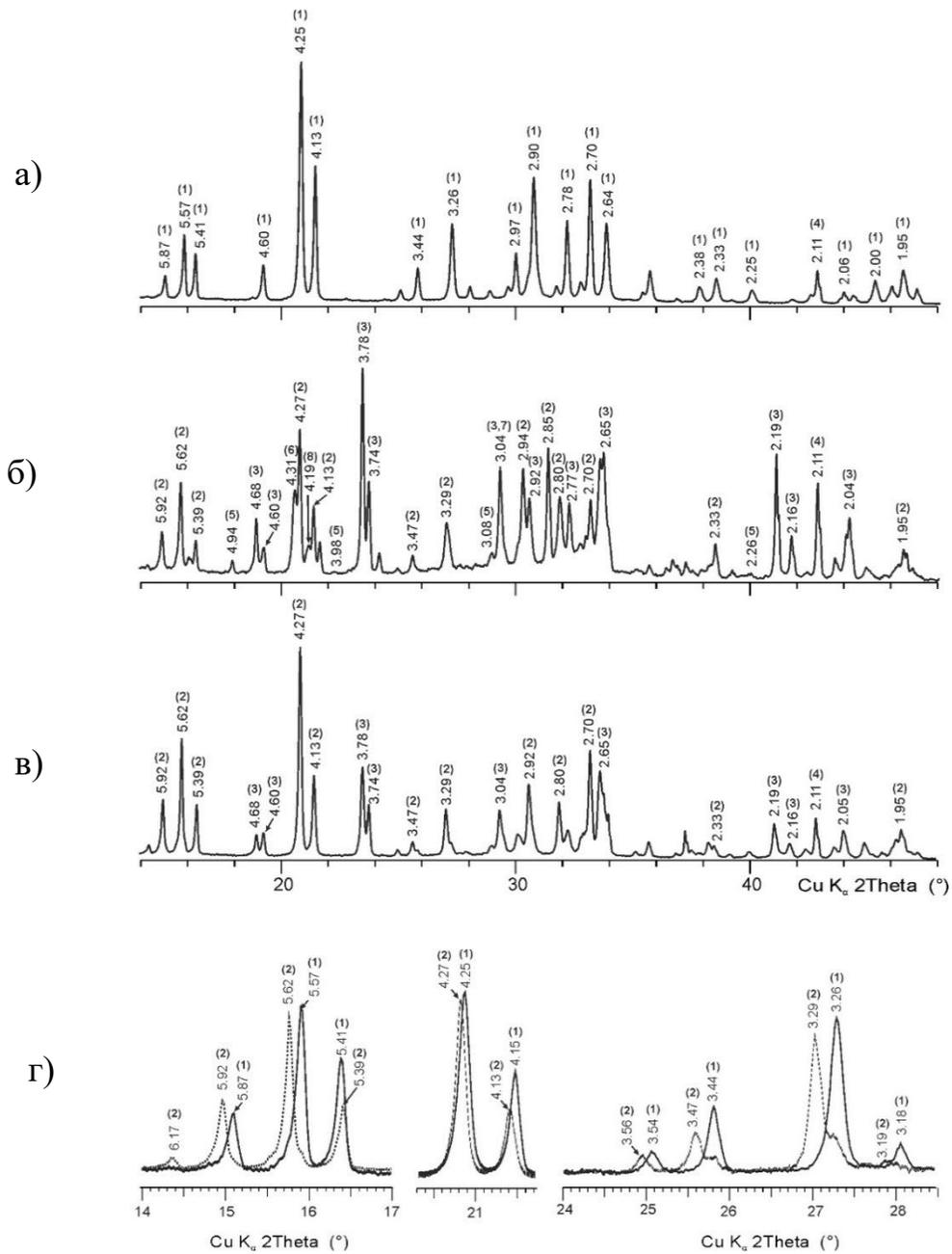
Рентгеновские дифракционные картины полученных образцов компаунда после отверждения раствора-имитатора САО представлены на рис. 4.1, в том числе для сравнения приведены данные для холостой матрицы $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (рис. 4.1а). Из данных видно, что структура основной кристаллической фазы образцов МКФ-САО и МКФ- NH_4 , полученных при отверждении имитаторов САО с высоким содержанием аммония (рис. 4.1б и 4.1в соответственно), соответствует минералу струвит, что указывает на вхождение аммония в структуру МКФ матрицы [124]. Для сравнения приведены дифрактограммы МКФ матрицы и компаунда с иммобилизованным нитратом аммония 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. 4.1г). Следует отметить, что в составе образца МКФ- NH_4 (рис. 4.1в) не обнаружено собственной фазы NH_4NO_3 , что подтверждает нахождение аммония в

компаунде в форме минералоподобного соединения с общей формулой $MgK_{1-x}(NH_4)_xPO_4 \cdot 6H_2O$ [145].

В составе компаундов также обнаружены фаза KNO_3 (нитер), которая образуется в результате замещения в кристаллической решетке МКФ матрицы $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ калия на аммоний и, вероятно, натрий в случае МКФ-СаО компаунда ($MgNaPO_4$ на рис. 4.1б), а также фаза MgO (периклаз), что, как ранее было отмечено, связано с избытком использованного MgO . В составе МКФ-СаО компаунда также присутствуют примеси NH_4NO_3 (нитрамит), $NaNO_3$ (нитратин) и Na_3PO_4 (олимпит) (рис. 4.1б). 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.%) или, вероятно, с их слабой кристаллизацией [145,146].

При этом по данным СЭМ с РСМА подтверждено, что МКФ- NH_4 компаунд состоит из двух основных фаз: фосфатного соединения, в котором атомное отношение калия и аммония в отдельных найденных частицах достигает 0,26 (что соответствует составу $MgK_{0,21}(NH_4)_{0,79}PO_4 \cdot 6H_2O$) (рис. 4.2, точка 1), а также нитрата калия (рис. 4.2, точка 2) [124].

При сравнении ИК-спектров МКФ- NH_4 компаунда (рис. 4.3а) и МКФ матрицы (рис. 4.3б) в интервале $900-1500\text{ см}^{-1}$ установлены различия, ранее отмеченные в работе [147] при изучении природных минералов струвит и К-струвит, которые также подтверждают ранее сделанное заключение о замещении калия аммонием в матрице $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$. Так, в спектре компаунда (рис. 4.3а) присутствует полоса 999 см^{-1} , которая в случае МКФ матрицы (рис. 4.3б) смещена в коротковолновую область до 1011 см^{-1} , а полоса 1072 см^{-1} отсутствует. При этом в спектре появились полосы 1431 и 1461 см^{-1} , а также полоса 1385 см^{-1} , характерные для иона аммония и нитрат-иона соответственно.



1 - $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ((K)-струвит); 2 - $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (струвит);
 3 - KNO_3 (нитер); 4 - MgO (периклаз); 5 - NH_4NO_3 (нитрамит);
 6 - $MgNaPO_4$; 7 - $NaNO_3$ (нитратин); 8 - Na_3PO_4 (олимпит)

Рисунок 4.1 Рентгеновские дифракционные картины МКФ матрицы (а) и образцов МКФ-СаО и МКФ- NH_4 компаунда (б и в соответственно), а также сравнительные данные их характерных рефлексов (г) [146]

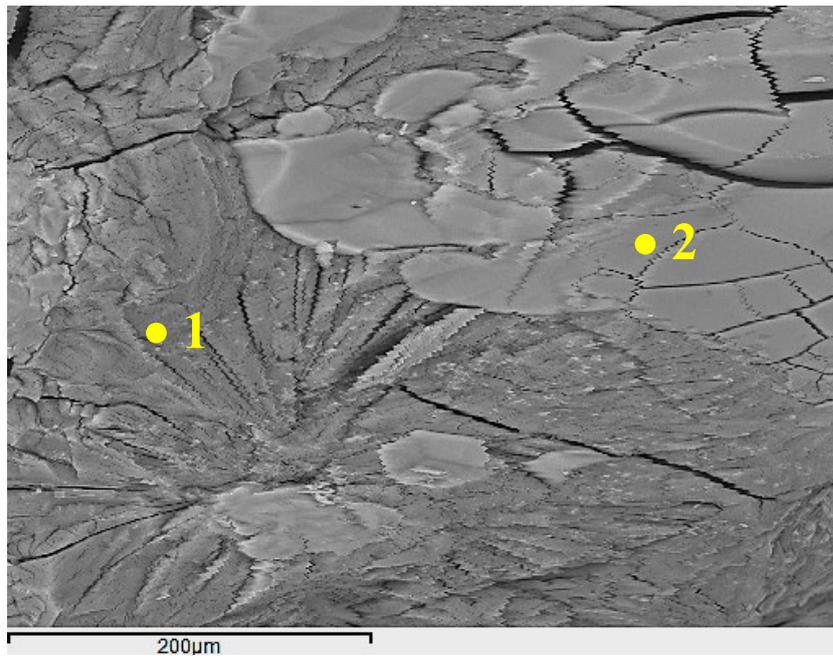


Рисунок 4.2 СЭМ--изображение образца МКФ-NH₄ в обратно-отраженных электронах [124]

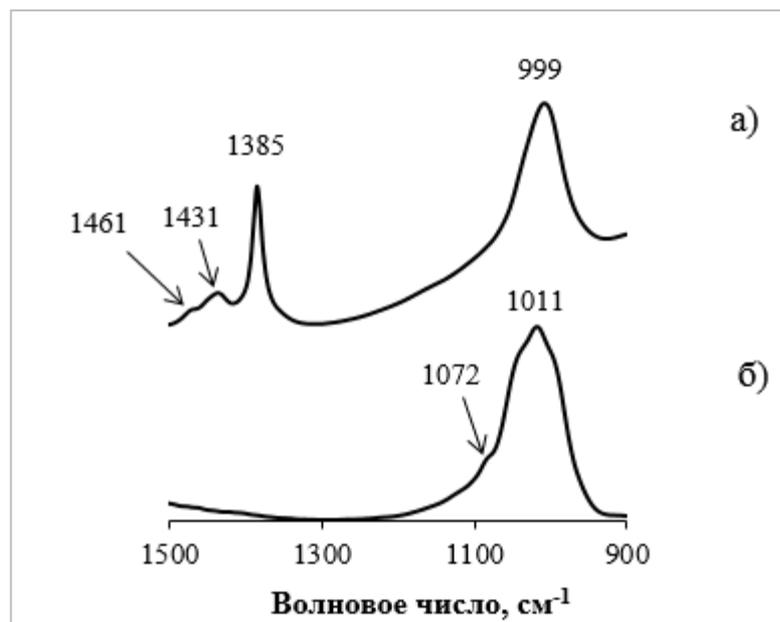


Рисунок 4.3 ИК-спектры образца МКФ-NH₄ компаунда (а) и МКФ матрицы (б) [146]

4.2 Показатели качества компаунда с отвержденным имитатором САО

4.2.1 Механическая прочность, устойчивость к термическим циклам и радиационная устойчивость компаунда

Результаты испытаний по определению прочности на сжатие компаунда представлены в таблице 4.1, а на рис. 4.4 – фотографии образцов МКФ-САО компаунда после определения прочности на сжатие при испытании его устойчивости к термическим циклам. Установлено, что прочность на сжатие образцов МКФ-САО и МКФ-NH₄ компаунда 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 [14], в том числе после 30 термических циклов замораживания/оттаивания ($-40...+40^{\circ}\text{C}$), после 90-дневного погружении в воду, а также после облучения ускоренными электронами или источником ¹³⁷Cs (поглощенные дозы 1 и 0,12 МГр соответственно), что подтверждает в свою очередь подтверждает его радиационную устойчивость.

Таблица 4.1 – Механическая прочность МКФ-САО компаунда

Образец	Прочность на сжатие, МПа			Требования [14]
	исходные	после замораживания/оттаивания	после облучения	
МКФ-САО	$15,7 \pm 3,7$	$13,1 \pm 1,5$	$9,0 \pm 0,6$	Не менее 4,9



а)



б)



в)

Рисунок 4.4 Фотографии образцов МКФ-САО компаунда после определения прочности на сжатие при исследовании устойчивости к термическим циклам: а) исходный образец; б) после испытаний; в) контрольный образец

4.2.2 Водоустойчивость компаунда

Кинетически кривые скорости выщелачивания актинидов из МКФ-СаО компаунда в течение 28 суток контакта образцов с водой согласно ГОСТ Р 52126-2003 [131] представлены на рис. 4.5а, а данные о механизме их выщелачивания – на рис. 4.5б.

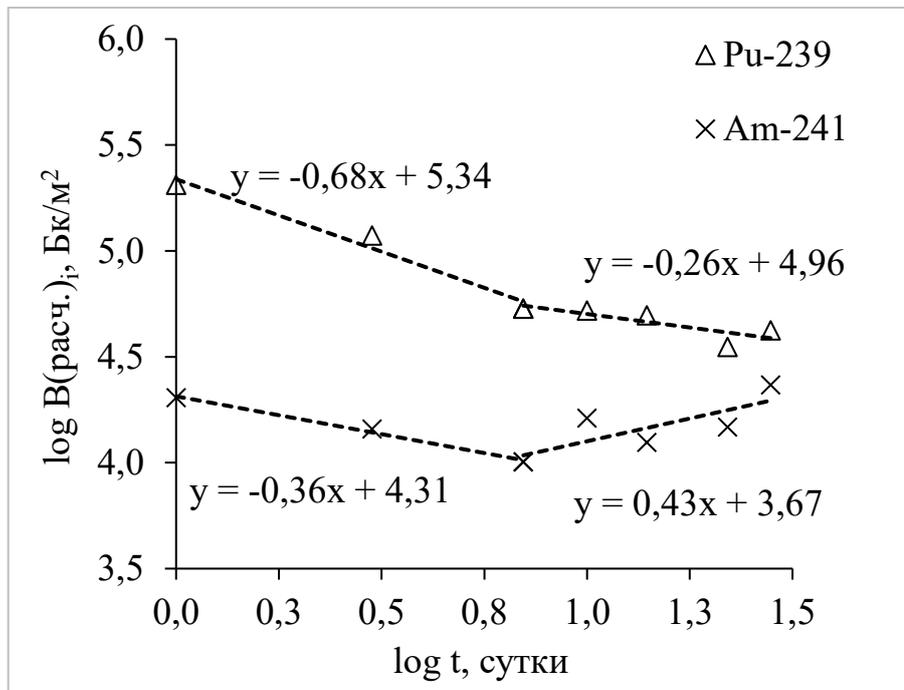
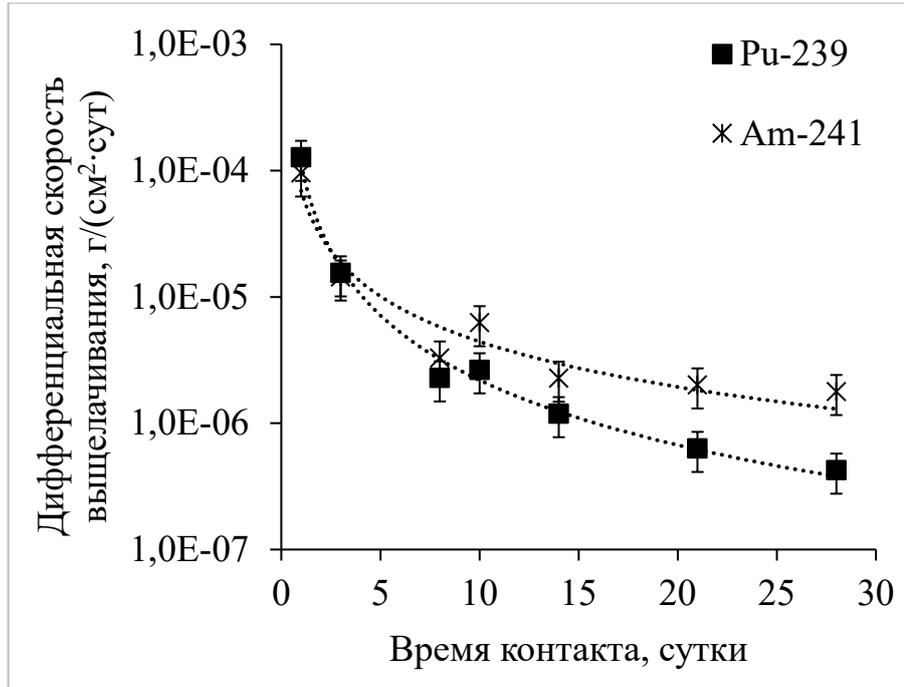


Рисунок 4.5 Дифференциальная скорость (а) и механизм выщелачивания (б) радионуклидов из образца МКФ-СаО [145]

Из данных на рис. 4.5а видно, что дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из компаунда на 28 сутки контакта с водой составляет, г/(см²·сутки): ²³⁹Pu – 4,3·10⁻⁷; ²⁴¹Am – 1,8·10⁻⁶. При этом интегральная скорость и степень выщелачивания ²³⁹Pu составили около 6,7·10⁻⁶ г/(см²·сутки) и 0,04 % соответственно. При этом следует отметить, что нормативные требования к выщелачиванию альфа-излучающих нуклидов из цементного компаунда отсутствуют [14].

Механизм выщелачивания ²³⁹Pu в первые 7 суток соответствует вымыванию его с поверхности компаунда (рис. 4.5б, тангенс угла наклона –0,68), а далее за счет обеднения поверхностного слоя компаунда (рис. 4.5б, –0,26) в конце испытаний. Поведение ²⁴¹Am при выщелачивании компаунда в первые 7 суток аналогично ²³⁹Pu и определяется его вымыванием с поверхности компаунда (рис. 4.5б, –0,36), а при продолжении контакта образцов с водой – диффузией его из внутренних слоев компаунда (рис. 4.5б, 0,43), в объеме которого америций, вероятно, как и в случае лантана (см. раздел 3.1), находится в форме ортофосфата Am(III) – аналога минерала рабдофан.

Полученные данные о водоустойчивости образцов МКФ-СаО компаунда к выщелачиванию ионов аммония, магния и фосфора приведены на рис. 4.6а, а механизм их выщелачивания – на рис.4.6б. Так, дифференциальная скорость выщелачивания аммония из МКФ-СаО компаунда составляет 1,2·10⁻³ г/(см²·сутки) (рис. 4.6а), а степень выщелачивания не превышает 5,9 %. Это подтверждает данные о фазовом составе МКФ-СаО компаунда, содержащего кристаллическую фазу состава Mg(NH₄)_xK_{1-x}PO₄·6H₂O, полученную в результате замещения калия в фазе MgKPO₄·6H₂O аммонием и рентгенодифракционные характеристики которой соответствуют природному минералу струвит (Рис.4.1б). Выход аммония из компаунда в контактный водный раствор, очевидно, связан с растворением остаточного легкорастворимого нитрата аммония, в большом количестве (250 г/л, табл.2.2) находящегося в составе СаО.

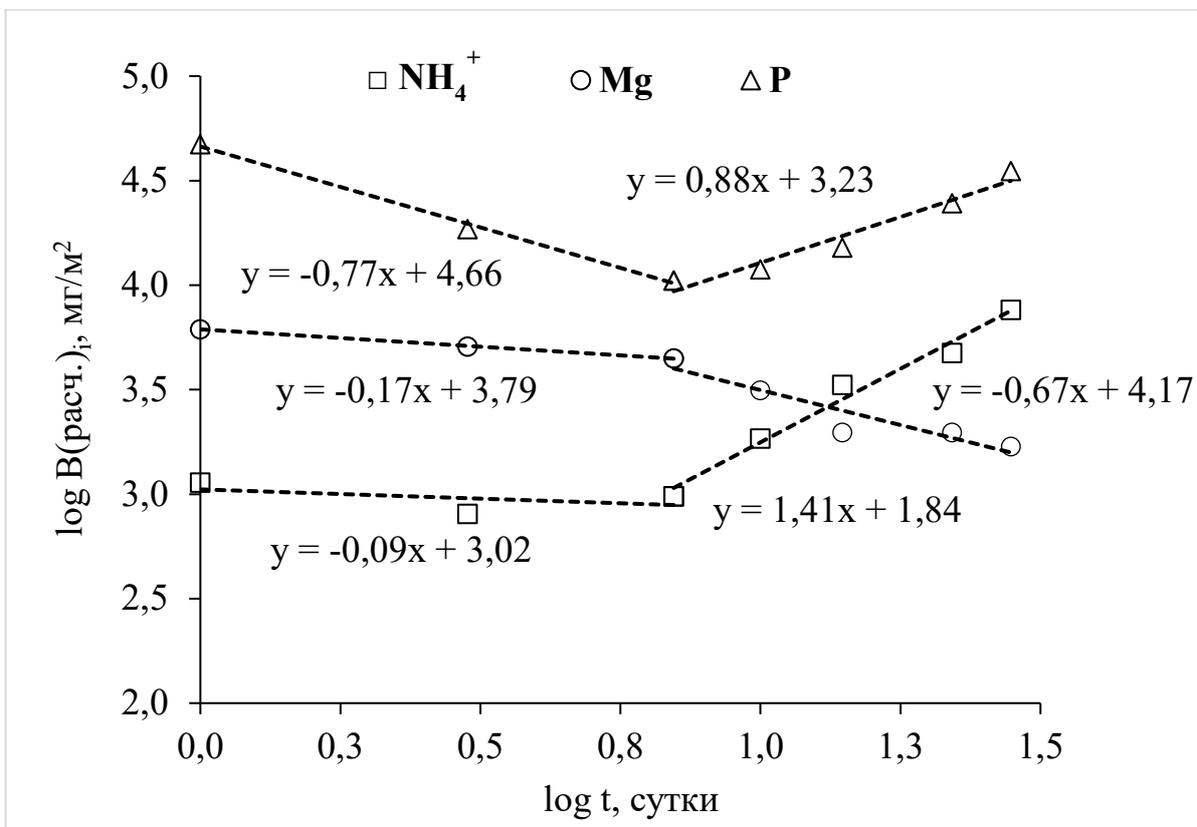
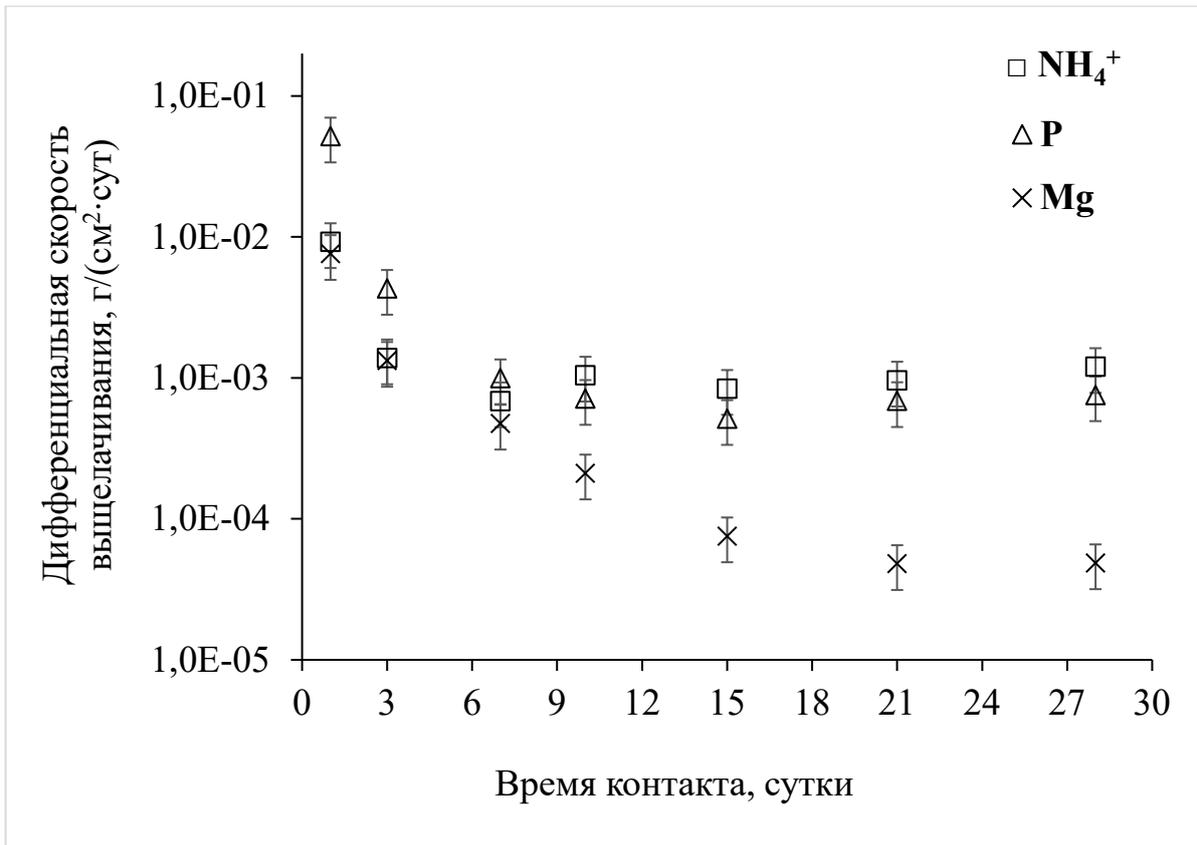


Рисунок 4.6 Дифференциальная скорость (а) и механизм (б) выщелачивания ионов аммония, магния и фосфора из образца МКФ-СаО

Механизм выщелачивания аммония, магния и фосфора из МКФ-СаО компаунда в первые дни аналогичен (рис. 4.6б) и определяется их вымыванием с поверхности компаунда (рис.4.6б, тангенсы углов наклона: -0,09, -0,17 и -0,77 соответственно). Затем выщелачивание магния определяется обеднением поверхностного слоя компаунда (рис.4.6б, -0,67), а иона аммония и фосфора – постепенным растворением поверхностного слоя (рис. 4.6б, 1,41 и 0,88 соответственно), содержащем, вероятно, частицы дигидрофосфата аммония, который может присутствовать в малом количестве в образце за счет замены калия на аммоний в исходном связующем компоненте $\text{KН}_2\text{PО}_4$.

4.4 Заключение к главе 4

При исследовании образцов компаунда, содержащих высокосолевого имитатор СаО, установлено следующее:

– При отверждении аммоний-содержащих СаО аммоний входит в структуру матрицы, образуя фосфатное соединение, в котором атомное отношение калия и аммония может достигать 0,26, что соответствует составу аналога природного минерала струвит $\text{MgK}_{0,21}(\text{NH}_4)_{0,79}\text{PО}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что указывает на вхождение аммония в структуру МКФ матрицы, в отличие от цементирования таких отходов.

– Механическая прочность образцов МКФ-СаО компаунда составляет $15,7 \pm 3,7$ МПа, что соответствует нормативным требованиям к цементному компаунду (не менее 4,9 МПа), в том числе после замораживания/оттаивания ($13,1 \pm 1,5$ МПа) и облучения до дозы 1 МГр ($9,0 \pm 0,6$ МПа).

– Дифференциальная скорость выщелачивания ^{239}Pu и ^{241}Am из МКФ-СаО компаунда составляет значения на уровне 10^{-6} - 10^{-7} г/(см²·сутки), а ионов аммония - $1,2 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сутки). Скорость выщелачивания актинидов приближается к нормативным требованиям для стеклоподобного компаунда. При этом отмечено, что нормативные требования к выщелачиванию альфа-излучающих нуклидов из цементных компаундов отсутствуют.

Таким образом, в работе продемонстрирована высокая устойчивость компаунда на основе МКФ матрицы, содержащего имитатор высокосолевых актинидсодержащих САО сложного состава.

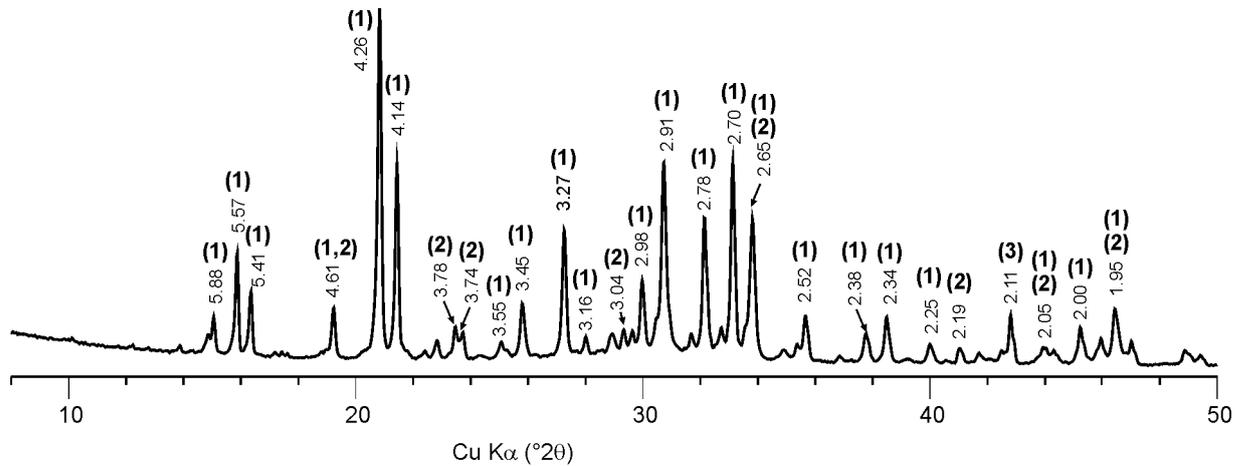
ГЛАВА 5 ОТВЕРЖДЕНИЕ ВАО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МКФ МАТРИЦЫ

На сегодняшний день задача эффективной иммобилизации ВАО после переработки ОЯТ реакторных установок ВВЭР-1000 при намеченном на ближайшие годы вводе в эксплуатацию Опытно-демонстрационного центра ФГУП «ГХК» остается крайне актуальной. В литературном обзоре (глава 1) было отмечено, что высокотемпературная технология остекловывания – в настоящее время единственная промышленная технология обращения с ВАО, имеющая известные недостатки и риски. При этом выполненные нами исследования были направлены на разработку научных основ новой технологии отверждения ВАО с использованием МКФ матрицы как альтернативы остекловывания. В настоящей главе представлены результаты исследования свойств компаунда, содержащего многокомпонентный имитатор ВАО (табл. 2.2, раздел 2.2), в сравнении с нормативными требованиями НП-019-15 к стеклоподобному компаунду.

5.1 Фазовый состав и структура компаунда с отвержденным имитатором ВАО

При исследовании фазового состава полученного образца МКФ-ВАО установлено, что основной кристаллической фазой компаунда, как и при отверждении других видов имитаторов РАО, является $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5.1). Ранее при отверждении концентрированных азотнокислых растворов компонентов РАО (разделы 3.1 и 4.1) было обнаружено, что калий частично замещается металлами имитатора РАО, что приводит к образованию смешанных гидратированных фосфатов с общим составом $(\text{Mg}, \text{K}, \text{Na}, \text{Nd} \dots)\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, что подтверждается наличием в образцах фазы нитрата калия – KNO_3 (нитер). В случае образца МКФ-ВАО отмечено (рис. 5.1), что отдельные кристаллические фазы, содержащие металлы имитатора ВАО, в компаунде не идентифицированы из-за их низкого содержания в полученном компаунде (см. табл. 2.2). В компаунде присутствует фаза MgO (периклаз, межплоскостное расстояние 2,11 Å), что связано

с избытком оксида в количестве около 10 масс.% относительно стехиометрии реакции (1) (см. раздел 2.2) [128].



1 – $MgKPO_4 \cdot 6 H_2O$ (*К-струвит*); 2 – KNO_3 (*нитер*); 3 – MgO (*периклаз*)

Рисунок 5.1 Рентгеновская дифракционная картина МКФ-ВАО компаунда [128]

По данным СЭМ с РСМА установлено, что компаунд сложен из двух основных фаз: подобный К-струвиту кристаллогидрат смешанного фосфата с основной формулой $Mg_x(K,Na)_yPO_4 \cdot (3-6)H_2O$, где $2x+y=3$, а также нитрат калия (фазы 3 и 4 соответственно, рис. 5.2). Вследствие многоэлементного состава раствора-имитатора ВАО была значительно осложнена количественная характеристика отдельных присутствующих в компаунде 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 на рис. 5.2), прежде всего соединения цезия с общей формулой $Mg_x(Cs,K)_yPO_4 \cdot nH_2O$, что также подтверждает предположение авторов работы [148] о механизме связывания цезия в МКФ матрице, и ортофосфаты цезия, стронция и неодима (как имитатора группы РЗЭ в ВАО) или их смеси.

Таким образом, суммируя установленное в главах 3-5, возможно предположить, что при отверждении ВАО с использованием МКФ матрицы будет происходить химическое связывание изотопов актинидов и продуктов деления, в том числе изотопов РЗЭ и цезия, в составе малорастворимых фосфатов, что будет

обеспечивать высокую устойчивость компаунда к выщелачиванию радионуклидов. Также отмечено, что уран, железо и хром в компаунде содержатся в отдельных включениях, распределенных равномерно по объему компаунда.

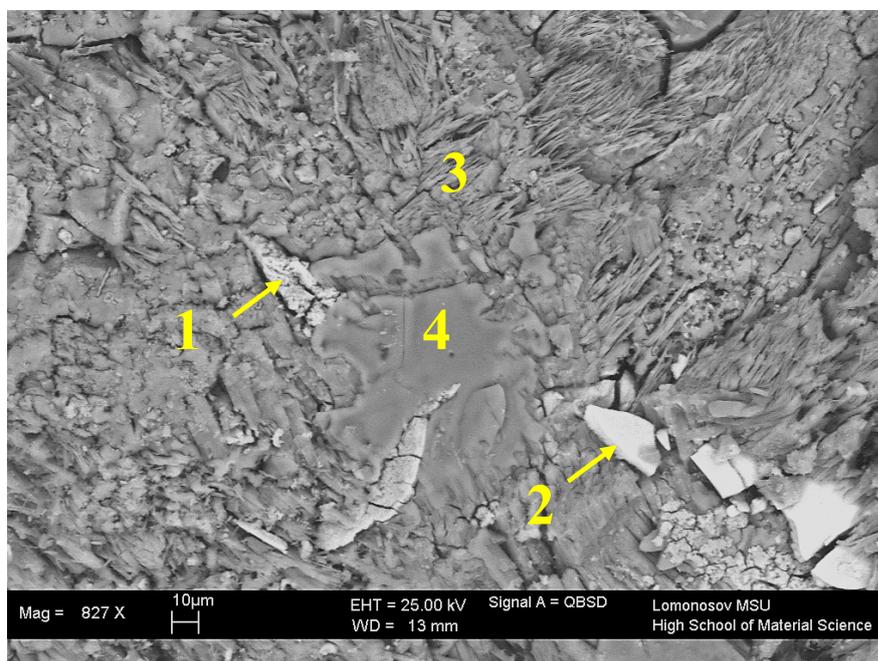


Рисунок 5.2 СЭМ-изображение МКФ-ВАО компаунда в обратно отраженных электронах [128]

5.2 Механическая прочность и термическая устойчивость компаунда

Термическую устойчивость компаунда с отвержденным имитатором актинидсодержащих ВАО характеризовали методами термогравиметрического (ТГ) анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также масс-спектрометрии образованной газовой фазы. Показано, что нагревание компаунда сопровождается потерей его массы (рис.5.3а, кривая ТГ), очевидно, за счет дегидратации, при этом максимум эндотермического эффекта которой соответствует около 115 °С, что отвечает данным, полученным для холостой МКФ матрицы [126] Определено, что количественное удаление воды из образцов достигается при 120 °С за сутки, а при 180 °С – за 6 часов. По данным на рис. 5.3б (спектр H₂O) удаление связанной воды происходило при нагревании с постоянной скоростью в диапазоне 100–360 °С, а затем, очевидно, при 450 °С начиналось разложение нитратов металлов (спектры NO и NO₂). При этом следует заметить,

что использование обезвоженного компаунда не будет приводить к образованию взрывоопасного радиолитического водорода при захоронении ВАО [126].

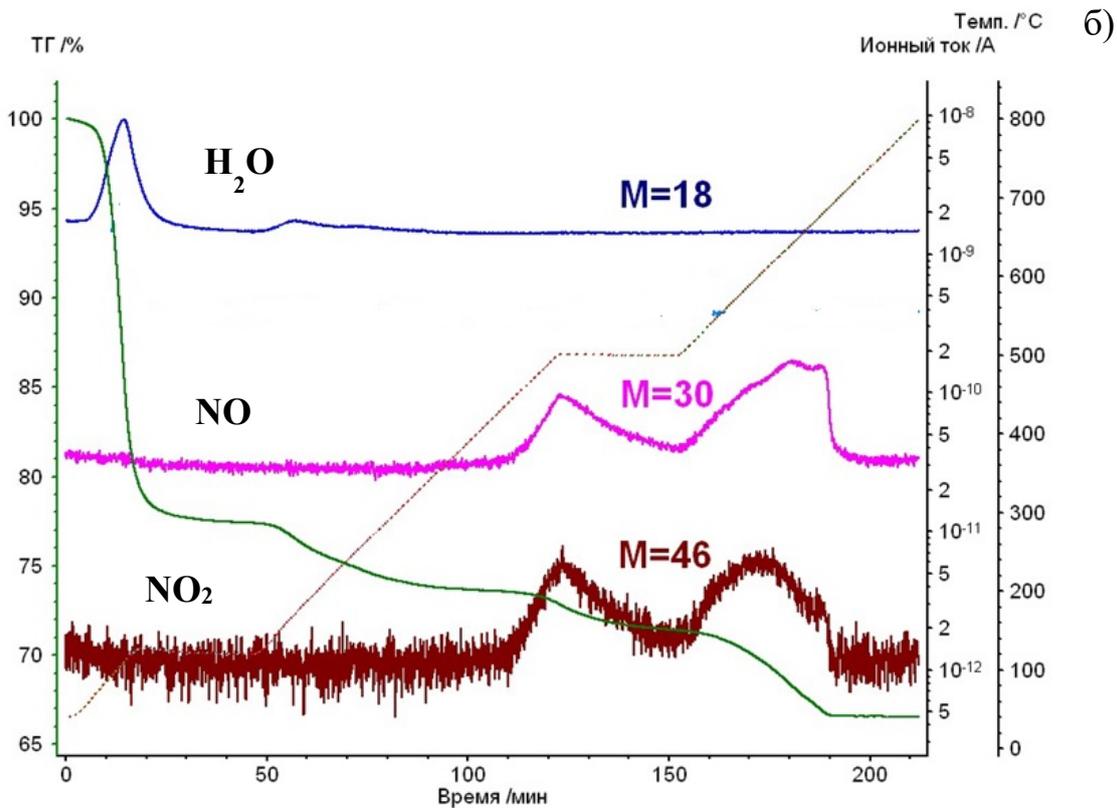
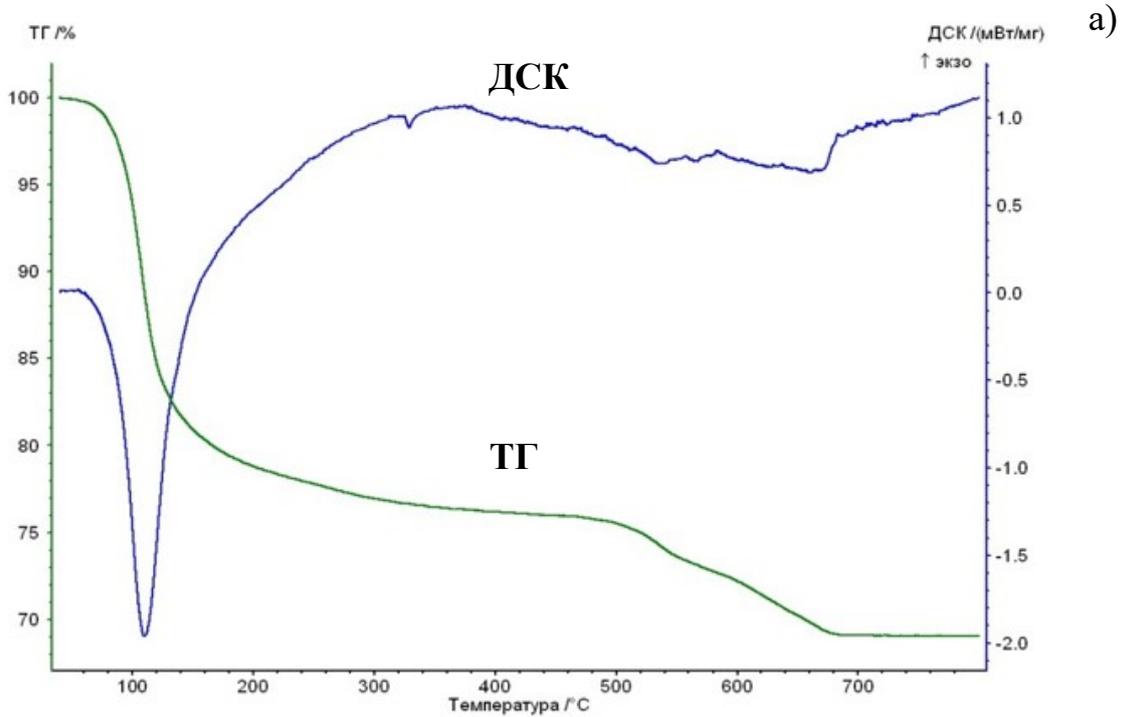


Рисунок 5.3 Термическая устойчивость МКФ-ВАО компаунда по данным ТГ/ДСК (а) и масс-спектрометрии образованной газовой фазы (б) [128]

Одним из требований к остеклованным ВАО является термическая устойчивость компаунда до температуры 450 °С [149], при которой неизбежно будет происходить его дегидратация. Предварительно было установлено, что образцы исходной МКФ матрицы не выдерживают такой температурной нагрузки, так как их прочность значительно снижается (ниже 5 МПа). С целью увеличить термическую устойчивость, 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.%) (табл. 5.1), что позволяет синтезировать образцы, прочность на сжатие (до 30–40 МПа) которых соответствует нормативным требованиям для отвержденных ВАО согласно НП-019-15 (не ниже 9 МПа). Дальнейшее увеличение наполнения компаунда модификаторами нецелесообразно из-за снижения загрузки отходов, а также сложности при 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 введенного в матрицу волластонита, обусловленным его игольчатой структурой [150]. Подобный эффект ранее был отмечен в работе [151] для цементного компаунда.

На примере волластонита показано, что его введение в состав компаунда приводит к повышению прочности на сжатие образцов до $41,6 \pm 1,4$ МПа (рис. 5.4). При этом только образцы, содержащие не менее 23 масс.% волластонита, обладали прочностью около 15–20 МПа даже после термического воздействия при 450 °С, что соответствует нормативным требованиям к стеклоподобному компаунду (не менее 9 МПа, табл.1.3).

Таблица 5.1 – Влияние минеральных модификаторов на механическую прочность МКФ матрицы и компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО

Образцы	Наполнение минеральными модификаторами МКФ компаунда, масс. %	Прочность на сжатие, МПа
МКФ матрица	-	10,7±0,3
МКФ-ВАО	-	11,8±0,7
МКФ-ВАО с волластонитом (CaSiO ₃)	3,0	13,1±1,5
	9,1	16,1±0,8
	16,7	18,9±0,8
	23,0	33,3±1,0
	28,6	41,6±1,4
МКФ-ВАО с цеолитом	3,0	18,7±1,7
	9,1	18,8±1,6
	16,7	22,7±2,0
	23,0	24,2±0,9

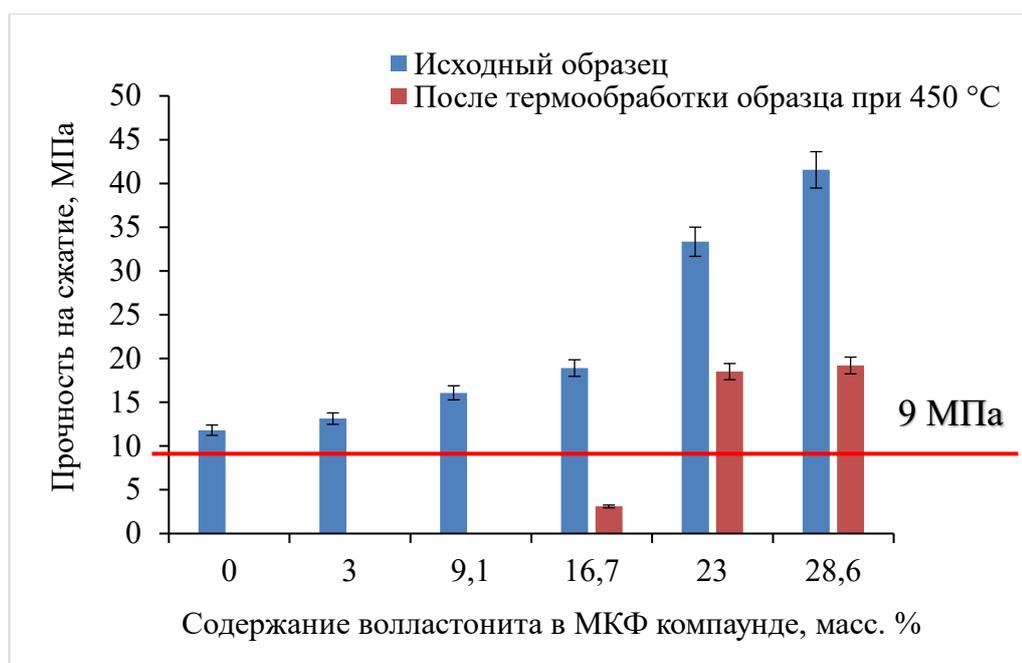


Рисунок 5.4 Влияние волластонита на механическую и термическую устойчивость МКФ-ВАО компаунда

Определены теплофизические характеристики компаунда МКФ-ВАО, содержащего 28,5 масс.% волластонита. Установлено, что коэффициент термического расширения исследуемого компаунда при нагревании в интервале 250–550 °С составляет $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, а при охлаждении в интервале 550–250 Темп./°С составляет $11,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ (рис. 5.5). Таким образом, среднее значение коэффициента термического расширения образца МКФ компаунда составляет $(11,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ [128], что отвечает требованиям НП-019-15 к стеклоподобному компаунду для отверждения ВАО [14]. Для сравнения: коэффициент термического расширения для алюмофосфатного стекла $(8-15) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ [14].

Данные об изменениях коэффициента теплопроводности образца в интервале температур 20–500 °С представлены на рис. 5.6. Установлено, что коэффициент теплопроводности компаунда составляет около 0,5 Вт/(м·К) [128], что, с одной стороны, ниже данной характеристики для алюмофосфатного стекла (изменения в пределах 0,7–1,6 Вт/(м·К) [14]). 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.

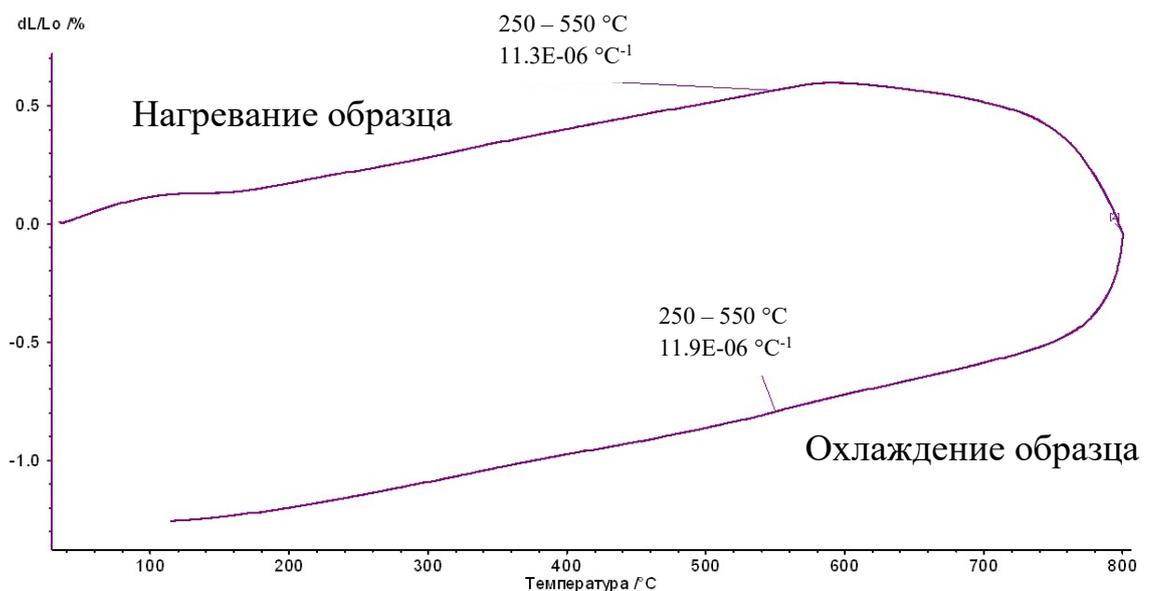


Рисунок 5.5 Кривая дилатометрии МКФ-ВАО компаунда, содержащего 28,5 масс.% волластонита

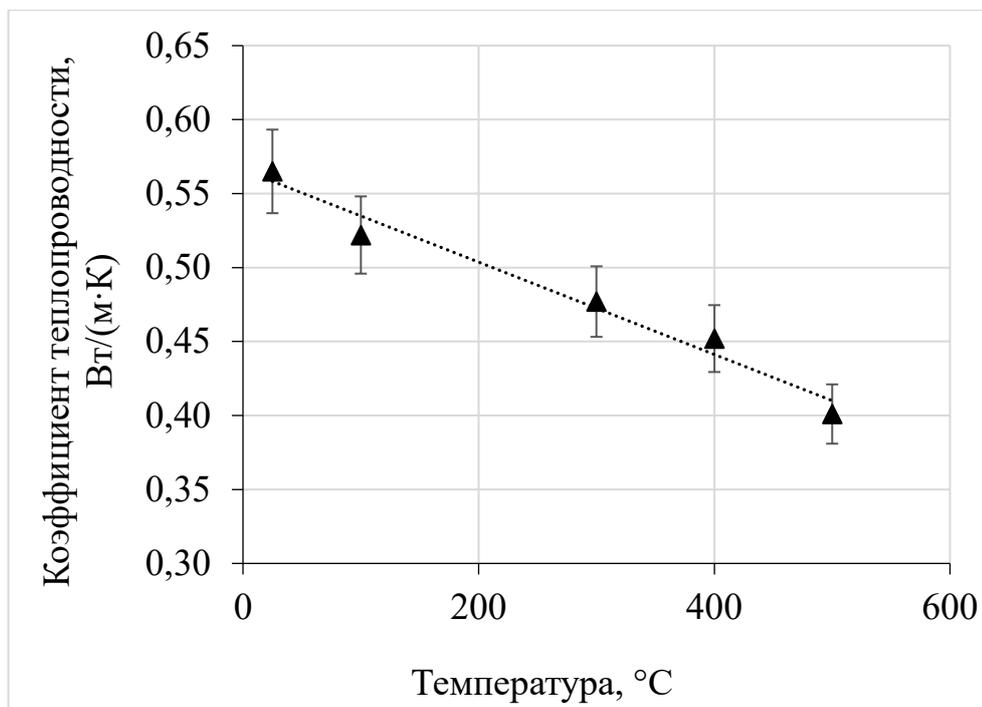


Рисунок 5.6 Зависимость коэффициента теплопроводности МКФ-ВАО компаунда, содержащего 28,5 масс.% волластонита, после его термообработки при 180 °С от температуры

5.3 Исследование однородности образцов компаунда и равномерности распределения актинидов в их объеме

Однородность приготовленных образцов МКФ-ВАО компаунда оценивали после его механического разделения на фрагменты, их растворения в растворе 6 моль/л азотной кислоты и определения содержания элементов в полученных растворах.

В результате установлено равномерное распределение макрокомпонентов компаунда К, Mg, P, Na (табл. 5.2), а также большинства других компонентов имитатора ВАО - Nd, Cs, Sr, U, Zr, Mo, Cr, Fe, Ni (табл. 5.3). Изменения концентрации компонентов в отдельных фрагментах образца (табл. 5.2) находятся в пределах $\pm 10\%$ от их среднего содержания в компаунде, что тем не менее соответствует нормативным требованиям НП-019-15 [14].

Таблица 5.2 – Равномерность состава МКФ-ВАО компаунда по макрокомпонентам

Элементы	Предел отклонения, %			
	K	Mg	P	Na
Содержание в компаунде, г/кг	124,5	87,0	98,6	21,5
1	-1,3	1,4	-0,3	-0,4
2	3,1	3,2	3,3	5,3
3	0,5	-1,1	1,3	-1,7
4	-1,0	-0,1	-0,8	0,0
5	-1,2	-0,6	-1,5	-0,4
6	3,6	0,0	2,0	2,2
7	-1,4	0,8	-0,9	-2,1
8	-1,0	-2,1	-0,8	-1,1
9	-1,8	-3,4	-2,8	-2,9
10	0,5	1,9	0,5	1,0

Таблица 5.3 – Равномерность состава МКФ-ВАО компаунда по элементам ВАО

Элементы	Предел отклонения, %								
	Nd	Cs	Sr	U	Zr	Mo	Cr	Fe	Ni
Содержание в компаунде, г/кг	8,3	2,7	1,1	0,8	2,2	0,3	0,6	0,3	0,1
1	0,2	-0,2	1,0	-0,5	5,0	-1,4	1,5	5,8	-1,1
2	-1,9	4,1	2,0	5,1	7,8	2,6	6,4	9,9	4,6
3	-0,3	-2,1	1,5	-2,8	-1,6	3,3	-0,5	-2,4	-1,4
4	0,4	0,2	1,7	1,2	-0,2	-3,3	-6,4	-7,7	1,4
5	-2,4	0,1	-3,7	1,2	-9,2	-5,6	-1,4	-2,7	-4,6
6	4,1	2,2	2,5	0,9	2,9	5,1	2,3	2,3	1,6
7	0,2	-0,2	-2,2	-0,7	-8,0	-5,7	-0,9	-1,8	0,8
8	2,1	-1,5	0,2	-2,9	-2,0	2,1	0,2	-0,7	-2,5
9	-2,5	-4,2	-3,3	-4,0	-2,9	-1,4	-2,3	-5,3	-0,5
10	0,1	1,5	0,2	2,5	9,3	4,3	1,0	2,7	1,7

5.4 Водоустойчивость компаунда с отвержденным имитатором ВАО

Кинетически кривые скорости выщелачивания урана и неодима из МКФ-ВАО компаунда за 28 суток контакта образцов с водой согласно ГОСТ Р 52126-2003 представлены на рис. 5.7а, а механизм их выщелачивания – на рис. 5.7б. Установлено, что дифференциальная скорость выщелачивания урана и неодима из МКФ-ВАО компаунда на 28 сутки составляет $4,4 \cdot 10^{-4}$ и $3,4 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сутки) соответственно (рис. 5.7а). При этом отмечено различие скорости выщелачивания неодима и лантана ($2,5 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки), раздел 3.2) из образцов МКФ-ВАО и МКФ-La соответственно. Вероятно, разница связана с тем, что при отверждении высокосолевого имитатора ВАО неодим в компаунде частично остался в виде нитрата, так как из-за присутствия большого количества нитратов различных металлов (солевой фон – 369,5 г/л, табл. 2.2) не произошло количественного образования малорастворимого фосфата неодима [140].

При оценке механизма выщелачивания урана из МКФ-ВАО компаунда показано, что в первые 10 суток теста его выход в выщелачивающий раствора происходит за счет растворения поверхностного слоя компаунда, вероятно, обогащенного по уранилнитрату, а в последующие 18 суток – за счет постепенного обеднения этого слоя (рис.5.7б, тангенс угла наклона 1,12 и 0,06 соответственно). Тогда как выщелачивание неодима из МКФ-ВАО компаунда определяется его диффузией из внутренних слоев компаунда (рис.5.7б, 0,54), содержащего, вероятно, равномерно распределенную фазу гидратированного нитрата неодима, несвязанного в малорастворимой фосфатной форме [140].

Результаты исследования водоустойчивости МКФ-ВАО компаунда по отношению к выщелачиванию ²³⁹Pu как основного критерия оценки качества компаунда для иммобилизации ВАО приведены на рис.5.8.

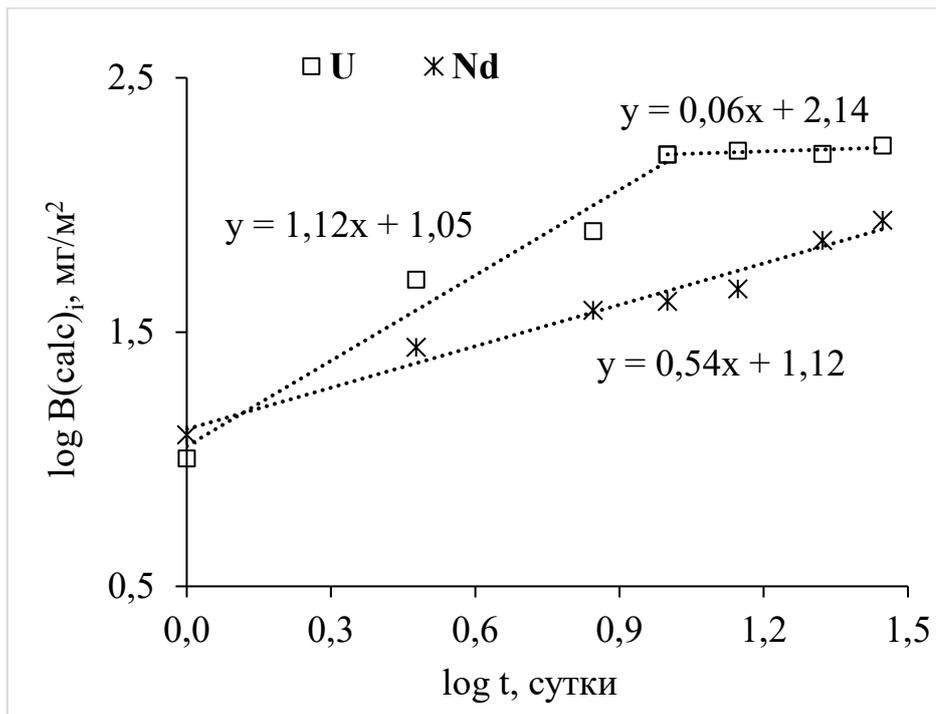
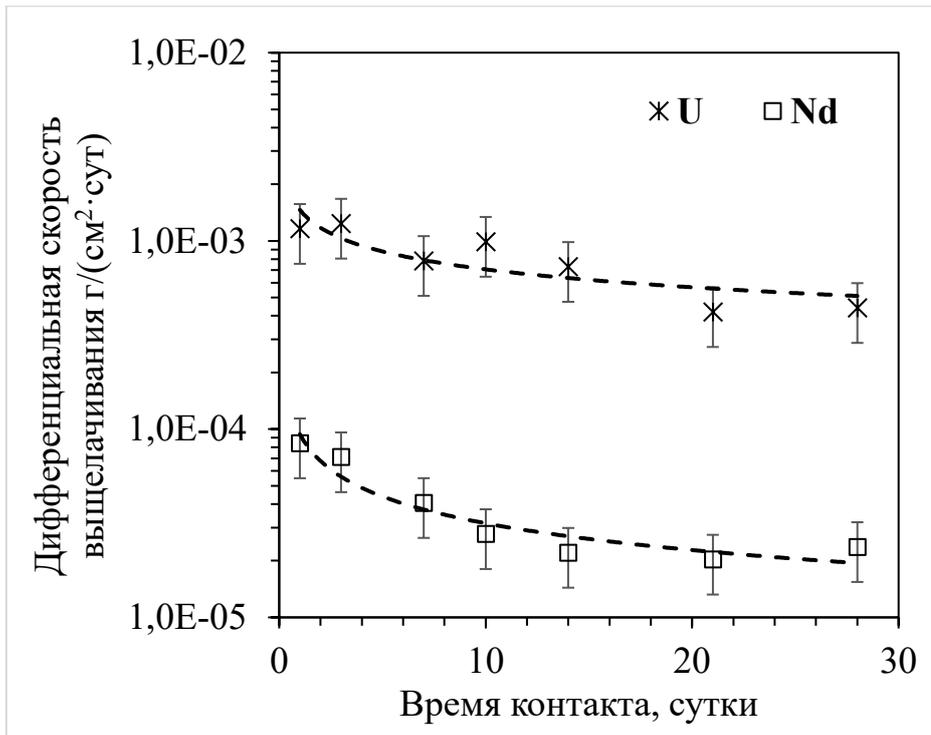


Рисунок 5.7 Дифференциальная скорость (а) и механизм (б) выщелачивания урана и неодима из образца МКФ-ВАО [140]

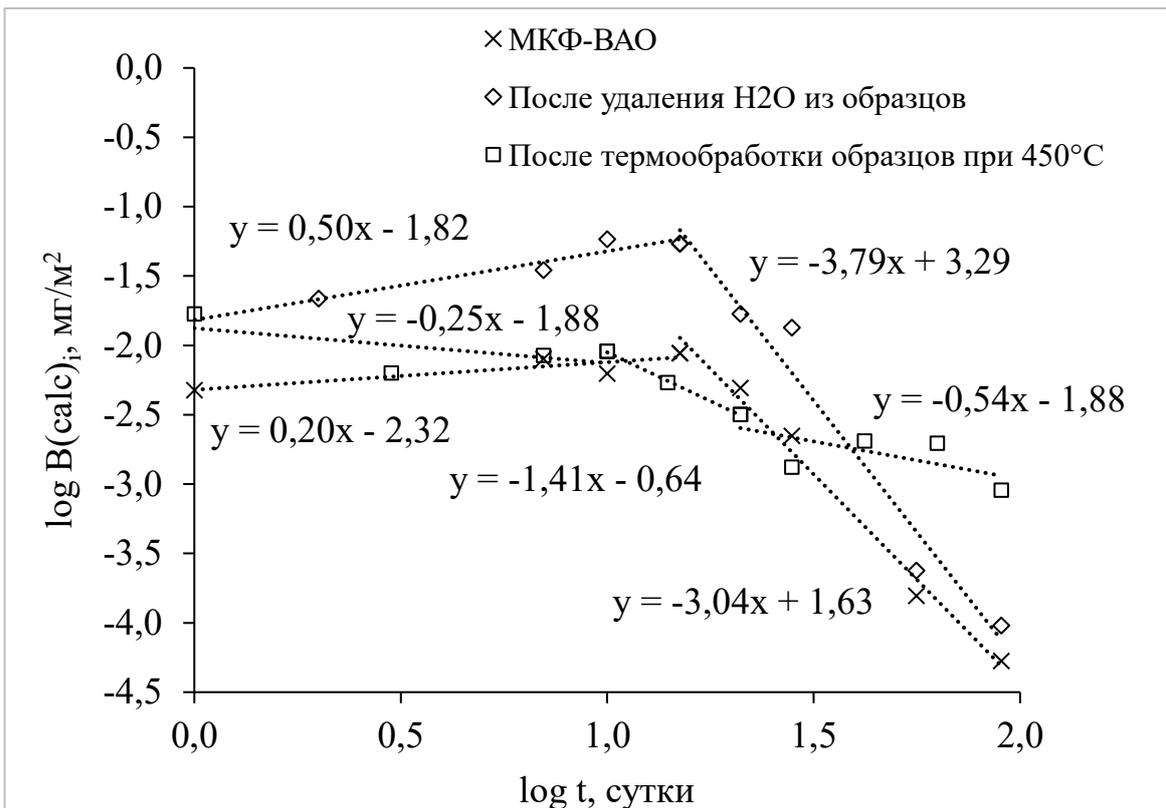
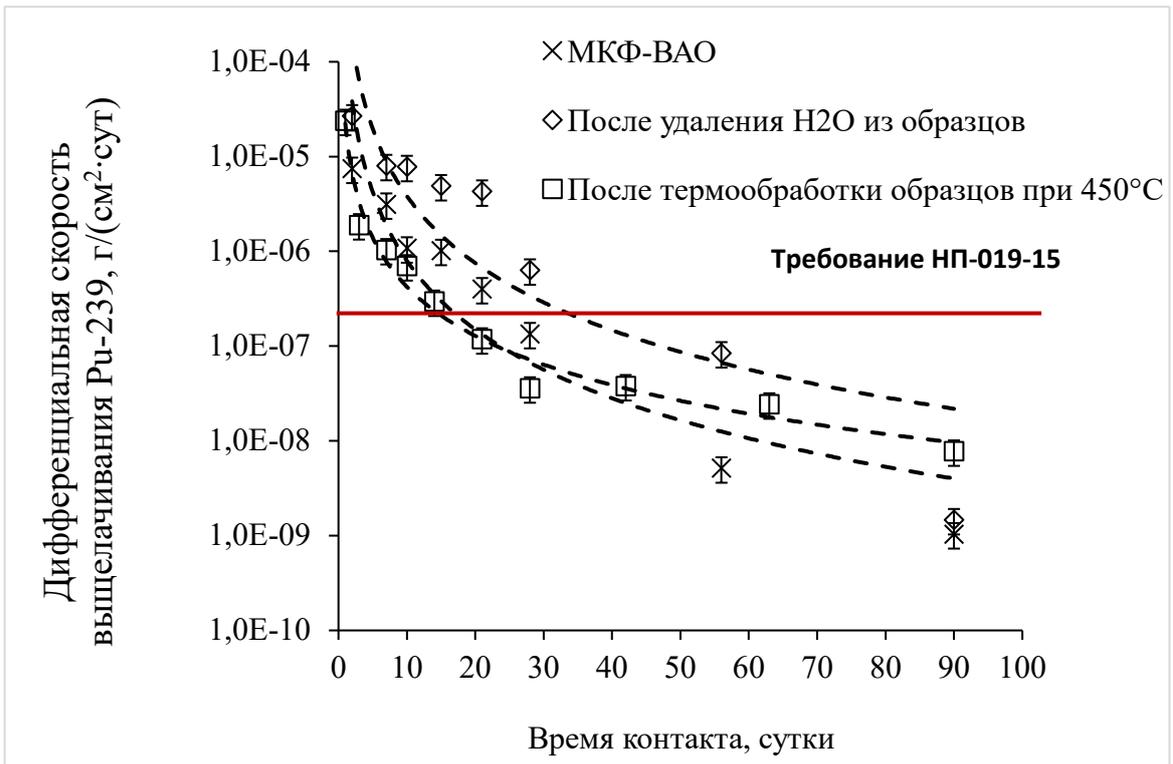


Рисунок 5.8 Дифференциальная скорость (а) и механизм (б) выщелачивания ²³⁹Pu из образцов МКФ-ВАО компаунда

Из данных на рис. 5.8 видно, что компаунд обладает требуемой согласно НП-019-15 [14] устойчивостью к выщелачиванию ^{239}Pu – скорость выщелачивания составляет значения $(1,0 \dots 7,8) \cdot 10^{-9}$ г/(см²·сутки), в том числе после удаления из них воды и термообработки при 450 °С (рис.5.8а), что соответствует максимально допустимому пределу 10^{-7} г/(см²·сутки) для остеклованных отходов [128,149]. Показано, что выщелачивание ^{239}Pu из образцов в начале испытаний происходит за счет вымывания с поверхности или диффузии из внутренних слоев компаунда (рис.5.8б, тангенс угла наклона <0,35 или 0,50 соответственно) с последующим обеднением поверхностного слоя компаунда в конце испытания (рис.5.8б, <0,35), как и в случае выщелачивания урана из компаунда.

Результаты определения водоустойчивости МКФ-ВАО компаунда по отношению к выщелачиванию структурообразующих компонентов, урана и неодима как имитатора актинидов при 90 °С согласно тесту РСТ [113] представлены на рис.5.9. Отмечено, что скорость выщелачивания магния, калия и фосфора из компаунда с учетом высокой удельной поверхности около 48,7 м²/г составляет $1,4 \cdot 10^{-11}$, $1,4 \cdot 10^{-7}$ и $4,3 \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сутки) соответственно. При этом рассчитанная скорость выщелачивания урана и неодима составляет около $1,2 \cdot 10^{-9}$ и $6,2 \cdot 10^{-12}$ г/(см²·сутки) соответственно, что например, существенно меньше литературных данных о скорости выщелачивания урана и РЗЭ из высокотемпературного компаунда на основе натрий-алюмо-железо-фосфатного стекла [41,43].

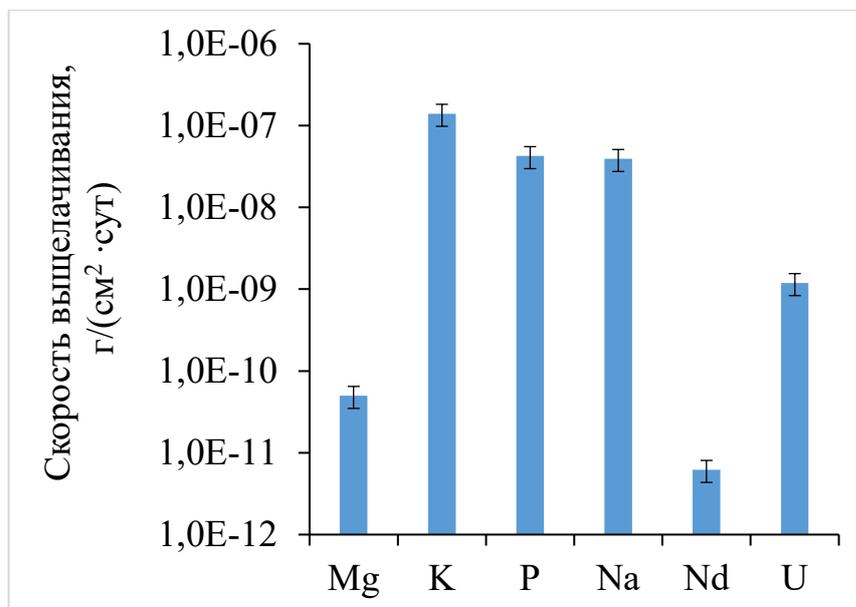


Рисунок 5.9 Водостойчивость МКФ-ВАО компаунда согласно тесту РСТ

5.5 Радиационная устойчивость компаунда

Для оценки радиационной устойчивости приготовленных образцов МКФ-ВАО компаунда проведено их облучение электронами на линейном ускорителе, величина поглощенной дозы составила 1 МГр. При этом установлена неизменность структуры образцов (рис. 5.10) и их водостойчивости (рис. 5.11) согласно международному тесту РСТ [131] при повышенной температуре, что указывает на радиационную устойчивость компаунда. Выщелачивание структурообразующих компонентов из размолотых образцов компаунда после его электронного облучения сохраняется на том же низком уровне, что и до облучения (рис.5.11). Скорость выщелачивания магния, калия и фосфора из МКФ-ВАО компаунда после его облучения составляет около $3,2 \cdot 10^{-11}$, $9,5 \cdot 10^{-8}$ и $2,9 \cdot 10^{-8}$ соответственно.

5.6 Заключение к главе 5

При исследовании образцов компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО установлено следующее:

– Основной кристаллической фазой компаунда является фаза МКФ матрицы состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, а компоненты ВАО связаны в смешанных гидратированных фосфатах с общей формулой $(Mg, K, Na, Nd \dots)PO_4 \cdot 6H_2O$.

– Введение в компаунд минеральных модификаторов – волластонита или цеолита – приводит к повышению его прочности на сжатие до $42,0 \pm 2,1$ МПа, что в свою очередь обеспечивает термическую устойчивость компаунда до 450 °С.

– Коэффициент термического расширения компаунда составляет $(11,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ $1/^\circ C$, а коэффициент теплопроводности составляет в среднем $0,5$ Вт/(м·К).

– Скорость выщелачивания ^{239}Pu из образцов компаунда, в том числе после удаления из них воды, на 90 сутки контакта с водой составляет значения порядка 10^{-9} г/(см²·сутки). 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, как и в случае выщелачивания урана.

– Определена водоустойчивость МКФ-ВАО компаунда согласно тесту РСТ при 90 °С. Отмечено, что скорость выщелачивания структурообразующих компонентов компаунда из образцов ниже $1,5 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сутки), а урана и неодима составляет $1,2 \cdot 10^{-9}$ и $6,3 \cdot 10^{-12}$ г/(см²·сутки) соответственно, что ниже скорости выщелачивания урана и РЗЭ из стеклоподобного компаунда.

– Неизменность структуры и водоустойчивости МКФ-ВАО компаунда после облучения ускоренными электронами до дозы 1 МГр подтверждает его радиационную устойчивость.

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 $MgO : H_2O : KН_2PO_4 = 1 : 2 : 3$, 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 $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$. 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 $K(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$ и рабдофана-(La) $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$. При отверждении аммонийсодержащих отходов аммоний также входит в структуру матрицы, образуя аналог минерала струвит $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. 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 $(-40 \dots +40) ^\circ C$ и радиационного облучения до дозы 1 МГр ($13,1 \pm 1,5$ и $9,0 \pm 0,6$ МПа соответственно). Термическая устойчивость компаунда до $450 ^\circ C$ 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 $\sim 115 ^\circ C$. Установлено, что коэффициент

теплопроводности компаунда составляет около $0,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, а коэффициент термического расширения – $(11,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$.

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} – $10^{-8} \text{ г/(см}^2\cdot\text{сутки)}$, 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 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ согласно стандарту РСТ, составляет не более $1,2 \cdot 10^{-9}$ и $6,2 \cdot 10^{-12} \text{ г/(см}^2\cdot\text{сутки)}$ 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 ЖРО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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 International*. – 2016. – Vol. 54. N 13. – P. 1136-1156.
2. Ewing R.C., Lutze W. High-level nuclear waste immobilization with ceramics. *Ceramics International*. – 1991. – Vol. 17. N 5. – P. 287-293.
3. Перевалов С.А. Инкорпорирование актиноидов в минералоподобные матрицы // *Российский химический журнал*. – 2005. – Т. XLIX. № 2. – P. 107-114.
4. 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. ISBN 9783110497342
5. 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.
6. Федеральный закон от 20 октября 1995 г. N 170-ФЗ «Об использовании атомной энергии (с изменениями на 26 июля 2019 года)». - URL: <http://docs.cntd.ru/document/9014484>
7. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 26 апреля 2010 г. N 40 «Об утверждении СП 2.6.1.2612-10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010) (с изменениями на 16 сентября 2013 года)». - URL: <http://docs.cntd.ru/document/902214068>
8. Дмитриев С.А. Обращение с радиоактивными отходами / С.А. Дмитриев, С.В. Стефановский – М: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. – 125 с.
9. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 183 с.
10. Логунов М.В., Дзекун Е.Г., Скобцов А.С., Курочкин А.И., Глаголенко Ю.В., Ровный С.И., Романовский В.Н., Есимантовский В.М. Разработка и опытно-промышленные испытания комплексной экстракционно-осадительной технологии

фракционирования жидких высокоактивных отходов на ФГУП «ПО «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности – 2008. – 4(52) – С.3–15.

11. Патент РФ №2709826. СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ С ФРАКЦИОНИРОВАНИЕМ РАДИОНУКЛИДОВ. Хаперская А.В., Меркулов И.А., Сеелев И.Н., Алексеенко В.Н., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Наумов А.А., Камаева Е.А., Петров Ю.Ю., Блажева И.В., Бюл. № 36, 2019.

12. Беляев А.М. Проблемы захоронения радиоактивных отходов. – СПбГУ, Санкт-Петербург, 2006.

13. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. МАГАТЭ, Вена, 2005. – 230 с. URL: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TCS-27_R_web.pdf

14. 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.

15. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения» (НП-093-14) (утв. Приказом Ростехнадзора РФ № 572 от 15.12.2014), Ядерная и радиационная безопасность. – 2015. – № 3 (77). – С.59-82.

16. Обручиков А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 188 с.

17. Козлов П.В., Горбунова О.А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО Маяк», 2011. – 144 с., 23 ил., 21 табл.

18. Dickson C.L., Glasser F.P. Cerium (III, IV) in cement Implications for actinide(III, IV) immobilization // Cement and Concrete Research. - 2000. – Vol. 30. N 5. – P.1619-1623.

19. Kearney S.A., McLuckie B., Webb K., Orr R., Vatter I.A., Yorkshire A.S., Corkhil C.L., Hayes M., Angus M.J., Provis J.L. Effects of plutonium dioxide

encapsulation on the physico-chemical development of Portland cement blended grouts // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – Vol. 530. – 151960.

20. Varlakov A.P., Kapustin V.V., Varlakova G.A., Zherebtsov A.A., Petrov V.G., Shirshin E.A., Kalmykov S.N. The Effect of Radiation Doses Typical for High-level Waste on the Properties of the Cement Matrix // *Radioactive Waste*. – 2018. – N1(2). – P.63-68.

21. Варлаков А.П., Жеребцов А.А., Петров В.Г., Капустин В.В., Варлакова Г.А., Власова И.Э., Харитонов И.Д., Калмыков С.Н. Оценка радиационных и температурных нагрузок на цементный компаунд, содержащий имитаторы радиоактивных отходов // *Радиоактивные отходы*. – 2020. – №1(10). – С.66-72.

22. Ожован М.И., Полуэктов П.П. Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов [Электронный ресурс] // *Российское атомное сообщество*. – URL: <http://www.atomic-energy.ru/technology/33037>. (Дата обращения 26.04.2021).

23. Данилов С.С. Алюмо-железо-фосфатная стекломатрица для иммобилизации радиоактивных отходов: структура, кристаллизационная, гидролитическая и радиационная устойчивость: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14/Данилов Сергей Сергеевич. – Москва, 2019. – 127 с.

24. Veal B.W., Mundy J.N., Lam D.J. Actinides in silicate glasses. *Handbook of the Physics and Chemistry of Actinides*, Eds. A.J. Freeman and G.H. Lander, 1987, p. 271-309.

25. Maslakov K.I., Stefanovsky S.V., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Marra J.C. X-Ray Photoelectron Study of Lanthanide Borosilicate Glass // *Glass Physics and Chemistry*. – 2009. – Vol. 35. – P.21-27.

26. Винокуров С.Е. Минералоподобные матрицы для иммобилизации актиноидов, выделенных из высокоактивных отходов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14 / Винокуров Сергей Евгеньевич. – Москва, 2004. – 131 с.

27. Михайленко Н.С. Иммобилизация актиноидов и лантаноидов в матрицы со структурой цирконолита: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.02/Михайленко Наталья Сергеевна. – Москва, 2004. – 145 с.

28. Ахмедзянов В.Р. Обращение с радиоактивными отходами / В.Р. Ахмедзянов, Т.Н. Нова, О.А. Максимова. – Москва: Энергия, 2008. - 282 с. - ISBN 978-5-98420-030-1. - URL: <https://ibooks.ru/bookshelf/337413/reading> (дата обращения: 16.10.2020). - Текст: электронный.

29. Химическая технология стекла и ситаллов. Под ред. Павлушкина Н.М. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

30. Meaker T.F., Peeler D.K., Marra J.C., Pareizs J.M., Ramsey W.G. Actinide solubility in lanthanide borosilicate glass for possible immobilization and disposition // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1997. – Vol.465. – P.1281-1286.

31. Фосфатные стекла для радиоактивных отходов. Под ред. А.А. Вашмана и А.С. Полякова. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. – 172 с.

32. Bates J.K., Ellison A.J.G., Emery J.W., Hoh J.C. Glass as a waste form for the Immobilization of plutonium // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1996. – Vol.412. – P.57-64.

33. Chamberlain D.B., Hanchar J.M., Emery J.W., Hoh J.C., Wolf S.F., Finch R.J., Bates J.K., Ellison A.J.G., Dingwell D.B. Development and testing of a glass waste form for the immobilization of plutonium // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1997. – Vol.465. – P.1229-1236.

34. Bibler N.E., Ramsey W.G., Meaker T.F., Pareizs J.M. Durabilities and microstructures of radioactive glasses for immobilization of excess actinides at the Savannah River Site // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1996. – Vol.412. – P.65-72.

35. Mesko M.G., Meaker T.F., Ramsey W.G., Marra J.C., Peeler D.K. Optimization of lanthanide borosilicate frit compositions for the immobilization of actinides using a Plackett-Burman/simplex algorithm design // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1997. – Vol. 465. – P.105-110.

36. Rudisill T.S., Pareizs J.M., Ramsey W.G. Americium/curium extraction from a lanthanide borosilicate glass // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1997, v.465, p.111-116.

37. Карелин А.И., Шпунт Л.Б. Упаковка высокоактивных отходов (ВАО) с использованием кварцевого стекла для длительного хранения с последующим

захоронением // Радиевый институт имени В. Г. Хлопина: к 75-летию со дня основания. – 1997. – С. 291-293.

38. Глаголенко Ю.В., Дрожко Е.Г., Ровный С.И. Основные направления деятельности ФГУП «ПО «Маяк» по решению экологических проблем, связанных с прошлой и текущей деятельностью ФГУП «ПО «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности. – 2006. – № 1. – С. 23–34

39. Стефановский С.В., Стефановская О.И., Винокуров С.Е., Данилов С.С., Мясоедов Б.Ф. Фазовый состав, структура и гидrolитическая устойчивость стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5$ при замещении Al_2O_3 на Fe_2O_3 // Радиохимия. – 2015. – Т. 57. – № 4. – С. 295-301.

40. Стефановский С.В., Пресняков И.А., Соболев А.В., Кадыко М.И., Стефановская О.И. Влияние облучения ускоренными электронами на состояние окисления железа и структуру натрий-алюмо-железо-фосфатных стекол // Физика и химия обработки материалов. – 2016. – №6. – С 25-41.

41. Данилов С.С., Винокуров С.Е., Стефановский С.В., Мясоедов Б.Ф. Гидролитическая устойчивость урансодержащих натрийалюмо(железо)фосфатных стекол // Радиохимия. – 2017. – Т. 59, №. 3. – С.226-229.

42. Maslakov K. I., Teterin Yu. A., Stefanovsky S.V., Kalmykov S.N., Teterin A.Yu., Ivanov K.E. XPS study of uranium-containing sodium-aluminum-iron-phosphate glasses // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 712. – P.36-43.

43. Danilov S.S., Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F., Teterin Y.A. Aluminum(Iron)Phosphate Glasses Containing Rare Earth and Transuranium Elements: Phase Composition, Oxidation State of Np and Pu, and Hydrolytic Durability // Radiochemistry. – 2018. – Vol. 60. N. 4. – P.434-439.

44. Макаров Е.П. Обращение с РАО от переработки ОЯТ на ФГУП «ПО «Маяк» // Мат. конф. «Атом-Эко – 2013». 31 октября 2013, г. Москва.

45. Отчет по экологической безопасности ФГУП «ПО «Маяк» за 2019 год / Госкорпорация «Росатом»; ФГУП «ПО «Маяк». – Озерск; Полиграфический

участок ФГУП «ПО «Маяк», 2020. – 68 с. URL: https://www.pomayak.ru/local/ОТЧЕТ_2019.pdf

46. Shaydullin S.M., Belanova E.A., Kozlov P.V., Remizov M.B., Dvoryanchikova E.M. Investigation of Borosilicate Glasses with Simulated HLW Components and Determination of Their Chemical Durability // *Chimica Techno Acta*. – 2021. – Vol. 8(1). – № 20218105.

47. Дмитриев М.С. Высокочастотные и СВЧ-методы переработки жидких радиоактивных отходов: дис. ... канд. тех. наук: 01.04.13/Дмитриев Максим Сергеевич. – Москва, 2006. – 143 с.

48. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Белова К.Ю., Родионова А.А., Мясоедов Б.Ф. Фазовый состав, структура и гидrolитическая устойчивость магнийкалийфосфатного компаунда, содержащего уран // *Радиохимия*. – 2018. – Т. 60. N 6. – С.547-550.

49. Меркушкин А.О. Получение химически устойчивых матриц для иммобилизации актиноидной фракции ВАО: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.02/Меркушкин Алексей Олегович. – Москва, 2003. – 198 с.

50. Vinokurov S.E., Kulyako Y.M., Perevalov S.A., Myasoedov B.F. Immobilization of actinides in pyrochlore-type matrices produced by self-propagating high-temperature synthesis // *Comptes Rendus Chimie*. – 2007. – 10(10-11). – P.1128-1130.

51. Юдинцев С.В., Никонов Б.С., Коновалов Э.Е., Куприн А.В., Глаговский Э.М., Стефановский С.В. Исследование матриц для иммобилизации фракционированных ВАО, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Физика и химия обработки материалов*. – 2007. – №2. – С.86-94.

52. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Коновалов Э.Е., Никольский М.С., Мишевец Т.О., Никонов Б.С., Омеляненко Б.И. Керметные матрицы для изоляции отходов с долгоживущими радионуклидами, изготовленные

самораспространяющимся высокотемпературным синтезом // Радиохимия. – 2012. 54(5). – С.472-475.

53 Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials. – 2019. – 12. – 2638.

54 E.A. Potanina, A.I. Orlova, D.A. Mikhailov, A.V. Nokhrin, V.N. Chuvil'deev, M.S. Boldin, N.V. Sakharov, E.A. Lantcev, M.G. Tokarev, A.A. Murashov, Spark Plasma Sintering of fine-grained SrWO₄ and NaNd(WO₄)₂ tungstates ceramics with the scheelite structure for nuclear waste immobilization // Journal of Alloys and Compounds. – Vol. 774. – 2019. – P. 182-190.

55. Орлова А.И., Маланина Н.В., Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Нохрин А.В. Фосфаты празеодима и неодима Ca₉Ln(PO₄)₇ со структурой минерала витлокита. Получение керамики с высокой относительной плотностью // Радиохимия. – 2014. – Т. 56. № 4. – С.322–325.

56. Potanina E., Golovkina L., Orlova A., Nokhrin A., Boldin M., Sakharov N. Lanthanide (Nd, Gd) compounds with garnet and monazite structures. Powders synthesis by “wet” chemistry to sintering ceramics by Spark Plasma Sintering // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Vol. 473. – P.93-98.

57 Roy D. New strong cement materials: chemically bonded ceramics // Science, New Series. – 1987. – Vol. 235. N. 4789. – P.651-658.

58. Шарыгин Л.М. Фосфатные цементы в атомной энергетике. – Екатеринбург: УрО РАН, 2015. – 110 с.

59. Wagh A.S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics. Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. Elsevier, 2004.

60. Wagh A.S., Sayenko S.Yu., Dovbnya A.N. et al. Durability and shielding performance of borated Ceramicrete coatings in beta and gamma radiation fields // J. of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 462. – P. 165-172.

61. Singh D., Mandalika V.R., Parulekar S.J., Wagh A.S. Magnesium potassium phosphate ceramic for ⁹⁹Tc immobilization // J. of Nuclear Materials. –2006. – 348(3). – P.272-282.

62. Wagh A.S., Strain R., Jeong S.Y., Reed D., Krause T., Singh D. Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics // *J. of Nuclear Materials*. – 1999. – 265(3). – P. 295-307.

63. Du Y.-J., Wei M.-L., Reddy K.R. et al. New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: Leaching, strength and microstructure characterization // *J. of Environmental Management*. – 2014. – 146. – P.179-188.

64. Zhenyu L., Yang H., Tao Ya. et al. Immobilization of solidified ceramic forms with magnesium phosphate cement // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. N 10. – P.13164-13170.

65. Paffenbarger G.C., Sweeney S.J., Isaacs A.A preliminary report on zinc phosphate cements // *J. Am. Dent. Assoc.* – 1933. – Vol. 20. – P.19601982.

66. Wilson A.D. Zinc oxide dental cements. In *Scientific Aspects of Dental Materials*; von Fraunhofer, J.A., Eds.; Butterworths, Boston, 1975; Chapter 5.

67. Lanieste Pr., Coumes C.C.D., Saout Gw.L., Mesbah A. Understanding the setting and hardening process of wollastonite-based brushite cement. Part 1: Influence of the Ca/P ratio and H₃PO₄ concentration of the mixing solution // *Cement and Concrete Research*. – 2020. – Vol. 134. – 106094.

68. Ларионов Д.С., Кузнецов А.В. Аспекты получения α -Ca₃(PO₄)₂ для создания биоматериалов на его основе // «Ломоносов 2007». [Электронный ресурс]. URL: http://conf.msu.ru/archive/Lomonosov_2007/21/Larionov_D.pdf.

69. Кузнецов А.В., Ларионов Д.С., Путляев В.И. Химически связанные биоматериалы на основе α -Ca₃(PO₄)₂/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ // «Ломоносов 2007». [Эл. ресурс]. URL: http://conf.msu.ru/archive/Lomonosov_2007/21/Kuznetsov_Alex.pdf.

70. Филиппов Я.Ю. Реакционно – связанные композиты на основе фосфатов кальция для регенерации костных тканей: автореферат дис. ... канд. хим. наук. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 2013.

71. Филиппов Я.Ю., Ларионов Д.С., Путляев В.И. и др. Реакционно-связанные резорбируемые фосфатные биоматериалы: получение и испытания *in vitro* // *Стекло и керамика, Биоматериалы*. – 2013. – 8. – С.35-40.
72. Alshaaer M., Cuypers H., Rahier H., Wastiels J. Production of monetite-based inorganic phosphate cement (M-IPC) using hydrothermal post curing (HTPC) // *Cem. Concr. Res.* – 2011. – Vol. 41. – P.30-37.
73. Colorado H.A., Hiel C., Hahn T., Yang J.M. Wollastonite based chemically bonded phosphate ceramics composites // J. Cuppoletti (Ed.), *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, InTech, Croatia. 2011. P.265-282.
74. Floreza R., Loaiza A., Giraldo C.H.C., Colorado H.A. Calcium silicate phosphate cement with samarium oxide additions for neutron shielding applications in nuclear industry // *Progress in Nuclear Energy*. – 2021. – Vol. 133. – 103650.
75. Colorado H.A., Pleitt J., Hiel C., Yang J.M., Hahn H.T., Castano C.H. Wollastonite based-Chemically Bonded Phosphate Ceramics with lead oxide contents under gamma irradiation // *Journal of Nuclear Materials*. – 2012. – Vol. 425. – P.197-204.
76. Cau Dit Coumes C., Laniesse P., Mesbah A., Le Saout G., Gaveau P. et al. Investigation of the hydration process of a wollastonite-based brushite cement. ICCS 2019 - 15th International Congress on the Chemistry of Cement, Sep 2019, Prague, Czech Republic. cea-02394055
77. Laniesse P., Cau Dit Coumes C., Barre Y., Mesbah A., Le Saout G., Gaveau P., Silly G. Wollastonite-based brushite cement – Hydration process and strontium retention // *Proc. NUWCEM 2018 (International Symposium on Cement-Based Materials for Nuclear Wastes)*, Avignon, France (2018) October 24-26.
78. Laniesse P. Wollastonite-based brushite cement - Reactivity, properties and application for the treatment and conditioning of strontium contaminated effluent. Feb 2019. Available from INIS: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:51095951 (Дата обращения 23.04.2021).

79. Wagh A.S., Grover S., Jeong S.Y. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: II, Warm-Temperature Process for Alumina Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86. N 11. – P.1845-1849.

80. Сухонос В.Я., Николаев А.Н., Николаев С.А. и др. Магний-фосфатные фиксаторы для отработавшего ядерного топлива // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV, №3. – С. 89-93.

81. Патент РФ № 2137229. Способ иммобилизации зольных остатков от сжигания радиоактивных и токсичных отходов. Алой А.С. и др.; Приоритет 20.11.97.

82. Aloy A.S., Kolycheva T.I., Knecht D.A., Macheret Y. Radiolytic gas generation in chemically-bonded iron phosphate ceramic forms used for immobilization of plutonium ash residues // Mat. Res. Symp. Proc. – 1999. – Vol.556. – P.1207-1214.

83. Choi J., Um W., Choung S. Development of iron phosphate ceramic waste form to immobilize radioactive waste solution // J. of Nuclear Materials. – 2014. – Vol.452. – P.16-23.

84. Aloy A.S. et al. Iron-Phosphate Ceramics for Solidification of Mixed Low-Level Waste. – US patent №6,075,176. Jun. 13, 2000.

85. Aloy A.S., Koltsova T.I., Kovarskaya E.N., Silin M.Yu. Kinetics of mixed low-level waste incapsulation using iron phosphate chemically bonded cement // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2006. – 932. – P. 713-719.

86. Popovics S., Rajendran N., Penko M. Rapid hardening cements for repair of concrete // ACI Mater. J. – 1987. – V.84. – P.64-73.

87. Wagh A.S., Jeong S.Y. Chemically bonded phosphate ceramics for stabilization and solidification of mixed waste. In *Handbook of Mixed Waste Management Technology*; CRC Press, Boca Raton, FL, 2000; Chapter 6.3.

88. Arun S. Wagh, S.Y. Jeong, Dirk Lohan, Anne Elizabeth, US Patent 6,518,212 B1, Chemically bonded phosphor-silicate ceramics, February 11, 2003.

89. Wagh A.S., Jeong S.Y., Singh D. High-strength phosphate ceramic (cement) using industrial by product ash and slag // Proc. of Int. Conf. on High-Strength Concrete, Kona, HI, July 1997.

90. Zheng D.D., Ji T., Wang C.Q., Sun C.J., Lin X.J., Hossain K.M.A. Effect of the combination of fly ash and silica fume on water resistance of magnesium-potassium phosphate cement // Constr. Build. Mater. – 2016. – Vol. 106. – P.415–421.

91. Li Y., Shi T.F., Li J.Q. Effects of fly ash and quartz sand on water-resistance and salt-resistance of magnesium phosphate cement // Constr. Build. Mater. – 2016. – Vol. 105. – P.384–390.

92. Chong L.L., Shi C.J., Yang J.M., Jia H.F. Effects of limestone powder on the water stability of magnesium phosphate cement-based materials // Constr. Build. Mater. – 2017. – Vol. 148. – P.590–598.

93. Influencing Factors of Setting Time about Magnesium Phosphate Cement / J. Wen, X. Tang, G. Huang, Y. Zhu // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol. 727. – P. 1035-1040.

94. Патент US 5830815 Method of waste stabilization via chemically bonded phosphate ceramics. Wagh A.S., Singh D., Jeong S.-Y. Оpubл. 03.11.1998.

95. Патент РФ № 2572080 Способ кондиционирования донных отложений содержащих радионуклиды. Изместьев А.М., Мевиус В.В., Кузов В.А., Захарова Е.В., Котляревский С.Г., Ермолаев В.М., Бюл. №36, 2015.

96. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М. и др. Магний-калий-фосфатные матрицы для иммобилизации жидких высокоактивных отходов // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. № 1. – С.56-62.

97. Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. et al. Application of Ceramicrete matrices for low-temperature solidification of liquid actinides-containing wastes // «Recent Advances in Actinide Sciences». Eds. R. Alvarez, N.D. Bryan and I. May. Cambridge, RSC Publishing. – 2006. – P.427-429.

98. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Иммобилизация радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатных матрицах // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV. № 3. – С.81-88.

99. Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyunchev O.M. et al. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices // J. Nuclear Materials. – 2009. – Vol. 385. N 1. – P.189-192.

100. Патент РФ № 2381580. Способ стабилизации жидких высокосолевых отходов. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф., Самсонов М.Д.; ГЕОХИ РАН. Приоритет 13.10.2008. Бюл. №4, 2010.

101. Патент РФ № 2605607. Способ переработки радиоактивных донных отложений. Измestьев А.М., Мевиус В.В., Кузов В.А., Котляревский С.Г., Захарова Е.В., Ермолаев В.М., Павлюк А.О., Горбунова О.А., Бюл. № 36, 2016.

102. Патент РФ № 154091 Установка для кондиционирования донных отложений, содержащих радионуклиды Измestьев А.М., Агапов Н.А., Мевиус В.В., Михенин Г.Н., Кузов В.А., Захарова Е.В., Ермолаев В.М. Бюл. № 22, 2015.

103. Патент РФ № 2627690 Способ кондиционирования воды, содержащей тритий. Казаковский Н.Т., Леваков С.Е., Королев В.А., Голубева В.Н., Стеньгач А.В. Бюл. № 22, 2017.

104. Патент РФ № 2633817 Способ синтеза минералоподобных матриц для изоляции радиоактивных веществ. Сачков В.И., Буйновский А.С., Молоков П.Б., Нефедов Р.А., Степанова О.Б., Обходская Е.В., Русаков И.Ю. Бюл. №29, 2017.

105. Слюнчев О.М., Бобров П.А., Козлов П.В., Ремизова В.А. Иммуобилизация гидратно-шламовой пульпы в фосфатную матрицу // Вопросы радиационной безопасности. – 2018. – №3 (91). – С.3-12.

106. Слюнчев О.М., Ремизова В.А., Бобров П.А. Результаты цементирования пульпы диоксида марганца, содержащей альфа-излучающие радионуклиды // Вопросы радиационной безопасности. – 2019. – №4 (96). – С.30-38.

107. Sayenko S.Y., Shkuropatenko V.A., Kholomeev G.O. et al. Hot isostatic pressing of potassium-magnesium-phosphate materials for cesium immobilization // *Function materials*. – 2018. – Vol. 25. N 2. – P.258-266.

108. Sayenko S.Y., Wagh A.S., Shkuropatenko V.A. et al. Cesium Immobilization into Potassium Magnesium Phosphate Matrix // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2017. – Vol. 110. N 4. – P.65-73.

109. Tao Y., Zhenyu L., Chunrong R., Yuanyuan W., Zhichao H., Xin H., Jie W., Mengliang L., Qiubai D., Khan Kh., Zhongyuan L., Shuzhen L. Study on solidification properties of chemically bonded phosphate ceramics for cesium radionuclides // *Ceramics International*. – 2020. – 46. – P.14964–14971.

110. Leng D., Li X., Lv Y., Tan H., Li N., Liu Z., Jiang W., Jiang D. Cesium immobilization by K-struvite crystal in aqueous solution: Ab initio calculations and experiments // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – Vol. 387. – P.1-12.

111. Yang J.H., Shin J.M., Lee C.H., Heo C.M., Jeon M.K., Kang K.H. Stabilization of Cs/Re trapping filters using magnesium phosphate ceramics // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2013. – Vol. 295. N 1. – P.211-219.

112. Dikiy N.P., Dovbnya A.N., Lyashko Yu.V. et al. Sorption Properties of Magnesium-Potassium Phosphate Matrix // *Problems of atomic science and technology. Nuclear Physics Investigations (64)*. - 2015. - Vol. 97. N 3. - P.79-82.

113. 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).

114. Tao Y., Zhenyu L., Yuanyuan W., Xin H., Jie W., Zhongyuan L., Shuzhen L., Feng L., Xiaoling F., Haibin Z. Hydration process and microstructure of magnesium potassium phosphate cement with nitrate solution // *Science of the Total Environment*. – 2020. – Vol. 703. – P.1-12.

115. Zhenyu L., Hongtao W., Yang H. et al. Rapid solidification of Highly Loaded High-Level Liquid Wastes with magnesium phosphate cement // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. N 4. – P.5050-5057.

116. Li Y., Shi T., Chen B., Li Y. Performance of magnesium phosphate cement at elevated temperatures // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 91. – P.126–132.

117. Fu M., Yang H., Wu Ch. et al. Effects of Temperature on the Properties of α -High-level Radioactive Waste Immobilized, Hardened Magnesium Phosphate Cement // *Material Guide B*. – 2017. – Vol. 31. N 12. – P.86-90.

118. Bereznyak E.P., Dikiy N.P., Lyashko Y.V., Medvedeva E.P., Medvedev D.V., Sayenko S.Y., Uvarov V.L., Fedorets I.D., Hodyreva Y.S. The effect of gamma radiation on structure of struvite-K // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2017. – Vol. 112. N 6. – P.122-125.

119. Sayenko S.Y., Shkuropatenko V.A., Zykova A.V., Surkov O.Y., Pylypenko O.V., Ulybkina K.A., Lobach K.V. Corrosion and radiation resistance of potassium magnesium phosphate matrices // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2018. – V. 117. N 5. – P.75-81.

120. Chartier D., Sanchez-Canet J., Antonucci P., Esnouf S., Renault J.-P., Farcy O., Lambertin D., Parraud S., Lamotte H., Coumes C.C.D. Behaviour of magnesium phosphate cement-based materials under gamma and alpha irradiation // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – 541. – 152411.

121. Лизин А.А., Яндаев Д.М., Шадрин А.Ю., Калёнова М.Ю., Дмитриева А.В., Томилин С.В., Голубенко И.С., Хамдеев М.И., Момотов В.Н., Тихонова Д.Е., Дмитриева О.С., Колобова А.А., Погляд С.С., Додонова М.В., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Радиационная и химическая устойчивость магнийфосфатной матрицы для иммобилизации ^{14}C // *Радиохимия*. – 2020. – Т. 62. № 1. – С.79-86.

122. Быков Г.Л., Ершов В.А., Ершов Б.Г. Радиационная стойкость магнийфосфатной керамики при γ -облучении: Образование водорода и пероксидов // *Радиохимия*. – 2020. – Т. 62. № 3. – С.253-257.

123. Vykov G.L., Ershov V.A., Ershov B.G. Radiolysis of the magnesium phosphate cement on γ -irradiation // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 252. – P.119156.

124. 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.

125. 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.

126. 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.

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

128. 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.

129. Peter A. Ciullo, Sara Robinson. Волластонит – универсальный функциональный наполнитель [Электронный ресурс], URL: <http://impexinvest.com.ua/main.php?page=article3> – статья в интернете.

130. 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.

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

132. ГОСТ 33045-2014. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ. – ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2019. – 24 с.

133. de Groot G.J., van der Sloot H.A. Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification. In T.M. Gilliam, G. Wiles (Eds.), *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes*, ASTMSTP 1123, Philadelphia: American Society for Testing and Materials. – 1992. – Vol. 2. – P.149-170

134. Al-Abed S.R., Hageman P.L., Jegadeesan G. et al. Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy metal release from mineral processing waste // *Science of the Total Environment*. – 2006. – Vol. 364. – P.14-23.

135. Moon D.H., Dermatas D. An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions // *Engineering Geology*. – 2006. – Vol. 85. – P.67-74.

136. Torras J., Buj I., Rovira M., de Pablo J. Semi-dynamic leaching tests of nickel containing wastes stabilized/solidified with magnesium potassium phosphate cements // *J. of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 186. – P.1954-1960.

137. Xue Q., Wang P., Li J.-S. et al. Investigation of the leaching behavior of lead in stabilized/solidified waste using a two-year semi-dynamic leaching test // *Chemosphere*. – 2017. – Vol. 166. – P.1-7.

138. ФР.1.28.2014.18803, МИ-171-13 Методика измерений предела прочности цементных компаундов, содержащих радиоактивные отходы, на испытательной машине Testing Sybertronic.

139. МПИ-04-12 Методика проведения испытаний. Определение морозостойкости цементных компаундов, содержащих РАО, в климатической камере МК-53.

140. 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.

141. Gausse, Clémence. Synthesis and dissolution of phosphate matrices having the monazite structure type. Diss. Université de Montpellier, 2016.

142. 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.

143. Gausse C., Szenknect S., Qin D.W., Mesbah A., Clavier N., Neumeier S., Bosbach D., Dacheux N. Determination of the Solubility of Rhabdophanes $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La to Dy) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 2016. N.28. – P.4615-4630.

144. 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.

145. 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.

146. 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.

147. Postl W., Walter F., Ettinger K., Bojar H.-P. Erster Nachweis des Kalium-Analogons $\text{MgK}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von Struvit, und der kristallinen Phase $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ aus dem ehemaligen Bleibergbau Rossblei, Eschachalm, Schladminger Tauern, Steiermark, Österreich // *Joannea Min.* – 2000. – 1. –P. 45-52.

148. 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.

149. 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.

150. 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. – 2017. – Т.31. №10. – С.28-30.

151. Садрашева А.О. Волластонит как активная минеральная добавка к цементу // Ползуновский альманах. - 2016. - №3. – С.189-192.