

На правах рукописи



ВИНОКУРОВ СЕРГЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**МИНЕРАЛОПОДОБНАЯ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНАЯ
МАТРИЦА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора химических наук

Специальность 02.00.14 – Радиохимия

Научный консультант:

МЯСОЕДОВ Б.Ф.

доктор химических наук,

академик РАН

Москва - 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ОТВЕРЖДЕНИЮ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ.....	18
1.1 Отверждение радиоактивных отходов в консервирующих матрицах: практика и перспективы	20
1.2 Основные показатели качества компаунда для иммобилизации радиоактивных отходов в обоснование возможности его практического применения	27
1.2.1 Механическая прочность компаунда и его устойчивость к воздействию повышенных или пониженных температур	31
1.2.2 Устойчивость компаунда к выщелачиванию компонентов в водных растворах.....	32
1.2.3 Устойчивость компаунда к радиационному облучению.....	35
1.3 Заключение к Главе 1	37
ГЛАВА 2. ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В МКФ МАТРИЦУ	40
2.1 Факторы, влияющие на состав и свойства МКФ матрицы	40
2.2 Выбор условий отверждения радиоактивных отходов в МКФ матрицу в зависимости от их химического состава.....	60
2.2.1 Отверждение отходов, содержащих азотную и серную кислоты, актиниды и ионы аммония	61
2.2.2 Особенности иммобилизации в МКФ матрицу радиоактивных отходов с радиоуглеродом	65
2.3 Подходы к повышению физико-химической устойчивости компаунда ...	67
2.4 Заключение к Главе 2	74

ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МКФ МАТРИЦЫ И КОМПАУНДА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ	76
3.1 Структура и устойчивость МКФ матрицы к выщелачиванию структурообразующих элементов	76
3.2 Влияние состава жидких азотнокислых радиоактивных отходов на состав и свойства МКФ компаунда.....	79
3.2.1 Иммобилизация растворов-имитаторов радиоактивных отходов, содержащих продукты деления и технологические компоненты	79
3.2.2 Отверждение азотнокислых растворов урана и редкоземельных элементов в МКФ компаунде	84
3.2.3 Отверждение отходов, содержащих нитраты, сульфаты и ионы аммония.....	91
3.2.4 Отверждение раствора-имитатора высокоактивных отходов после переработки ОЯТ ВВЭР-1000.....	97
3.3 Иммобилизация имитаторов высокоактивных отходов, содержащих хлориды щелочных металлов и карбонат кальция после переработки отработавшего нитридного ядерного топлива	102
3.4 Разработка способа иммобилизации отработавших ионообменных смол в МКФ матрицу.....	108
3.5 Заключение к Главе 3	110
ГЛАВА 4. УСТОЙЧИВОСТЬ К ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ РАДИОНУКЛИДОВ КАК КЛЮЧЕВЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ КАЧЕСТВА МКФ МАТРИЦЫ.....	113
4.1 Выбор условий иммобилизации радионуклидов цезия и других мобильных компонентов радиоактивных отходов в МКФ матрицу	113
4.2 Гидролитическая устойчивость компаунда с иммобилизованными имитаторами азотнокислых РАО к выщелачиванию радионуклидов	123
4.2.1 Устойчивость к выщелачиванию компаунда с иммобилизованным имитатором среднеактивных отходов	123

4.2.2 Гидролитическая устойчивость компаунда для отверждения высокоактивных отходов	126
4.3 Устойчивость компаунда с иммобилизованными имитаторами отработавшего электролита и отработавших ионообменных катионитов к выщелачиванию цезия	129
4.4 Заключение к Главе 4	131
ГЛАВА 5. УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМИЧЕСКИМ ЦИКЛАМ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ МКФ КОМПАУНДА.....	134
5.1 Устойчивость МКФ матрицы и компаунда с иммобилизованными имитаторами отходов к термическим циклам и их поведение при нагревании	134
5.2 Выбор сорбентов для радионуклидов цезия для обеспечения устойчивости компаунда с иммобилизованными высокоактивными отходами при нагревании	140
5.3 Влияние термообработки на прочность и гидролитическую устойчивость компаунда, содержащего смесь хлоридов	149
5.4 Заключение к Главе 5	153
ГЛАВА 6. РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МКФ КОМПАУНДА....	155
6.1 Прочность на сжатие облученного компаунда	156
6.2 Фазовый состав и структура облученных компаундов	157
6.3 Гидролитическая устойчивость облученных образцов компаунда	164
6.4 Заключение к Главе 6	170
ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ МКФ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ.....	172
7.1 Отверждение среднеактивных отходов	173
7.2 Иммобилизация высокоактивных отходов радиохимических предприятий	180

7.3 Отверждение радиоактивных отходов, содержащих летучие радионуклиды, отработавших ионообменных смол и донных иловых отложений	183
7.4 Заключение к Главе 7	190
ВЫВОДЫ	191
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	194

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В настоящее время и на перспективу атомная энергетика – основной источник обеспечения потребностей человечества в электроэнергии. По данным Госкорпорации «Росатом» доля атомных электростанций в энергобалансе России в 2020 году составила 20,28%;. АЭС России завершили 2020 год абсолютным рекордом за всю историю существования российской атомной энергетике, достигнутым лишь в 1988 году во времена Советского Союза, - выработав 215,746 млрд кВт·ч электроэнергии [1]. При этом планы развития атомной отрасли в России предусматривают дальнейшее повышение производимой на АЭС энергии.

Перспективы развития атомной отрасли страны зависят от эффективности решения проблемы обращения с радиоактивными отходами (РАО), образующимися при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реакторных установок, а также при выводе из эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов. В настоящее время практика обращения с РАО предусматривает их перевод в стабильную отвержденную форму, пригодную для временного контролируемого хранения и окончательного захоронения отходов. Для этого в зависимости от вида и радиотоксичности РАО допускается использование ряда консервирующих матриц различной природы, в том числе основных промышленных матриц на основе портландцемента и алюмофосфатного и боросиликатного стекла, а также органических битумной и полимерной матриц.

При этом хорошо известны существенные недостатки вышеуказанных матриц. Так, цементный компаунд характеризуется относительно невысокой степенью включения солей РАО, а также низкими гидролитической устойчивостью и морозостойкостью. Проблемы применения стеклоподобного компаунда для отверждения высокосолевых РАО сложного состава могут быть связаны с присутствием в составе отходов летучих радионуклидов (например, ^{14}C и ^{99}Tc) и других компонентов в значительных

количествах (например, серы и переходных металлов), приводящих к нарушению структуры стекла, а также с высокой вероятностью ухудшения изоляционных свойств стекломатрицы под влиянием различных факторов (температура, радиационное облучение, контакт с грунтовыми водами) в условиях долговременного размещения отходов. Ограничения использования органических матриц также обусловлены рядом проблем, прежде всего обеспечения радиационной, пожаро- и взрывобезопасности, устойчивости к воздействию микроорганизмов.

В то же время перспективен альтернативный современный подход к отверждению РАО, заключающийся в использовании кристаллических минералоподобных матриц – синтетических аналогов природных минералов, обладающих стабильностью в геологической среде, в том числе устойчивостью по отношению к выщелачиванию природных радионуклидов. Актуальность разработки эффективных минералоподобных матриц для отверждения РАО обусловлена вышеуказанными причинами, а также необходимостью отверждения новых видов отходов сложного химического и радионуклидного состава, содержащих высокотоксичные долгоживущие актинидные элементы и продукты деления ядерного топлива. Номенклатура таких образующихся или накопленных РАО, подлежащих отверждению, в настоящее время значительно расширяется, в том числе в результате внедрения новых технологий переработки ОЯТ, для которых отсутствует опыт промышленного отверждения отходов. При этом следует отметить, что применение промышленных матриц для отверждения некоторых типов РАО не отвечает существующим нормам радиационной и промышленной безопасности или принципу минимизации объемов отвержденных отходов.

Степень разработанности темы исследования. Известны высокотемпературные методы синтеза перспективных минералоподобных матриц для иммобилизации РАО (в том числе титанатных, цирконатных или фосфатных), например, холодное и горячее прессование-спекание, индукционное плавление в «холодном» тигле, самораспространяющийся

высокотемпературный синтез, импульсное плазменное спекание. Данные методы требуют предварительной радиационно-опасной стадии кальцинации РАО, чрезвычайно требовательны к качеству минералообразующей шихты, а также, что наиболее важно, требуют создания и эксплуатации дорогостоящих высокотемпературных установок (электропечей, плавителей), ликвидация которых, как и в случае промышленных массивных печей остекловывания, после окончания относительно короткого срока их службы представляет собой особую радиэкологическую проблему и в настоящее время не осуществляется.

По этим причинам низкотемпературная минералоподобная магний-калий-фосфатная (МКФ) матрица, образующаяся при комнатной температуре в результате кислотно-основной реакции между оксидом магния и дигидрофосфатом калия в водной среде (реакция 1), имеет перспективу применения в качестве универсальной матрицы для отверждения различных типов РАО. Основная кристаллическая фаза матрицы представляет собой кристаллогидрат смешанного ортофосфата калия-магния $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ и является аналогом устойчивого природного минерала К-струвит [2]. Известны результаты ранее выполненных исследований возможности использования подобных кристаллических материалов для кондиционирования отдельных типов токсичных отходов (например, зола, грунт или пульпы), в том числе содержащих радионуклиды. При этом не проводились систематические исследования полученных компаундов.



Таким образом, для возможности практического использования МКФ матрицы необходимо выполнить исследования, направленные на изучение состава и свойств образующегося компаунда в зависимости от вида отверждаемых РАО, прежде всего механической, гидролитической, термической и радиационной устойчивости компаунда, а также на оптимизацию методов отверждения различных видов отходов для

соответствия показателей качества компаунда нормативным требованиям к отвержденным отходам.

Цель и задачи работы. Разработка новой низкотемпературной минералоподобной МКФ матрицы для отверждения РАО, обеспечивающей экологически безопасное долговременное хранение или захоронение отвержденных отходов различного химического и радионуклидного состава и уровня активности. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- выбор условий получения МКФ матрицы и компаундов на ее основе для отверждения РАО различного химического состава и уровня активности;
- экспериментальное исследование фазового состава, структуры, форм нахождения компонентов РАО и их распределения в объеме образующегося компаунда;
- теоретическое и экспериментальное исследование устойчивости компаундов к выщелачиванию макрокомпонентов и иммобилизованных радионуклидов, прежде всего ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{239}Pu , при контакте с водными растворами различного состава и при различных температурах;
- оценка влияния низких и высоких температур, имитирующих различные условия размещения отвержденных РАО, на свойства компаундов;
- экспериментальное исследование радиационной устойчивости компаунда к воздействию бета- и гамма-излучения и альфа-частиц с поглощенными дозами, характерными для захоронения отвержденных РАО;
- апробация МКФ матрицы для отверждения РАО, образующихся и накопленных на радиохимических предприятиях.

Научная новизна и практическая значимость работы:

- установлены оптимальные условия получения новой низкотемпературной минералоподобной МКФ матрицы и компаундов на ее

основе для отверждения жидких РАО различного химического состава, в том числе получены данные детального исследования фазового состава, структуры и свойств матрицы и образующихся компаундов;

- впервые установлены формы нахождения урана, цезия, стронция, РЗЭ и других компонентов РАО (натрий, аммоний) в образцах компаунда, полученных при отверждении растворов – имитаторов РАО;

- разработаны подходы к обеспечению высокой механической прочности, гидrolитической устойчивости и термической стойкости компаунда, в том числе установлены его теплофизические характеристики, с учетом условий размещения отвержденных отходов в хранилищах, включающих воздействие различных температур и радиационного облучения;

- впервые установлены характеристики гидrolитической устойчивости исследованных компаундов к выщелачиванию радионуклидов, в том числе ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{99}Tc , ^{131}I , при контакте с водными растворами различного состава и при различных температурах; показано их соответствие действующим требованиям к отверженным РАО;

- впервые показана устойчивость образцов компаунда, полученного в выбранных условиях, к облучению с поглощенными дозами до 10^8 Гр ускоренными электронами, гамма-облучения, а также внутреннего облучения альфа-частицами, в том числе подтверждено сохранение механической прочности и гидrolитической устойчивости компаунда.

Практическая значимость работы состоит в разработке низкотемпературной минералоподобной МКФ матрицы для отверждения жидких РАО различной природы, в том числе содержащих нитраты, сульфаты или хлориды компонентов отходов, а также суспензии карбоната кальция как формы отходов с радиоуглеродом и отработавших ионообменных смол (ОИОС). На основе полученных результатов работы разработаны рекомендации к промышленной реализации технологии отверждения различных типов РАО с использованием МКФ матрицы. МКФ

матрица успешно апробирована на радиохимических предприятиях (ФГУП «ПО «Маяк», ФГУП «Горно-химический комбинат») для отверждения имитаторов и реальных кислых и щелочных РАО среднего и высокого уровня активности.

Методология диссертационного исследования и достоверность полученных результатов работы. В работе использованы современные расчетные и инструментальные методы анализа веществ и материалов; достоверность также подтверждается высокой сходимостью результатов параллельных исследований. Фазовый состав и структуру образцов определяли методами порошковой рентгеновской дифрактометрии (РД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом, ИК-спектрометрии, компьютерной томографии (КТ). Исследование гидролитической устойчивости компаунда проведено в соответствии с требованиями российского (ГОСТ Р 52126-2003) и международных (PCT, ANS 16.1, TCLP) стандартных тестов при (23 ± 2) и $(90\pm 2)^\circ\text{C}$. Содержание радионуклидов и макрокомпонентов в полученных растворах после выщелачивания компаундов определяли методами альфа- и гамма-спектрометрии, жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС), спектрофотометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП). Термическую стойкость компаунда определяли методами термогравиметрии (ТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), а коэффициенты термического расширения и теплопроводности компаунда – методами дилатометрии и лазерной вспышки. Для определения радиационной устойчивости образцы компаунда подвергали гамма-облучению источниками ^{137}Cs и ^{60}Co , облучению электронами на ускорителях (на площадках НИИЯФ МГУ, ИФХЭ РАН, АО НИИАР), а также внутреннему облучению альфа-частицами весового количества ^{239}Pu с примесью ^{241}Am ; поглощенные дозы составляли значения до 10^8 Гр, характерные для долговременного хранения отвержденных РАО.

На защиту выносятся положения:

1) Оптимальными условиями формирования новой, получаемой при комнатной температуре минералоподобной МКФ матрицы, основная кристаллическая фаза которой является аналогом минерала К-струвит, являются: использование предварительно прокаленного оксида магния с размером частиц не более 50 мкм, массовое соотношение связующих компонентов и воды составляет $MgO : H_2O : K_2HPO_4 = 1 : 2 : 3$ с учетом введения 1-2 масс.% борной кислоты.

2) Механическая прочность матрицы и компаундов на ее основе достигается при выдержке в течение 12-14 суток после схватывания смеси и возрастает при введении в её состав минеральных наполнителей (волластонита, цеолитов, бентонитовой глины).

3) Компаунды, получаемые при отверждении имитаторов РАО и содержащие в составе компонентов РАО до 20 масс.% нитратов и хлоридов и до 50 масс.% карбоната кальция как формы отходов ^{14}C , сохраняют необходимую прочность на сжатие (не ниже 5 МПа), в том числе при выдержке в условиях термических циклов в интервале $(-40...+40) ^\circ C$ и при длительном погружении в воду.

4) При отверждении имитаторов высокосолевых РАО с использованием МКФ матрицы компоненты отходов, в том числе ионы цезия, стронция, РЗЭ, уранила, натрия, аммония, входят в состав фосфатных соединений, в том числе минералоподобных фаз со струвитоподобной структурой в системе $(Mg, K, Cs, Sr, PZЭ...)PO_4 \cdot xH_2O$, ортофосфатов элементов, а также фаз со структурой рабдофана и метаанколеита.

5) Устойчивость компаундов к выщелачиванию радионуклидов, в том числе ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{99}Tc , ^{131}I , и других компонентов РАО соответствует нормативным требованиям к отвержденным РАО и обеспечивается с помощью предложенных способов предварительного связывания мобильных радионуклидов при подготовке жидких РАО к отверждению с использованием МКФ матрицы.

6) Нагревание МКФ матрицы и компаундов на ее основе приводит к их дегидратации и получению аморфной фазы матрицы; при этом введение минеральных наполнителей в состав компаунда позволяет сохранить необходимые характеристики прочности на сжатие и гидrolитической устойчивости. Установленные в диссертации коэффициенты термического расширения и теплопроводности адекватно отражают процессы нагревания компаундов.

7) Фазовый состав облученных до дозы 10^7 Гр компаундов не изменяется, однако при дозе 10^8 Гр происходит радиолитический выход водорода из матрицы воды. Радиолитический выход водорода из компаунда снижается при увеличении поглощенной дозы. Скорости выщелачивания макрокомпонентов облученных до 10^8 Гр компаундов не изменяются при их контакте с дистиллированной водой, однако при увеличении содержания радиолитической перекиси водорода в водном растворе до 7 масс.% скорости выщелачивания возрастают в 4-10 раз.

Апробация результатов работы. Основные результаты исследований были представлены и обсуждены на следующих научных мероприятиях: V, VIII, IX Российские конференции «Радиохимия 2006», «Радиохимия 2015», «Радиохимия 2018» (Дубна, РФ, 2006; Железногорск, РФ, 2015; Санкт-Петербург, РФ, 2018); Международные конференции «Actinides 2005», «Actinides 2009», «Actinides 2017» (Манчестер, Великобритания, 2005; Сан-Франциско, США, 2009; Сендай, Япония, 2017); II, III, V, VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, РФ, 2005, 2011, 2018, 2021); Международная конференция Plutonium Futures - The Science (Дижон, Франция, 2008); Первая, Третья и Седьмая Всероссийская школа по радиохимии и ядерной технологии (Озерск, РФ, 2004, 2008, 2016); Международная конференция «Conference on Knowledge-based Materials and Technologies for Sustainable Chemistry» (Таллинн, Эстония, 2005); XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, РФ, 2007); Вторая Российская конференция

молодых ученых и специалистов «Радуга-2008» (Сергиев Посад, РФ, 2008); Научная конференция «Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях» (Москва, РФ, 2013); VI, VII, VIII, IX Научно-технические конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Команда-2015», «Команда-2017», «Команда-2019», «Команда-2021» (Санкт-Петербург, РФ, 2015, 2017, 2019, 2021); V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, РФ, 2016); Международная научно-практическая конференция молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва, РФ, 2016); XXIII, XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII Международные научные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, РФ, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021); XII, XIII, XIV, XVI Международные конгрессы молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ» (Москва, РФ, 2016, 2017, 2018, 2020); Научно-технический семинар «Обращение с ОЯТ и РАО ЗЯТЦ» (Москва, РФ, 2017 и 2020); Научно-практическая конференция «Зарождение, развитие и роль радиоэкологии в обеспечении радиационной безопасности природной среды и человека» (Озерск, РФ, 2017); Отраслевая научно-практическая конференция молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность» (Железногорск, РФ, 2017); XII и XIII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, РФ, 2017, 2018); Международная конференция 18th Radiochemical Conference «RadChem 2018» (Марианске Лазне, Чехия, 2018); VIII Международная научно-практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019» (Севастополь, РФ, 2019); Международная онлайн конференция The Nuclear Materials Conference «NuMat2020» (2020).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 35 работ, в том числе 20 статей в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и/или

Scopus, 5 статей в изданиях из списка ВАК при Минобрнауки России, авторские права защищены 2 патентами.

Вклад автора. Личный вклад автора в работы, проведенные лично и в соавторстве с сотрудниками ГЕОХИ РАН и других организаций и включенные в настоящую диссертацию, включает выбор направления и постановку задач исследования, разработку подходов и методов их решения, руководство или непосредственное личное участие в экспериментальных и теоретических работах, анализ, интерпретацию, обобщение и оформление полученных результатов. Автор являлся научным руководителем кандидатской диссертации Куликовой С.А.¹, руководителем или ответственным исполнителем ряда проектов по тематике диссертации, выполненных при финансовой поддержке РФФИ (проекты №16-13-10539, 16-13-10539-П), Минобрнауки России (государственное задание лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН; крупный проект ИФХЭ РАН № 075-15-2020-782), Госкорпорации «Росатом» (государственный контракт №Н.4д.21.(2.4).16.1044) и организаций атомной отрасли (договоры № 24-16-975/8759/1084, 24-18-569/12120/1048 и 24-19-997/13914/1195 между ФГУП «ГХК» и ГЕОХИ РАН; №26/10296-Д между АО ВНИИНМ и ГЕОХИ РАН).

Структура и объем работы. Диссертация включает введение, краткий обзор известных данных по тематике исследований, шесть глав обсуждения полученных результатов, выводы и список цитируемой литературы из 230 наименований. Диссертационная работа изложена на 221 странице текста, содержит 92 рисунка и 35 таблиц.

Во введении представлены актуальность темы диссертационной работы, цели и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, представлены выносимые на защиту положения, а также приведены сведения об апробации результатов работы, авторских публикациях, личном вкладе автора.

¹ Куликова, С.А. Иммунизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14 / С.А. Куликова. – Москва, 2021. – 113 с.

В первой главе представлены данные критического анализа литературных источников, посвященных промышленно применяемым и перспективным методам отверждения РАО, прежде всего содержащих высокотоксичные и долгоживущие радионуклиды, а также подробно рассмотрены основные нормируемые показатели качества получаемых компаундов для захоронения отходов и охарактеризованы методы их определения.

Во второй главе приведены результаты экспериментальных исследований по выбору оптимальных условий получения МКФ матрицы и компаунда на ее основе для отверждения имитаторов РАО различного химического состава по результатам исследований влияния ряда факторов, прежде всего характеристик, соотношения и порядка внесения связующих компонентов в отверждаемые имитаторы отходов, введения замедлителя реакции (1) синтеза матрицы и минеральных наполнителей как армирующих добавок.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований фазового состава, структуры и физико-химических свойства МКФ матрицы, а также образцов компаунда с иммобилизованными имитаторами РАО различного состава, в том числе азотнокислых растворов, содержащих компоненты РАО после переработки ОЯТ; растворов смесей хлоридов металлов; суспензии карбоната кальция как имитаторов новых типов РАО при переработке нитридного ОЯТ; суспензии отработавших катионитов.

Четвертая глава посвящена экспериментальным исследованиям гидролитической устойчивости компаундов, которая определяет степень закрепления радионуклидов и определяется при проведении стандартных тестов. В главе представлены данные о скорости, степени и механизме выщелачивания радионуклидов, в том числе ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu , ^{241}Am , при контакте компаундов, содержащих иммобилизованные имитаторы РАО различной природы, с выщелачивающими растворами.

В пятой главе представлены результаты экспериментальных исследований устойчивости компаунда к термическим циклам, необходимой для обоснования качества матрицы при размещении отвержденных отходов в приповерхностных хранилищах в возможной зоне промерзания, а также термической стойкости компаунда, которая обуславливает сохранение его свойств при воздействии температур, которые могут достигаться при хранении компаунда, в том числе за счет тепловыделения иммобилизованных радионуклидов.

В шестой главе рассмотрены результаты экспериментальных исследований радиационной устойчивости компаунда по данным механической прочности, структуры и водоустойчивости компаундов, а также оценено влияние радиационных эффектов, после облучения ускоренными электронами, гамма-облучения, а также внутреннего облучения альфа-частицами с поглощенными дозами, которые имитируют воздействие на компаунд в условиях длительного хранения отвержденных РАО.

В седьмой главе рассмотрены основные результаты апробации МКФ матрицы, ее опытных и опытно-промышленных испытаний на предприятиях атомной отрасли, а также приведены примеры практического использования матрицы для иммобилизации РАО различной природы.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ОТВЕРЖДЕНИЮ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В настоящей главе приведены сведения о промышленно применяемых и перспективных методах отверждения РАО, прежде всего содержащих высокотоксичные и долгоживущие радионуклиды, а также подробно рассмотрены основные нормируемые показатели качества получаемых компаундов для захоронения отходов.

РАО: понятие, классификация, подходы к захоронению. В настоящее время РАО рассматривают как не подлежащие дальнейшему использованию материалы и вещества, оборудование, изделия (в том числе отработавшие источники ионизирующего излучения (ОИИИ)), содержание радионуклидов в которых превышает уровни, установленные в соответствии с критериями, установленными Правительством РФ [3]. Жидкие РАО (ЖРО) по удельной активности разделяют на низко-, средне- и высокоактивные (НАО, САО и ВАО соответственно) (таблица 1.1) [4,5].

Таблица 1.1 – Классификация ЖРО [4]

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

Критерии классификации удаляемых РАО с учетом технологических особенностей обращения с ними устанавливаются Правительством РФ [6]. Удаляемые РАО делятся на 6 классов (таблица 1.2) и подлежат глубинному либо приповерхностному захоронению.

Таблица 1.2 – Критерии классификации удаляемых РАО

Класс	Вид РАО	Обращение
1	а) Твердые радиоактивные отходы (ТРО) - не подлежащие дальнейшему использованию материалы, оборудование, изделия, отвержденные ЖРО; б) ВАО с высоким тепловыделением	Подлежат захоронению в пунктах глубинного захоронения РАО без
2	а) ТРО - не подлежащие дальнейшему использованию материалы, оборудование, изделия, грунт, отвержденные ЖРО, закрытые ОИИИ первой и второй категорий опасности; б) ВАО с низким тепловыделением и САО долгоживущие	предварительной выдержки в целях снижения их тепловыделения
3	а) ТРО - не подлежащие дальнейшему использованию материалы, оборудование, изделия, грунт, отвержденные ЖРО, закрытые ОИИИ третьей категории опасности; б) САО короткоживущие, НАО долгоживущие	Подлежат захоронению в пунктах приповерхностного захоронения РАО, размещаемых на глубине до 100 метров
4	а) ТРО - не подлежащие дальнейшему использованию материалы, оборудование, изделия, биологические объекты, грунт, отвержденные ЖРО, закрытые ОИИИ четвертой и пятой категорий опасности; б) НАО короткоживущие, ОНАО долгоживущие	Подлежат захоронению в пунктах приповерхностного захоронения РАО, размещаемых на одном уровне с поверхностью земли
5	а) ЖРО - не подлежащие дальнейшему использованию органические и неорганические жидкости, пульпы, шламы; б) САО короткоживущие, НАО долгоживущие	Подлежат захоронению в существующих пунктах глубинного захоронения РАО
6	РАО, образующиеся при добыче и переработке урановых руд, а также при осуществлении не связанных с использованием атомной энергии видов деятельности по добыче и переработке минерального и органического сырья с повышенным содержанием природных радионуклидов	Подлежат захоронению в пунктах приповерхностного захоронения РАО

1.1 Отверждение радиоактивных отходов в консервирующих матрицах: практика и перспективы

Общепризнанной концептуальной основой радиационно безопасного хранения и захоронения отвержденных РАО, прежде всего содержащих высокотоксичные долгоживущие радионуклиды является мультибарьерная стратегия, согласно которой изоляция отходов от среды обитания человека должна обеспечиваться рядом инженерных и природных барьеров (рисунок 1.1) [5,7]. Первым барьером является консервирующая матрица, в которую иммобилизованы РАО.

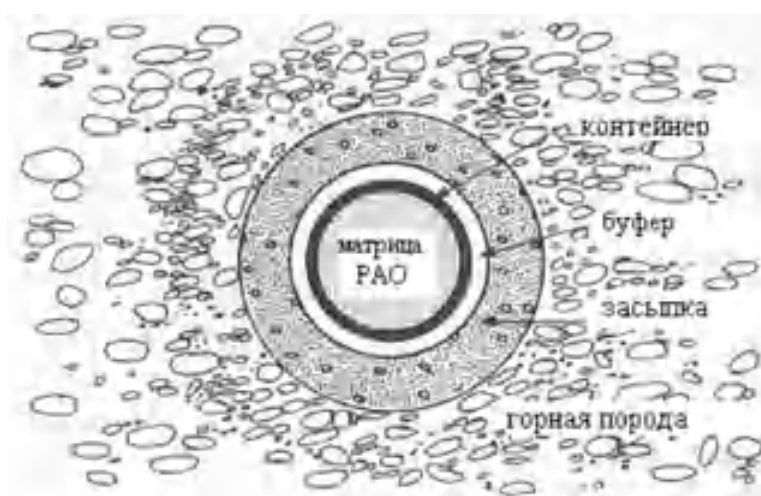


Рисунок 1.1 – Принцип мультибарьерной стратегии [8]

В настоящее время в атомной отрасли в качестве промышленных консервирующих матриц для отверждения ЖРО возможно использовать матрицы на основе цемента, стекла, битума и полимеров. При этом для отверждения наиболее опасных актинидсодержащих РАО рассматривают цементный и стеклоподобный компаунд [9], требования к которым указаны в НП-019-15 [10]. При этом в настоящее время существенно расширилась номенклатура РАО, отверждение которых при использовании промышленных методов оказывается неэффективным или запрещено по действующим нормам радиационной и промышленной безопасности. По этой причине продолжается поиск новых консервирующих матриц, среди которых обращают повышенное внимание на минералоподобные матрицы –

синтетические аналоги природных минералов. Ниже приведены краткие характеристики цементного, стеклоподобного и минералоподобных матричных материалов.

Цементный компаунд. Цементирование нашло широкое применение для отверждения НАО и САО АЭС с удельной активностью до 10^7 Бк/л, а также отходов исследовательских лабораторий [11]. Наибольшее распространение для отверждения РАО нашел портландцемент, используемый также для строительства бассейнов выдержки и хранилищ ОЯТ, а также как радиационно-защитные материалы. Основные достоинства цементного компаунда заключаются в широкой доступности сырья, простоте оборудования и технологии, негорючести и отсутствия пластичности. При этом отмечают и существенные недостатки данного метода, прежде всего невысокая степень включения в цемент по солям отходов [11]. Присутствие в структуре цемента большого количества несвязанной воды приводит к увеличению объема передаваемого на хранение цементного компаунда, к опасности образования и выделения взрывоопасного водорода как продукта радиолиза этой воды. Недостаточные показатели гидrolитической, радиационной и термической устойчивости цементного компаунда накладывают ограничения на применение этой матрицы для отверждения ВАО.

Стекло и материалы на его основе. Остекловывание – в настоящее время единственная промышленная технология отверждения ВАО [5,12], была заимствована из традиционной стекольной технологии с рядом особенностей, связанных с наличием радионуклидов. Технология требует наличия оборудования, выполненного в радиохимическом исполнении с дистанционным управлением, что обусловлено спецификой поведения ряда радионуклидов при высоких температурах и необходимостью охлаждения канистр в хранилище для отвода тепла, генерируемого при радиоактивном распаде радиоизотопов [13]. Стекломассу разливают по канистрам, которые

заваривают, комплектуют в сборки и хранят в специальных охлаждаемых хранилищах.

В России накоплен многолетний опыт использования натрий-алюмофосфатного стеклоподобного компаунда, выбор которого был обоснован переработкой ВАО в основном натрий-алюминатного состава после переработки ОЯТ с алюминиевой оболочкой. Расплав стекла получают при 900-1000 °С [14]. На ФГУП «ПО «Маяк» на заводе РТ-1 с 1987 г. эксплуатировалась промышленная установка остекловывания ЭП-500, включающая керамический плавитель с донными вертикальными молибденовыми электродами [15]. В 2020 году все 5 эксплуатировавшихся электропечей были планово остановлены; за все время их работы были переработаны около 34 тысяч м³ ВАО с общей активностью 787,2 млн. Ки и приготовлены компаунды общей массой около 7,7 тысяч т. Жидкие ВАО в период отсутствия действующей электропечи направляются в емкости для временного хранения [16]. Известны планы по созданию следующей плавильной печи меньшей мощности ЭП-250/6 [17].

В то же время стеклоподобный компаунд имеет существенные недостатки, в том числе высокую вероятность кристаллизации (девитрификации) при длительном хранении и таким образом образованию растворимых фаз, что приводит к снижению устойчивости стекла к выщелачиванию радионуклидов; также отмечают высокую коррозионную активность стекла по отношению к огнеупорам и резкое изменение его вязкости и удельного электросопротивления в зависимости от температуры. Стоит особо обратить внимание на высокую стоимость и массивность высокотемпературного оборудования для остекловывания с коротким сроком эксплуатации, которое после остановки в свою очередь становится «вторичными» РАО, обращение с которыми является особой и в настоящее время не решенной проблемой.

Для иммобилизации различных видов ВАО от переработки как ОЯТ, так и отходов прошлой оборонной программы СССР, а также некоторых

видов САО были разработаны различные стекломатериалы, прежде всего боросиликатные. По данному вопросу опубликованы многочисленные монографии и обзоры, в том числе [18-25].

Высокотемпературные минералоподобные матрицы. Известны ряд природных, стабильных в геологической среде минералов, в составе которых присутствуют радиоактивные элементы или их химические аналоги, а их возраст достигает сотен миллионов лет. К перспективным минералам для включения радионуклидов и других компонентов отходов можно отнести гранаты (в том числе перовскит, цирконолит), голландиты (апатит, монацит, циркон и др.), пироксены (авгит, лейцит и др.), полевые шпаты (альбит, сфен (титанит), санидин и др.) [26]. Синтез минералоподобных материалов - аналогов данных минералов проводят различными высокотемпературными (обычно необходимы температуры не менее 1300 °С) методами, например, холодным прессованием и последующим спеканием, горячим изостатическим прессованием, а также известны другие методы, в том числе оригинальный российский метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [5,27-30] и высокоскоростное электроимпульсное спекание [31-34].

Получаемые минералоподобные материалы характеризуются высокой плотностью, высокими показателями по гидролитической и радиационной стойкости. При этом такие материалы и методы также не лишены недостатков, обусловленных необходимостью подбора состава материала для каждого вида РАО, радиационной опасностью при работе персонала по причине необходимости предварительного получения и последующей высокотемпературной обработки тонкодисперсной пылящей высокоактивной шихты; высокой энергоемкостью, сложностью и высокой стоимостью технологии. Кроме того, высокотемпературные методы имеют те же проблемы с работой (недостаточная надежность отдельных узлов оборудования, короткий срок его эксплуатации) и выводом из эксплуатации установок, как и для технологии остекловывания [5].

Низкотемпературные минералоподобные фосфатные матрицы.

Особый интерес для решения проблем отверждения РАО представляют минералоподобные фосфатные матрицы, получаемые при комнатной температуре (то есть относящиеся к классу низкотемпературных) в результате химических реакций между затвердителем, прежде всего оксиды Mg, Zn, Al, Fe, Ca, с фосфатным связующим [5,35,36]. Технология получения таких материалов в целом подобна цементированию (в том числе минимальные энергозатраты, простота и мобильность), однако их структура и свойства подобны устойчивым кристаллическим минералам, поскольку тип связи в них – ковалентная и ионная. Выделяют следующие стадии получения такого материала: растворение оксида в фосфорнокислом растворе (рисунок 1.2а), взаимодействие полученных катионов металлов и анионов, гелеобразование полученных нейтральных комплексов, насыщение водного раствора такими комплексами и последующее образование кристаллических или полукристаллических твердых соединений из насыщенного раствора (рисунок 1.2б) с получением в конечном итоге прочного минералоподобного компаунда (рисунок 1.2в) [5, 37].

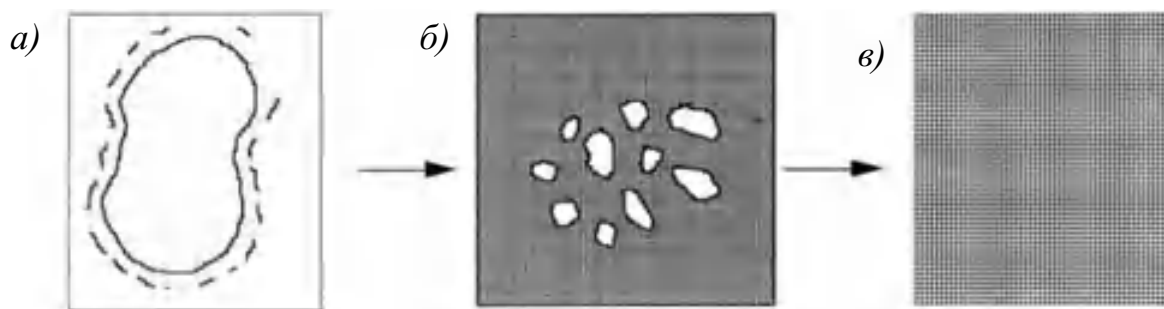


Рисунок 1.2 – Этапы образования фосфатной матрицы [5,37]

Магний-калий-фосфатная (МКФ) матрица. Среди известных низкотемпературных фосфатных материалов МКФ матрица [38,39] представляется перспективной для использования в промышленных масштабах при отверждении РАО. Целевая фаза матрицы со структурой минерала К-струвит, открытого в Швейцарии в 1999 г. и описанного в 2008 г.

[5,2] (рисунок 1.3), образуется при взаимодействии MgO с KH_2PO_4 в водной среде по реакции (1) [40].

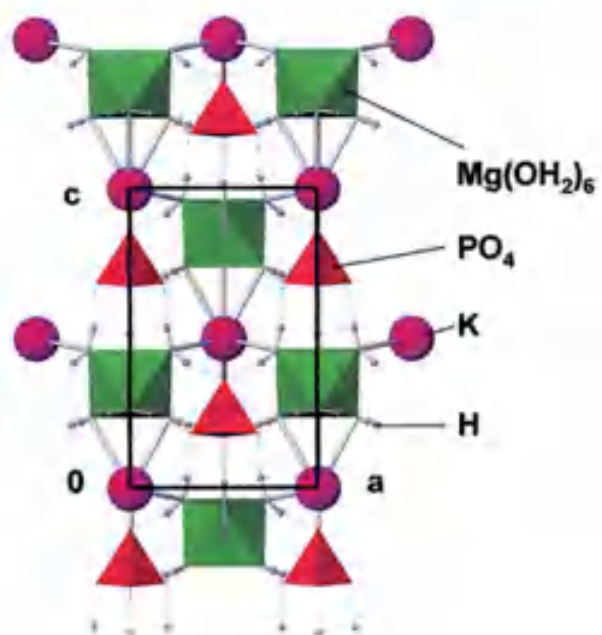


Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура К-струвита [2]

Перспективность МКФ матрицы подтверждается примерами отдельных применений материалов на ее основе, например, для ремонта дорожного покрытия, упрочнения нефтяных и газовых скважин, в строительстве (например, материалы марки Grancrete, рисунок 1.4, в качестве антикоррозионного покрытия (например, покрытие марки EonCoat, рисунок 1.5) [5,41-45]. Известны радиационно-защитные экраны на основе МКФ матрицы, а также огнеупорные материалы для использования в качестве футеровки печей в металлургической, цементной, стекольной, керамической и нефтехимической промышленности. Отмечаются следующие достоинства материала: быстрая гидратация, высокая прочность и пригодность к воздействию внешних условий. Литейные формы на основе этого материала обладают хорошей коррозионной стойкостью, адгезионной способностью и стойкостью к истиранию [46,].



Рисунок 1.4 – Строительство зданий из материала марки Grancrete [44] на основе $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$



Рисунок 1.5 – Нанесение антикоррозионного покрытия марки EonCoat [45] на основе $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$

Использование KH_2PO_4 как фосфатного связующего в реакции (1) для синтеза $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ обосновано тем, что экзотермическая реакция MgO и H_3PO_4 протекает быстро и с значительным выделением тепла, что может приводить к закипанию смеси, и получением неоднородного материала, основная фаза которого $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ растворима в воде [5]. При этом ранее было показано, что применение KH_2PO_4 позволяет избежать этой проблемы и позволяет получать прочный монолитный материал, в том числе большого размера, что необходимо при отверждении ЖРО [5,37].

Следует отметить, что при использовании фосфата аммония в реакции (1) образуется матрица состава $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, однако при этом выделяется токсичный аммиак. Материал, полученный при использовании NaH_2PO_4 , содержит Na-стекловидную фазу, имеет невысокую прочность и растрескивается со временем.

Известны отдельные примеры выполненных в последние годы исследований по апробации материалов на основе МКФ матрицы при отверждении токсичных отходов, например, почвы, содержащей Zn и Pb [48], или отходов предприятий переработки минерального и техногенного сырья РЗЭ [49], а также отходов, содержащих радионуклиды. Так, показана возможность отверждения имитатора ЖРО, содержащих ^{99}Tc [50], или золы уноса, содержащей ^{239}Pu [51].

1.2 Основные показатели качества компаунда для иммобилизации радиоактивных отходов в обоснование возможности его практического применения

Требования к матрицам для отверждения РАО в России нормируются НП-019-15 (таблица 1.3) [10]. Ключевым требованием к компаунду РАО является его устойчивость к выщелачиванию радионуклидов (водоустойчивость). Компаунд также должен быть радиационно- и термически устойчивым, механически прочным, а распределение компонентов РАО в компаунде должно быть гомогенным [5,10,52]. При этом справедливо отмечено в известном обзоре [53], что не может быть единого оптимального метода и матрицы для иммобилизации РАО, так как отходы имеют различную природу. В настоящем разделе приведены сведения об основных подходах к определению ключевых показателей качества компаунда с отвержденными РАО.

Таблица 1.3 – Основные показатели качества цементного и стеклоподобного компаунда [10]

Показатель качества	Допустимые значения		
	Цементный компаунд	Стеклоподобный фосфатный компаунд	Стеклоподобный компаунд
Однородность	Не нормируется	Равномерность состава блока по макрокомпонентам в пределах $\pm 10\%$, отсутствие выделения дисперсных фаз, особенно для альфа-излучателей	Равномерность состава компаунда по макрокомпонентам в пределах $\pm 10\%$, отсутствие выделения дисперсных фаз
Состав кондиционированных РАО (массовая доля альфа-излучателей)	Не нормируется	Не более 0,2 %	Не более 0,2 %
Тепловыделение	Не нормируется	Менее 5 кВт/м ³	Предельное тепловыделение стеклоподобного компаунда, обеспечивающее не превышение предельной температуры
Водоустойчивость при 25 °С (скорость выщелачивания радионуклидов по ¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, ²³⁹ Pu)	¹³⁷ Cs и ⁹⁰ Sr - не более 10 ⁻³ г/см ² ·сут	¹³⁷ Cs - 10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶ г/см ² ·сут; ⁹⁰ Sr - 10 ⁻⁶ г/см ² ·сут; ²³⁹ Pu - 10 ⁻⁷ г/см ² ·сут	¹³⁷ Cs: не более 10 ⁻⁵ г/(см ² ·сут) ⁹⁰ Sr: не более 10 ⁻⁶ г/(см ² ·сут) ²³⁹ Pu - не более 10 ⁻⁷ г/(см ² ·сут)
Водостойкость	Механическая прочность не менее 50 кгс/см ² после	Не нормируется	Не нормируется

	90-го погружения в воду		
Термическая стойкость	Не нормируется	Отсутствие изменений структуры и водостойкости в результате хранения при температуре до +450 °С	Сохранение свойств, в том числе однородности, прочности и водоустойчивости, при воздействии температур, создаваемых при хранении компаунда, в том числе за счет тепловыделения компаунда, в соответствии с показателями, установленными настоящими Требованиями безопасности
Устойчивость к термическим циклам	Механическая прочность не менее 50 кгс/см ² после 30 циклов замораживания и оттаивания (-40 ... +40 °С)	Не нормируется	Не нормируется
Радиационная стойкость	Механическая прочность не менее 50 кгс/см ² после облучения дозой 10 ⁶ Гр	Неизменность структуры и водоустойчивости при значениях дозы 10 ⁸ Гр (по β-, γ-излучению), 10 ¹⁸ -10 ¹⁹ α-распадов/см ³	Сохранение свойств, в том числе однородности, прочности и водоустойчивости, в соответствии с показателями, установленными настоящими Требованиями безопасности, при воздействии ионизирующего излучения, обусловленного радиоактивным

			содержимым (прогнозируемая поглощенная доза за период 10 000 лет), но не менее: дозы 10^8 Гр (по бета-, гамма-излучению); 10^{18} 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	не менее $4,1 \times 10^7$ Па; не менее 9×10^6 Па; не менее $5,4 \times 10^{10}$ Па
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	Не нормируется Не нормируется
Газовыделение	Не нормируется	Отсутствует	Отсутствует (за исключением выходы газообразных продуктов радиоактивного распада)
Объем не вошедших в состав цементного компаунда ЖРО	Не более 1 % объема	Не нормируется	Не нормируется

1.2.1 Механическая прочность компаунда и его устойчивость к воздействию повышенных или пониженных температур

Механическая прочность компаунда актуальна с точки зрения сохранения его целостности, как при транспортировке, так и при хранении под действием собственного веса в случае массивного компаунда. Нарушение целостности блоков компаунда приводит к увеличению его проницаемости при контакте с водой и увеличению площади контакта со средой выщелачивания, снижая локализирующую способность матричного материала [5,54].

Прочностью называют свойства компаунда сопротивляться разрушению под действием внутренних напряжений, вызванных внешними силами или другими факторами. Прочность компаунда с отвержденными РАО может оцениваться пределами прочности при сжатии, изгибе и растяжении; ее определяют на гидравлическом прессе или современных испытательных машинах. Прочность зависит от различных факторов, например, в случае цементоподобного компаунда от минералогии клинкера, тонкости помола, количества избыточной воды в системе количества/отсутствия добавок, срока твердения, вида и количества ЖРО или ТРО. В случае цементного компаунда метод испытания прочности определен строительным ГОСТ 310.4 [55]. В ФГУП «Радон» разработана, аттестована и применяется методика [56] определения прочности на сжатие при контроле качества цементных компаундов.

Устойчивость к термическим циклам замораживания-оттаивания (морозостойкость) характеризует долговечность отвержденных РАО при условии хранения (прежде всего климатических), связанных с вероятностью промерзания приповерхностного хранилища [11], и способность компаунда длительное время выдерживать попеременное замораживание-оттаивание в водонасыщенном состоянии. Данную характеристику также оценивают по механической прочности компаунда. Вода, находящаяся в порах компаунда,

при значительных температурных колебаниях претерпевает фазовые превращения, приводящие к механическим напряжениям и разрушению компаунда [11,57]. Так, известно, что вода, находящаяся в порах и капиллярах цементоподобного компаунда, при понижении температуры замерзает, образуя кристаллы льда, которые при дальнейшем понижении температуры расширяются, создавая давление на стенки капилляров, вызывая напряжения, расклинивая трещины, нарушая контакт между твердеющим цементом и частицами, зернами ТРО или кристаллами солей ЖРО (при высоком солесодержании отверждаемых ЖРО). При оттаивании вода глубже проникает во вновь образовавшиеся пустоты, разрушая при следующем замораживании новые связи.

В строительстве оценивают морозостойкость бетонов циклами замораживания-оттаивания: чем больше марка по морозостойкости, тем больше циклов попеременного замораживания-оттаивания выдерживает изделие на основе данного цемента. При цементировании РАО в соответствии с ГОСТ Р 51883–2002 морозостойкость цементных компаундов определяют 30 циклами замораживания-оттаивания в соответствии с методикой ФГУП «Радон» [58].

Поведение компаунда, в которых будут включены тепловыделяющие РАО, при длительном хранении и захоронении оценивают по его теплофизическим характеристикам - коэффициентам термического расширения и теплопроводности компаунда (см. таблица 1.3).

1.2.2 Устойчивость компаунда к выщелачиванию компонентов в водных растворах

Устойчивость компаунда к выщелачиванию (гидролитическая устойчивость или водоустойчивость) характеризует степень закрепления радионуклидов в отвержденных формах, определяется при проведении стандартных тестов, включающие исследования по выщелачиванию в различных условиях и при различных температурах; контактный раствор -

дистиллированная вода или водные растворы солей [12]. Современная российская практика обоснования гидролитической устойчивости консервирующей матрицы состоит в исследовании устойчивости компаунда в соответствии с требованиями российского стандарта ГОСТ Р 52126-2003 [59], а также в отдельных случаях в соответствии с международными тестами, в том числе РСТ [60], ANS 16.1 [61] и TCLP [62]. Устойчивость компаунда к выщелачиванию его компонентов согласно ГОСТ Р 52126-2003 в течение длительного контакта с дистиллированной водой возможно характеризовать по скорости и степени их выщелачивания.

Дифференциальная и интегральная скорость выщелачивания элемента [г/(см²·сут)] рассчитываются по формулам (2) и (3) соответственно [12].

$$R_{\text{диф}} = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i \cdot S \cdot \Delta t_n} \quad (2),$$

где m_n^i – масса элемента, выщелоченная за n-ый интервал времени, г;

$M_{0,n}^i$ – массовая концентрация элемента в образце в начале n-ого периода, г/г;

S – площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, см²;

Δt_n – продолжительность n-ого периода выщелачивания между сменами контактного раствора, сут.

$$R_{\text{инт}} = \frac{\sum_{n=1}^k m_n^i}{M_{0,k}^i \cdot S \cdot \Delta t_k} \quad (3),$$

где m_n^i – масса элемента, выщелоченная за n-ый интервал времени, г;

$M_{0,k}^i$ – массовая концентрация элемента в начале k-ого периода выщелачивания (массовая концентрация элемента в исходном образце), г/г;

S – площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, см²;

Δt_k – продолжительность k -ого периода выщелачивания от начала опыта, сут.

Степень выщелачивания (%) рассчитывается по формуле (4) [12]:

$$E = \frac{\sum_{n=1}^k m_n^i}{m_{0,k}^i} \cdot 100 \quad (4),$$

где m_n^i – масса элемента, выщелоченная за n -ый интервал времени, г;

$m_{0,k}^i$ – масса элемента в начале k -ого периода выщелачивания (масса элемента в исходном образце), г.

Скорость выщелачивания компонентов компаунда лимитируется скоростью диффузии иона из объема образца к его поверхности. Поскольку коэффициенты диффузии ионов в жидкости на много порядков выше, чем в твердом теле, скорость выщелачивания ионов через несколько суток контакта с контактными растворами снижается на 2-4 порядка величины. Например, толщина поверхностного высококремнеземного слоя, при котором наблюдается резкое замедление процесса выщелачивания ионов из стекла, оценивается в ~ 50 нм. При этом скорость диффузии реагента (выщелата) к неразрушенному слою стекла практически сравнивается со скоростью диффузии ионов из объема стекла к поверхности. Влияние температуры на скорость коррозии матрицы многократно превосходит роль всех других факторов вместе взятых. Математически процесс выщелачивания описывается суммой двух экспонент:

$$W = A_1 \exp(-B_1 t) + A_2 \exp(-B_2 t) \quad (5),$$

где A_1 , A_2 , B_1 , B_2 — эмпирические коэффициенты; t — продолжительность выщелачивания.

Механизм выщелачивания компонентов компаунда оценивают также согласно модели диффузии де Гроота и ван дер Слоота [63] по углу наклона прямой зависимости логарифма выхода элемента $\log V_i$ от логарифма времени $\log(t)$ в соответствии с уравнением (6):

$$\log(B_i) = A \log(t) + \log [U_{\max} d (De/\pi)^{1/2}] \quad (6),$$

где U_{\max} – максимальное выщелоченное количество, мг/кг; d – плотность, кг/м³; B_i – суммарный выход элемента i из твердого образца за время контакта с раствором, мг/м², который рассчитывали согласно уравнению (7):

$$B_{i,n} = C_{i,n} \cdot (L/S) \cdot (t_n)^{1/2} / ((t_n)^{1/2} - (t_{n-1})^{1/2}) \quad (7),$$

где A_n – содержание элемента i в растворах после выщелачивания в после периода n , мг/л; L/S – соотношение объема контактного раствора к 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 (6) отвечает следующий механизм выщелачивания элементов [64-67]: $A < 0,35$ – вымывание с поверхности или обеднение поверхностного слоя (в течение или в конце теста); $0,35 < A < 0,65$ – диффузия; $A > 0,65$ – растворение.

1.2.3 Устойчивость компаунда к радиационному облучению

Радиационная устойчивость – способность компаунда сохранять свои свойства, прежде всего структуру и устойчивость к выщелачиванию, при воздействии облучения дозами, которые компаунд получил бы в условиях долговременного хранения РАО. В исследованиях матрицы могут быть подвергнуты внешнему или внутреннему облучению (например, при выдержке матрицы с повышенным содержанием альфа-излучателей).

Гамма-облучение от внешних источников ⁶⁰Со или ¹³⁷Сs широко использовалось для имитации действия β-частиц и γ-лучей на стекла для РАО, особенно в ранних работах [68-71]. Достоинством γ-облучения является большая проникающая способность γ-квантов, позволяющая проводить облучение в объеме образцов и даже непосредственно в контейнерах. Однако γ-облучение керамических образцов практически не оказывает влияния на их структуру (за исключением некоторых керамик на силикатной основе), поэтому этот метод обычно не применяется для

изучения радиационной устойчивости актинидных форм РАО, кроме стекол и стеклокерамик, но они обычно содержат незначительные концентрации актинидов, и в этом случае изучают устойчивость стекломатрицы под действием β - γ -излучения продуктов деления и активированных продуктов коррозии ВАО.

На практике применяют также различные ускоренные частицы – электроны, протоны, α -частицы, ионы других благородных газов (Ne, Ar, Kr, Xe), ионы Pb и реже прочие [72]. При этом можно достичь больших доз за относительно короткое время, однако трудности возникают при последующем анализе облученных образцов, так как повреждения развиваются в очень тонком слое (до сотен нанометров) [72]. Недостатком этой методики является и то, что повреждения распределены гомогенно и не имитируют гетерогенных радиационных эффектов, которые могут иметь место при неоднородном распределении актинидов или продуктов деления в материалах.

Допирование α -излучателями [72] наиболее точно моделирует энергии и продукты распада в компаунде. Допанты равномерно распределяются в образцах и позволяют достичь за несколько лет в лаборатории α -доз, эквивалентных ожидаемым в стекле с ВАО за 10^3 - 10^6 лет. Мощности доз при использовании ^{244}Cm и ^{238}Pu обычно выше более чем в тысячу раз, чем в реальных условиях. Содержание допанта в лабораторных образцах обычно находится в пределах от 0,5 до 5 масс.%. Для имитации радиационных повреждений в этом случае наиболее подходит метод инкорпорирования в матрицу короткоживущих α -излучателей [73-76]. Этот метод позволяет надежно имитировать повреждения при хранении отвержденных РАО в течение 10^3 - 10^6 лет [72]. Доза D , накопленная в образце, допированном актинидным изотопом [α -расп./м³], за время t определяется уравнением (8) [77]:

$$D = (A\rho/\lambda) [1 - \exp(-\lambda t)], \quad (8)$$

где A – удельная активность исходного образца, Бк/кг; ρ - плотность образца, кг/м³; λ - постоянная распада данного изотопа актинида, с⁻¹.

1.3 Заключение к Главе 1

В Главе 1 приведены краткие характеристики двух промышленно применяемых матриц (цементной и стеклоподобной), а также рассмотрены особенности двух типов перспективных минералоподобных матриц - высокотемпературной керамики и низкотемпературных фосфатных матриц - как форм для длительного контролируемого экологически безопасного хранения или захоронения РАО, прежде всего содержащих долгоживущие радионуклиды.

Отмечено, что цементный компаунд характеризуется простотой технологии, широко используется для отверждения НАО и САО, однако его физико-химические показатели качества являются недостаточными для обеспечения надежной изоляции долгоживущих радионуклидов. При этом стеклоподобный компаунд – в настоящее время единственная промышленная матрица для ВАО, однако также не лишенная недостатков, связанных прежде всего с ограничениями при обращении с высокосолевыми отходами сложного состава, содержащими летучие радионуклиды или коррозионные компоненты, а также с высокой вероятностью ухудшения изоляционных свойств и изменения структуры стекломатрицы под влиянием различных факторов (воздействие выщелачивающих растворов, температуры, радиационных эффектов) в условиях длительного размещения отходов. Кроме того, следует отметить как сложности создания высокотемпературных плавителей стекломассы с коротким сроком их эксплуатации, так и нерешенные радиоэкологические проблемы вывода из эксплуатации и ликвидации таких радиационно-опасных объектов.

Отмечена расширяющаяся номенклатура РАО, опыт промышленного обращения с которыми отсутствует, однако применение отработанных

технологий цементирования или остекловывания для отверждения некоторых видов отходов не представляется эффективным вследствие особенностей химического и радионуклидного состава. Вышесказанное подтверждает актуальность поиска новых эффективных матричных материалов.

При этом известно, что природные фосфатные минералы устойчивы в геологической среде, поэтому очевидно, что синтетические аналоги таких минералов являются эффективными матрицами для иммобилизации РАО. При этом особый интерес представляет низкотемпературная МКФ матрица, получаемая при комнатной температуре при реакции между MgO и KH_2PO_4 в водной среде, и у которой основная фаза состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ имеет структуру природного минерала К-струвит.

Из приведенных литературных данных сделано заключение, что особенности и свойства МКФ матрицы, а также некоторые примеры использования такого материала в различных отраслях, указывают на перспективность этой матрицы для решения проблемы иммобилизации широкого спектра РАО. Известны результаты ранее выполненных исследований возможности использования подобных кристаллических материалов для кондиционирования отдельных типов токсичных отходов (например, зола, грунт или пульпы), в том числе содержащих радионуклиды. При этом не проводились систематические исследования полученных компаундов.

Таким образом, перспектива использования МКФ матрицы должна быть обоснована результатами систематического исследования ее свойств, прежде всего надежностью связывания радионуклидов и механической, термической, гидролитической и радиационной устойчивости, а также путем демонстрации эффективности матрицы при иммобилизации РАО, обращение с которыми стандартными методами по ряду причин неэффективно или недопустимо действующими нормами радиационной безопасности.

Последующие главы 2-7 настоящей диссертационной работы посвящены теоретическим и экспериментальным исследованиям для разработки низкотемпературной минералоподобной МКФ матрицы для отверждения РАО.

ГЛАВА 2. ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В МКФ МАТРИЦУ

Настоящая глава² посвящена выбору оптимальных условий получения как холостой МКФ матрицы, так и компаундов на ее основе (далее – МКФ компаунда) по результатам исследований влияния различных факторов, в том числе характеристик оксида магния, соотношения связующих компонентов (дигидрофосфата калия и оксида магния), порядка внесения компонентов в отверждаемую смесь, введения борной кислоты как замедлителя реакции (1) синтеза матрицы и минеральных наполнителей как армирующих добавок. Особое внимание уделено выбору условий отверждения имитаторов жидких РАО сложного химического состава.

2.1 Факторы, влияющие на состав и свойства МКФ матрицы

Настоящий раздел посвящен выбору оптимальных условий получения МКФ матрицы и компаунда для иммобилизации РАО на основании результатов исследования влияния условий иммобилизации на фазовый

² При подготовке данной главы диссертации использованы следующие основные публикации, выполненные автором лично или в соавторстве:

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.

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.

Kulikova S.A., Vinokurov S.E., Khamizov R.K., Vlasovskikh N.S., Belova K.Y., Dzheloda R.K., Konov M.A., Myasoedov B.F. The Use of MgO Obtained from Serpentine in the Synthesis of a Magnesium Potassium Phosphate Matrix for Radioactive Waste Immobilization // *Appl. Sci*. 2021. V. 11. N 1. 220.

Дмитриева А.В., Каленова М.Ю., Куликова С.А., Кузнецов И.В., Кошечев А.М., Винокуров С.Е. Магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации 14С // *Журнал прикладной химии*. 2018. Т. 91. № 4. С.572–577.

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. V. 54. N 13. P.1136-1155.

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

Патент 2645737, Российская Федерация. Способ иммобилизации жидких высокосолевых радиоактивных отходов / Винокуров С.Е., Куликова С.А., Куляко Ю.М., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф., Перевалов С.А., Травников С.С., Трофимов Т.И.; заявитель - ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) (RU); патентообладатель - Российская Федерация, от имени которой выступает Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» (RU).- № 2017119592; заявл. 05.06.2017; опубл. 28.02.2018. Бюл. №7. – 16 с.

состав, структуру, прочность на сжатие и гидролитическую устойчивость синтезированных образцов.

Влияние характеристик оксида магния. Порошок MgO, используемый в качестве затвердителя смеси в реакции (1), в промышленных объемах изготавливают при обжиге при 700-800 °С карбонатных минералов (магнезит MgCO₃ и доломит CaMg(CO₃)₂). При этом состав и структура получаемых порошков MgO могут различаться, что влияет на качество получаемого МКФ компаунда. Так, в работах [37,78-81] отмечена необходимость предварительной высокотемпературной (1300-1500 °С) термообработки MgO для снижения его химической активности и, как следствие, оптимизации скорости реакции (1). Термообработка MgO позволяет уменьшить его удельную поверхность и увеличить размер кристаллов, что в конечном итоге приводит к снижению скорости реакции (1) синтеза МКФ матрицы.

В работе проведено изучение влияния морфологии, размера и состава частиц порошка MgO на фазовый состав и механическую прочность МКФ компаунда. В исследованиях использовали коммерчески доступные образцы порошка MgO с различной квалификацией по химической чистоте (образцы №1-4 в таблице 2.1). Образцы MgO были предварительно прокалены при 1300 °С в течение 3 часов в высокотемпературной лабораторной электропечи SNOL 30/1300 (АВ «UMEGA», Литва).

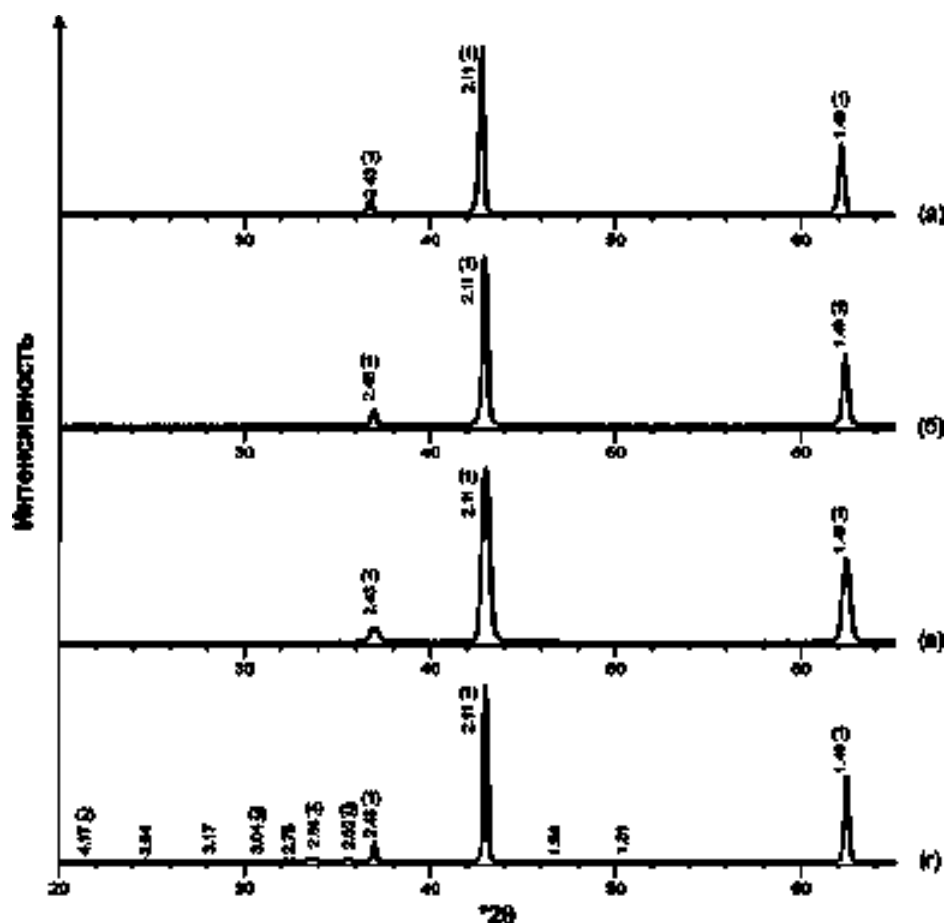
При исследовании фазового состава использованных образцов MgO установлено, что доминирующей фазой во всех изученных образцах является периклаз, который идентифицируется по рефлексам 2,43, 2,11 и 1,49 Å (рисунок 2.1) [82]. Средний размер кристаллитов (d) в изученных образцах MgO рассчитывали по формуле Шеррера (9):

$$d = K \cdot \lambda / FW(S) \cdot \cos(\theta) \quad (9),$$

где θ – положение рефлекса на дифрактограмме; K – фактор формы; FW(S) – уширение рефлекса (полуширина), λ – длина волны рентгеновского излучения.

Таблица 2.1 – Исследованные образцы порошков оксида магния

№ образца	Квалификация по чистоте	ГОСТ	Описание образца	Поставщик
1	х.ч.	4526-75	Мелкодисперсный порошок, белого цвета	ООО «РусХим»
2	ч.д.а.		Гранулированный порошок, белого цвета	АО «Реахим»
3	ч.			АО «Реахим»
4	тех.	844-79	Мелкодисперсный порошок, светло-коричневого цвета	ООО «Группа Магнезит»



1 – MgO (периклаз); 2 – $FeO(OH)$ (гетит); 3 – $CaCO_3$ (кальцит);
 4 – Fe_2O_3 (гематит); 5 – Fe_3O_4 (магнетит)

Рисунок 2.1 – Рентгеновские дифракционные картины образцов оксида магния №1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г)

Установлено, что средний размер кристаллитов образцов № 1-4 составлял 44, 35, 20 и 65 нм, соответственно. Следует отметить, что подготовленные при высокотемпературной обработке образцы MgO не содержат примеси гидроксида магния Mg(OH)₂ (брусит), которая обычно присутствует в значительном количестве (от единиц до десятков масс.%) в исходных коммерческих образцах MgO [78], что приводит к повышению скорости реакции (1) и получению неомогенного компаунда с низкой прочностью.

Отмечено, что образец № 4 (рисунок 2.1г) содержит примеси кристаллических железосодержащих фаз: гетит (4,17 Å), гематит (2,68 Å) и магнетит (2,52 Å), а также кальцит (3,04 Å) и ряд других химических соединений (рефлексы 3,64, 3,17, 3,04, 2,75, 1,94, 1,81 Å), которые невозможно отнести к стандартным минеральным фазам из-за специфических показателей межплоскостных расстояний и низких интенсивностей.

Исследования структуры и элементного состава образцов проводили методом СЭМ (LEO Supra 50 VP (LEO Carl Zeiss SMT Ltd, Германия; Mira3 LM, Tescan, Чехия) с РСМА (X-MAX 50, Oxford Instruments, Великобритания). Поверхность образцов покрывали слоем хрома (толщина 10 нм) методом магнетронного распыления на установке Q150T Turbo-Pumped Sputter Coater (Quorum Technologies, UK) [5]. В исследованиях также использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр Axios Advanced PW 4400/04 (Philips, Нидерланды).

Гранулометрический состав образцов MgO определяли с помощью лазерного дифракционного гранулометра Analysette 22 NanoTec (Fritsch, Германия), в том числе при использовании ультразвука мощностью 70 Вт с частотой 36 кГц. Распределение по размерам рассчитывали по алгоритму, основанному на интегральном уравнении Фредгольма [83].

В результате изучения морфологии, гранулометрического и элементного состава порошков MgO установлено следующее. Образец № 1

состоит из кристаллических частиц размером от 100 нм преимущественно правильной кубической формы и их агломератов (рисунок 2.2а,б). Распределение частиц по размерам - мономодальное со значением 33 мкм и осложнениями в области малых размеров со значениями менее 4, а также 8, 16 и 24 мкм (рисунок 2.3а,б). При этом воздействие ультразвука приводит к разрушению агломератов с размером 25-40 мкм и получению порошка, 95% частиц которого имели размер менее 20 мкм, причем 40% частиц - менее 4 мкм. Общее содержание в образце №1 примесей металлов в расчете на их оксиды составляло не более 0,14 масс.% (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Химический состав образцов MgO (описание образцов приведено в таблице 2.1)

№ образца	Содержание компонентов (в пересчете на оксиды), масс.%	
	MgO	Примеси
1	99,86	SiO ₂ – 0,08; CaO – 0,01; Fe ₂ O ₃ – 0,04; ZnO – 0,01
2	99,28	SiO ₂ – 0,36; CaO – 0,30; SO ₃ – 0,04; MnO – 0,01; NiO – 0,01
3	99,52	SiO ₂ – 0,14; CaO – 0,27; P ₂ O ₅ – 0,07
4	84,86	SiO ₂ – 6,85; CaO – 6,12; Fe ₂ O ₃ – 1,84; P ₂ O ₅ – 0,16; SO ₃ – 0,08; Cr ₂ O ₃ – 0,05; TiO ₂ – 0,04

Образец № 2 состоял из гранулированных частиц преимущественно правильной сферической формы (рисунок 2.2в,г) и их агломератов, при этом 75% частиц порошка с размером 50-200 мкм (бимодальный характер распределения частиц с модами 86 и 204 мкм), 15% - менее 50, а 10% – более 200 мкм (рисунок 2.3в,г). После воздействия ультразвука агломераты размером 80-180 мкм разрушались, а размер 90% полученных частиц стал менее 80 мкм, а 10% - более 180 мкм. Среднее содержание равномерно распределенных примесей SiO₂ и CaO в образце №2 составило 0,36 и 0,30 масс.%, соответственно, а также обнаружены в следовых количествах сера, марганец и никель (таблица 2.2).

Отмечено, что состав и морфология частиц образцов № 2 и 3 в целом аналогичны (рисунки 2.2д,е и 2.3д,е). Примеси SiO₂, CaO и P₂O₅ в образце № 3 составили в среднем 0,14, 0,27 и 0,07 масс.%, соответственно (таблица 2.2). При этом содержание кремния в отдельных обнаруженных частицах достигало 1,26 масс.%, а кальция – 1,14 масс.%.

Образец № 4 – порошок, состоящий из частиц неправильной формы (рисунок 2.2ж,з) с средним размером около 20-30 мкм с отдельными агломератами до 55 мкм, что в целом идентично образцу №1. Распределение частиц по размерам имело бимодальный характер с модами 23 и 42 мкм (рисунок 2.3ж,з). Установлено незначительное воздействие ультразвука на распределение частиц по размеру, что указывает на низкую агломерированность образца. В образце обнаружены отдельные кристаллические частицы (рисунок 2.2з), обогащенные по примесным металлам, что соответствует результатам изучения фазового состава образца (рисунок 2.1г). Содержание кремния и кальция в таких частицах достигало 19,0 и 7,7 масс.%, соответственно, а меди и алюминия – около 0,3 и 0,1 масс.%, соответственно. Образец № 4 также содержал примеси кварца и пирита.

Таким образом, классификация по химической чистоте исследованных образцов MgO соответствовала заявленной поставщиками. Отмечены значительные различия в морфологии частиц порошков: средний размер частиц образцов № 1 и 4 до 10 раз меньше размера частиц образцов № 2 и 3. При этом результаты изучения минерального состава и особенностей морфологии и размеров частиц образца № 4 позволяют предположить, что этот образец подвергался предварительному химическому воздействию (вероятно, кислотной обработке).

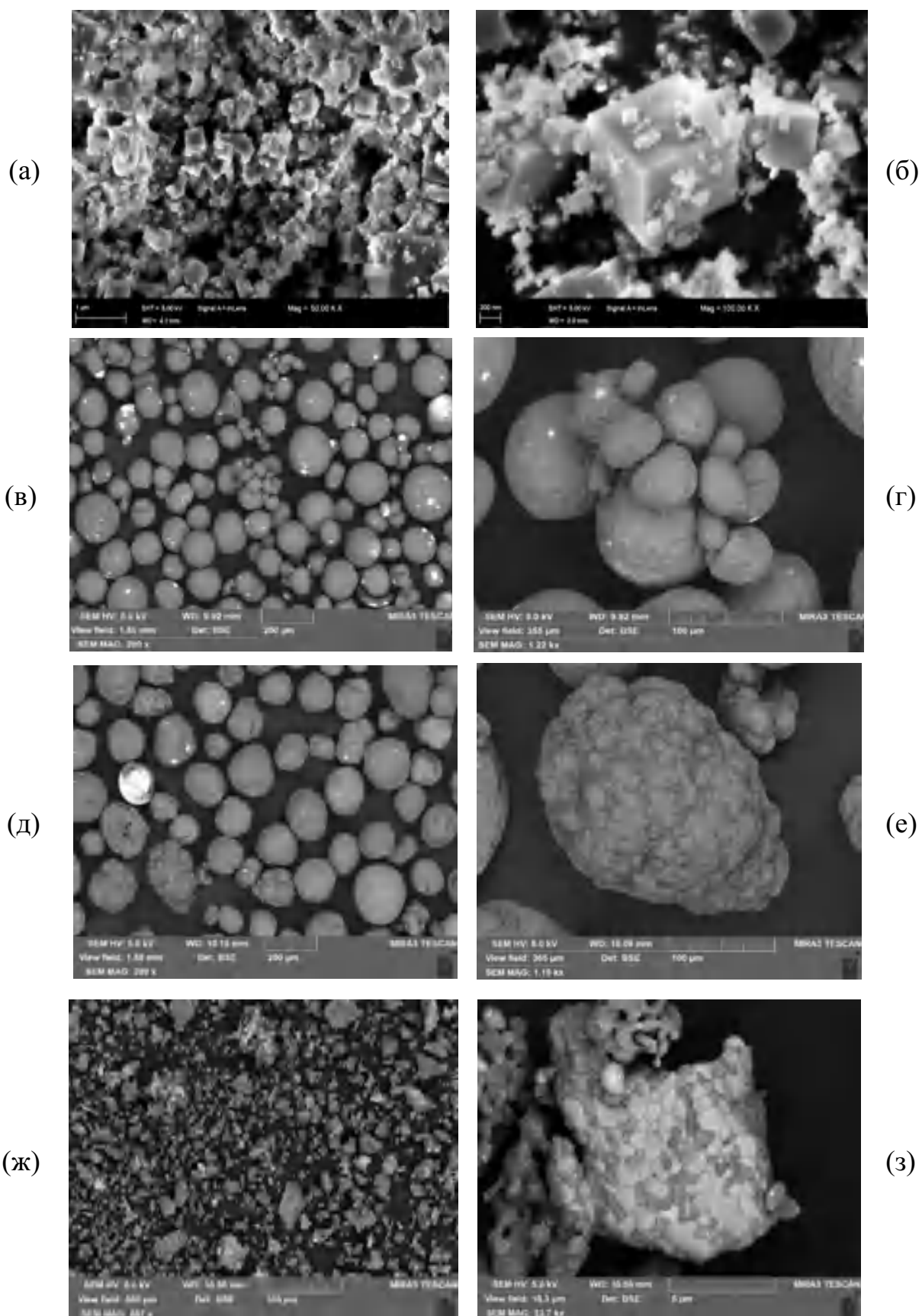


Рисунок 2.2 – СЭМ изображения образцов оксида магния №1 (а, б), 2 (в, г), 3 (д, е) и 4 (ж, з) в обратно-отраженных электронах при различном увеличении

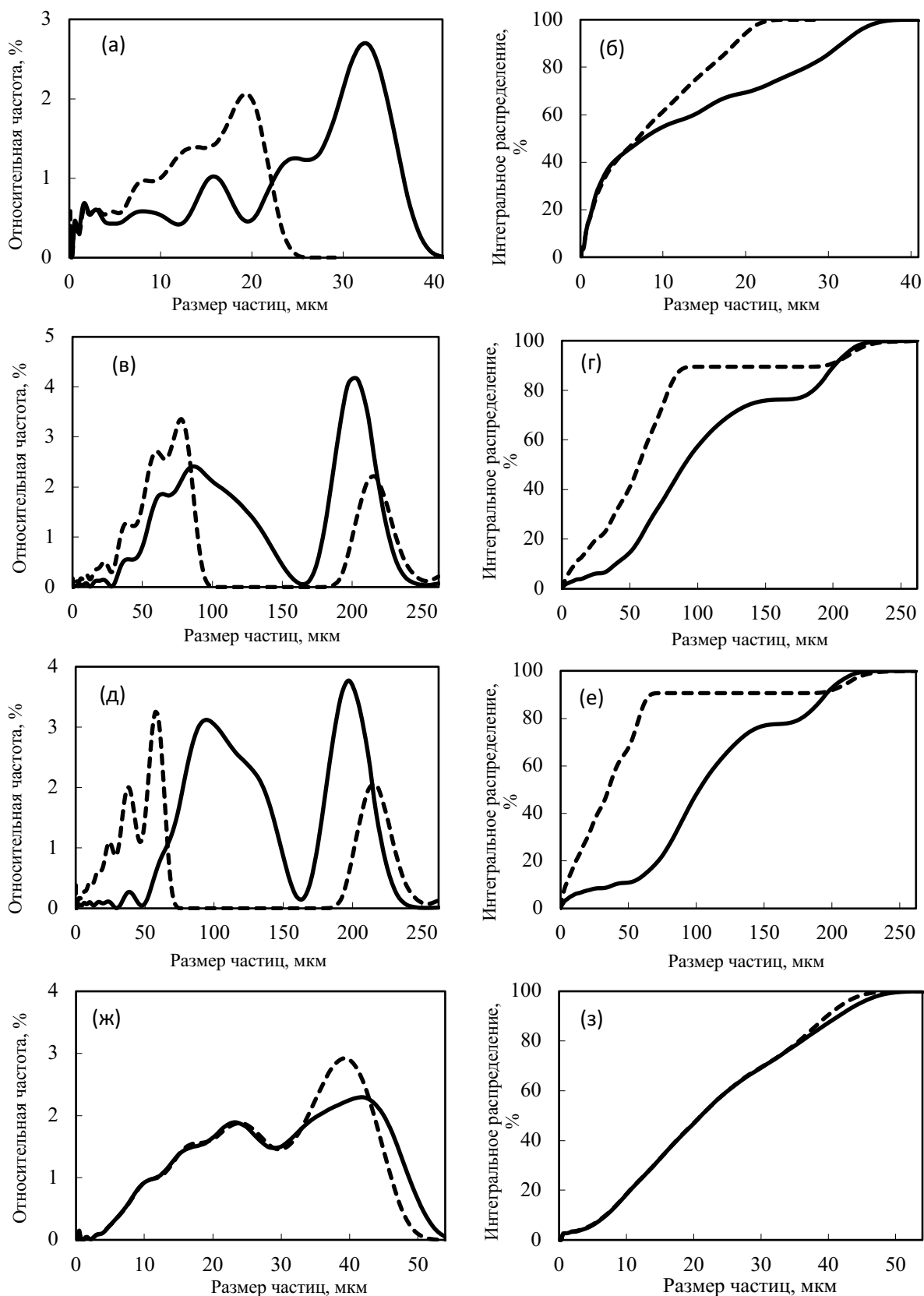


Рисунок 2.3 – Распределение по размерам частиц образцов оксида магния №1 (а, б), 2 (в, г), 3 (д, е) и 4 (ж, з) (кривая штрихом – после воздействия ультразвука на порошки)

Влияние соотношения связующих компонентов. В предварительных исследованиях установили, что прочный монолитный образец МКФ матрицы получается при использовании исследованного образца MgO №1 (см. таблицу 2.1). Влияние соотношения MgO на примере образца №1 и KH_2PO_4 (ТУ 6-09-5324-87, ХИММЕД, Россия) в работе оценивали по данным прочности на сжатие образцов МКФ матрицы при отверждении бидистиллированной воды ($\text{pH } 6,6 \pm 0,1$). Прочность на сжатие синтезированных образцов определяли согласно методики [56] на испытательной машине Cybertronic 500/50 кН (Testing Bluhm & Feuerherdt GmbH, Германия) и на лабораторном испытательном прессе ПРГ-1-50 (ВНИИР, Москва, Россия). В испытаниях использовали образцы кубической формы размером $2 \times 2 \times 2$ см (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Примеры холостых образцов МКФ матрицы

Прочность образцов МКФ матрицы, приготовленных по стехиометрии реакции (1) составляет около 7,6 МПа, что в целом соответствует нормативным требованиям (не ниже 5 МПа). При этом введение избытка MgO сверх стехиометрии реакции приводит к существенному росту прочности. Так, при соотношении $\text{MgO} : \text{KH}_2\text{PO}_4 = 4:3$ (избыток оксида магния 78 масс.%) прочность на сжатие значительно возрастает до значений $33,3 \pm 1,5$ МПа. С другой стороны, нецелесообразно использование

значительного избытка реагента. По данным в таблице 2.3 можно заключить, что оптимальным для синтеза МКФ матрицы является избыток MgO относительно стехиометрии реакции (1) в количестве 10-15 масс.%, что обеспечивает требуемую прочность $13,5 \pm 1,0$ МПа, что отвечает требованиям как для цементного, так и стеклоподобного компаунда (таблица 1.3). Данный вывод подтвержден в работе [84]

Таблица 2.3 – Зависимость прочности на сжатие образцов МКФ матрицы от соотношения связующих компонентов

Массовое соотношение MgO:KH ₂ PO ₄	Избыток MgO относительно стехиометрии реакции (1), %	Прочность на сжатие, МПа
0,9:3	0	$7,6 \pm 0,1$
0,95:3	5	$10,8 \pm 0,3$
1:3	10	$13,5 \pm 1,0$
1,05:3	15	$13,3 \pm 0,2$
1,2:3	25	$17,1 \pm 0,7$
1,3:3	31	$18,3 \pm 0,9$
1,4:3	36	$26,7 \pm 0,7$
1,5:3	40	$27,6 \pm 0,6$
2:3	55	$29,8 \pm 1,1$
3:3	70	$31,0 \pm 1,0$
4:3	78	$33,3 \pm 1,5$

Известны результаты более поздних работ по исследованию влияния соотношения связующих. Например, в работе [85] было показано, что время схватывания смеси увеличивается с ростом массового отношения дигидрофосфата калия и оксида магния от 0,2 до 1. При этом следует снова отметить, что введение такого значительного избытка оксида магния нецелесообразно как с точки зрения минимизации объема отвержденных

отходов, так и экономической эффективности, потому что приводит к повышению стоимости технологии.

Таким образом, в разработанной в работе методике синтеза МКФ матрицы MgO следует использовать в избытке 10 масс.% относительно стехиометрии реакции (1), что соответствует массовому соотношению реагентов $MgO : H_2O : K_2HPO_4 = 1 : 2 : 3$ [86]. Следует отметить, что набор прочности матрицы практически завершается уже на 12-14 сутки (рисунок 2.5), что существенно быстрее цементного компаунда, достигающего целевой прочности обычно не ранее 28 суток. При этом прочность полученных образцов матрицы сохраняется при длительной выдержке. Так, в работе [87] подтверждено, что МКФ матрица может быстро достигать высокой прочности.

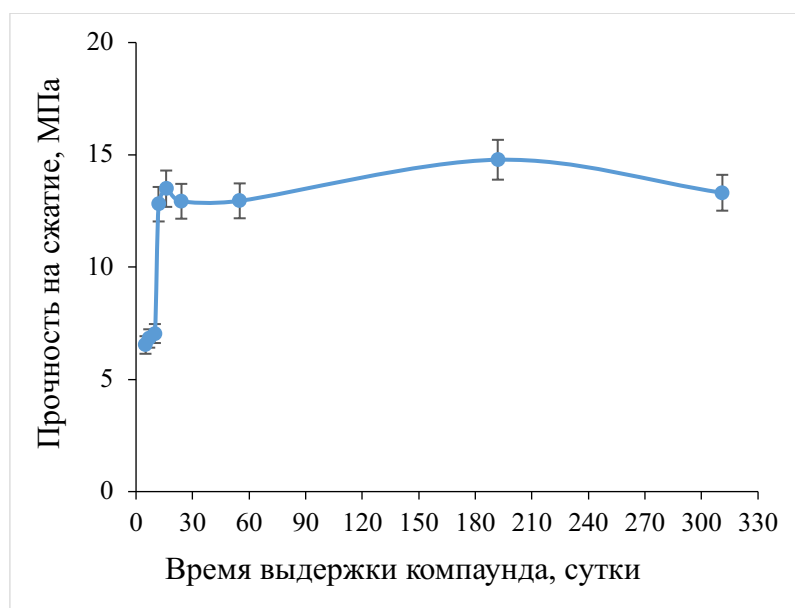


Рисунок 2.5 – Зависимость прочности на сжатие МКФ матрицы от времени выдержки образцов

Влияние борной кислоты как замедлителя реакции образования МКФ матрицы. Реакция (1) синтеза МКФ матрицы экзотермическая, проходит относительно интенсивно и с выделением тепла. Для снижения скорости реакции (1) обычно используют борную кислоту (H_3BO_3) [88,89] или тетраборат натрия ($Na_2B_4O_7$) или трифосфат натрия [90,91]. Ранее было отмечено, что уже при добавлении около 0,5 масс.% H_3BO_3 образуется

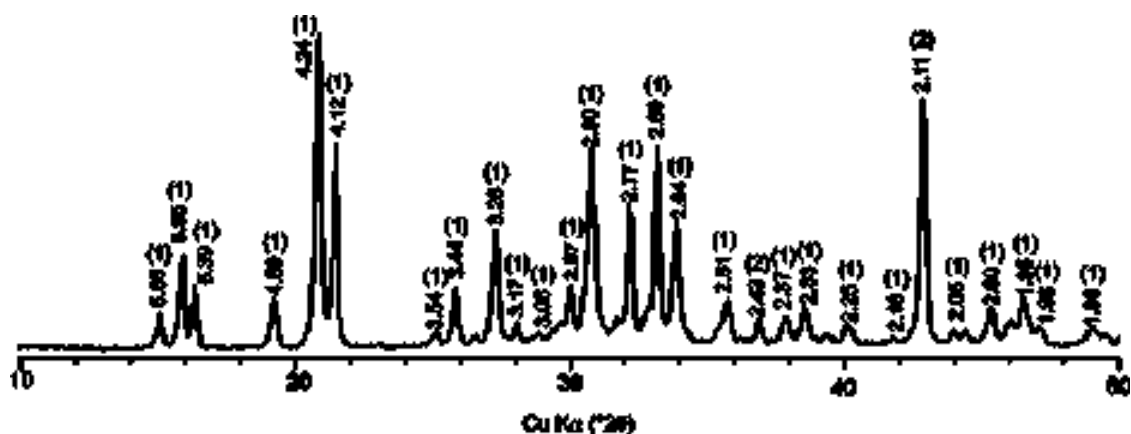
покрытие на частицах оксида магния, что снижает скорость реакции (1) [5,37]. Оптимальное количество борной кислоты оценивали по изменению прочности на сжатие в соответствии с приемлемым временем для перемешивания и переноса смеси в формы до начала схватывания и образования МКФ матрицы. Установлено, что внесение до 1,5 масс.% H_3BO_3 увеличивает время схватывания смеси с примерно 5 мин до приемлемых 20 мин, что позволяет перемешать смесь до однородного состояния и перенести полученную смесь в формы для последующей выдержки образцов. При этом количество H_3BO_3 следует ограничить 2,0 масс.%, так как превышение этого содержания приводит к существенному снижению прочности матрицы от 13,5 МПа до границы допустимого предела - около 5,9 МПа (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Время схватывания смеси и механическая прочность образцов МКФ матрицы с размерами $2 \times 2 \times 2$ см при различном содержании борной кислоты

Содержание H_3BO_3 в образце, масс.%	Время схватывания смеси, мин	Прочность на сжатие, МПа
0,5-1,5	15	$13,5 \pm 1,0$
2,0	20	$10,9 \pm 1,1$
2,5	30	$5,9 \pm 0,4$

В то же время можно отметить, что при отверждении жидких солевых РАО в свою очередь снижается скорость образования матрицы. Так, в недавней работе [92] изучали процесс гидратации и микроструктуру образцов МКФ матрицы с высоким содержанием нитратов (более 5 масс.%). Показано, что отверждение раствора нитрата калия не оказало влияния на образование аналога К-струвита, но привело к замедлению роста рН во время процесса гидратации МКФ матрицы по реакции (1) и, соответственно, к замедлению времени схватывания смеси.

Фазовый состав полученных при выбранном соотношении связующих образцов МКФ матрицы в работе исследовали на рентгеновском дифрактометре Ultima-IV (Rigaku, Япония); для расшифровки данных использовали программный пакет Jade 6.5 (MDI) с базой данных PDF-2. Установлено, что образцы матрицы, образующиеся согласно разработанной методике, имеют кристаллическую структуру (рисунок 2.6), отвечающую составу целевой фазы $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, параметры которой соответствуют природному минералу К-струвит [2]. В составе синтезированных образцов МКФ матрицы также присутствует не вступивший в реакцию оксид магния; пики соответствуют периклазу. По данным работы [93], на частицах MgO кристаллизуются частицы целевой фазы $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$.



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

Рисунок 2.6 – Рентгеновская дифракционная картина МКФ матрицы, полученной при использовании порошка MgO №1

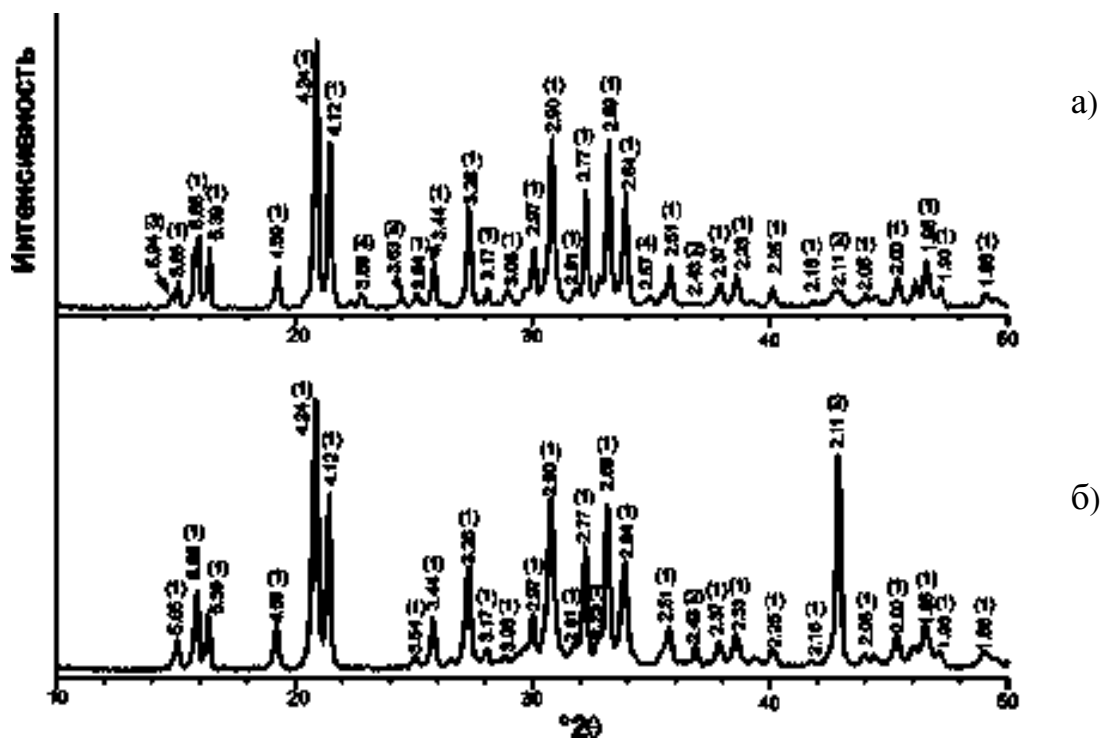
Следует также отметить отсутствие фазы непрореагировавшего связующего KH_2PO_4 , потому что известно [94], что его избыток в составе компаунда оказывает негативное влияние на качество, прежде всего приводит к недостаточной водостойкости компаунда. Данный фосфат, оставшийся непрореагировавшим в микроструктуре матрицы, обладает высокой растворимостью, и при погружении образцов в воду приводит к образованию их открытой пористости, а также к значительному набуханию.

Полученные результаты получили подтверждение также в работе [95], где отмечено, что при различных мольных соотношениях Mg/P образуются разные продукты реакции. При отношении Mg/P ниже 0,64 продуктом гидратации является аналог минерала ньюбериит $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, от 0,64 до 0,67 - $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, а от 0,67 до 1 - $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Когда отношение Mg/P превышает 1, то образуется целевая кристаллическая МКФ матрица $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вместе с непрореагировавшим MgO. В работе [96] отмечено, что образование целевой кристаллической фазы К-струвит включает в себя формирование начальной переходной фазы – ньюбериит $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а с увеличением pH эта фаза растворяется, приводя к кристаллизации фазы К-струвита.

Исследование образцов матрицы, полученных при использовании различных образцов MgO. Образцы матрицы при использовании порошков MgO получали по реакции (1) при выбранном массовом соотношении MgO : H₂O : KH₂PO₄ = 1 : 2 : 3, за исключением компаунда, синтезированного с использованием образца MgO № 4, где данное соотношение составляло 1.2 : 2 : 3 из-за пониженного содержания MgO в образце (таблица 2.3). Время схватывания реакционной смеси с использованием образцов № 1 и 4 составило около 20 минут, а образцов № 2 и 3 – около 20 часов. Полученные образцы компаундов кубической формы со стороной 2 см выдерживали во фторопластовых формах в течение 15 суток для набора прочности.

Прочность на сжатие полученных МКФ компаундов, приготовленных при использовании образцов оксида магния № 1 и 4, составляла 12-18 МПа, что соответствует действующим требованиям к компаундам для отверждения ЖРО – не менее 5 МПа [10]. В то же время компаунды, полученные при использовании образцов оксида магния № 2 и 3, расслоились и оказались хрупкими, очевидно, из-за крупных размеров и высокой агломерированности частиц порошков, что препятствовало полному протеканию реакции формирования МКФ матрицы и, как следствие, привело к снижению гомогенности и механической прочности компаундов.

Установлено, что основной кристаллической фазой всех полученных образцов является целевая фаза состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ – аналог К-струвита [2] (основные рефлексы при 4,24 и 4,12 Å) (рисунки 2.6 и 2.7). При этом отмечено, что образцы, синтезированные с использованием образцов оксида магния №2 и 3, содержат примесные фазы со структурой гексагидрата гипофосфита магния ($Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$) и шертелита ($Mg(NH_4)_2H_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) (рисунок 2.7а). Возможно, что наличие данных фаз приводит к их низкой прочности на сжатие, как было показано выше. Кроме того, присутствие легкорастворимой фазы $Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$ (растворимость 11,8 г/100 мл воды) может привести к разрушению компаунда в течение его длительного хранения при возможном контакте с грунтовыми водами.



1 – $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (К-струвит); 2 – MgO (периклаз); 3 – $Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$ (магния гипофосфит гексагидрат); 4 – $Mg(NH_4)_2H_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (шертелит)

Рисунок 2.7 – Рентгеновские дифракционные картины МКФ компаунда, полученного при использовании образцов оксида магния №2 (а) и №4 (б)

В то же время использование высококристаллического образца оксида магния № 4 позволяет синтезировать МКФ матрицу (рисунок 2.7б), несмотря на невысокую квалификацию образца по химической чистоте. Таким

образом, эффективность использования коммерчески доступного образца № 4 (его стоимость до 10 раз ниже стоимости образцов № 1-3) указывает на перспективность практического использования порошков с чистотой «тех.» для отверждения ЖРО по крайней мере для отходов для приповерхностного захоронения, однако при условии контроля содержания оксида магния и соответствующей корректировки соотношения связующих в реакции (1).

Таким образом, установлено, что необходимым условием для приготовления минералоподобного МКФ компаунда с высокой механической прочностью (в среднем около 15 МПа), соответствующей требованиям к матричным материалам для отверждения ЖРО, наряду с предварительной высокотемпературной ($\geq 1300^\circ\text{C}$) обработкой используемого оксида магния, является размер частиц порошка не более 50 мкм при высокой степени их кристалличности (размер кристаллитов не менее 40 нм). При этом также отмечено, что примеси в MgO соединений металлов, прежде всего кремния, кальция и железа, не оказывают существенного влияния на условия синтеза и механическую прочность компаунда.

Апробация оксида магния, полученного из серпентинита. Оксид магния – необходимый затвердитель в реакции (1) для синтеза МКФ матрицы, изготавливается обычно путем обжига карбонатных минералов – магнезита [97] и доломита [98]. Реагент широко используется для получения огнеупоров в производствах стали и цемента (70-80% мирового потребления), в электротехнике, сельском хозяйстве, для очистки сточных вод и абсорбции газов. Представленный на рынке MgO с чистотой не менее 99 масс.% имеет высокую стоимость – до 5 тыс. долларов США за тонну. При этом очевидно, что для конкурентоспособности технологии отверждения РАО с использованием МКФ матрицы следует использовать более дешевое сырье, например, чтобы стоимость MgO была на уровне стоимости портландцемента (300–400 долларов США за тонну).

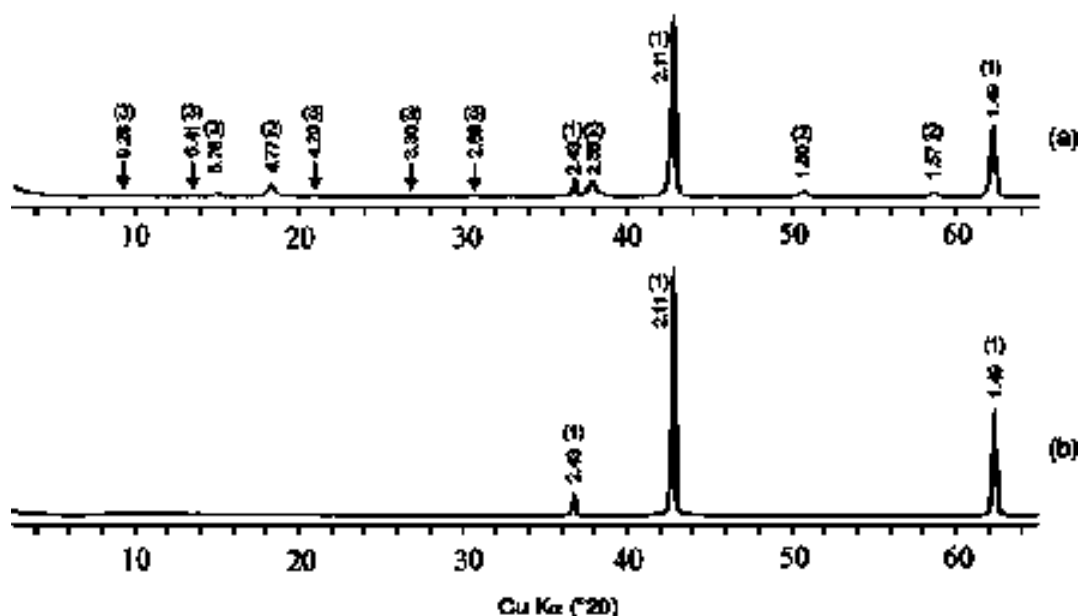
По этой причине одна из задач работы состояла в поиске экономически выгодного подхода к синтезу МКФ матрицы посредством использования MgO с низкой стоимостью производства. В этой связи особый интерес представляет природный минерал - серпентинит $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, который содержит 32–38% MgO [99]. Известны различные технологии переработки серпентинита при использовании минеральных кислот: серноокислый [100], азотноокислый [99] и соляноокислый [101] методы. Исследования были направлены на определение характеристик порошка MgO, полученного из серпентинита по практически безотходной методике, приведенной в работе [102], а также на определение состава, механической прочности и гидrolитической устойчивости приготовленных по разработанной методике образцов МКФ матрицы. В качестве источника оксида магния использовали усредненный образец серпентинита из месторождения «Беденское» (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Химический состав использованного образца серпентинита, масс.%

MgO	SiO ₂	Fe ₃ O ₄	CaO	NiO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Потери
38,05	39,96	8,55	0,63	0,36	0,33	0,32	0,11	0,06	0,02	0,01	11,30

При исследовании фазового состава полученных образцов MgO установлено, что доминирующей фазой в изученных образцах является целевая фаза со структурой периклаза, который идентифицируется по рефлексам 2,43, 2,11 и 1,49 Å (рисунок 2.8). Средний размер кристаллитов MgO и прокаленного MgO при 1300 °C в течение 3 часов в муфельной печи составил 40 и 62 нм соответственно, что соответствует определенным нами требованиям к качеству MgO. Следует отметить, что образцы MgO после их высокотемпературной обработки не содержат примесей Mg(OH)₂ (брусит) и Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O (гидромагнезит) (рисунок 2.8б), которые присутствуют в количестве около 21 и около 7 масс.% соответственно в исходном образце

MgO (рисунок 2.8а). Выше отмечено, что наличие таких фаз в MgO при синтезе МКФ матрицы крайне нежелательно, потому что их наличие приводит к недопустимому увеличению скорости реакции (1) и получению неоднородного соединения с низкой прочностью. Прокаленный порошок MgO имел высокую химическую чистоту (таблица 2.6), общее количество примесей составляло 0,22 масс. %.



1 – MgO (периклаз); 2 – Mg(OH)₂ (брусит), 3 – Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O (гидромагнезит)

Рисунок 2.8 – Рентгеновские дифракционные картины порошков MgO: исходного (а) и прокаленного (б)

Таблица 2.6 – Химический состав прокаленного образца MgO, масс. %

MgO	Примеси
99,78	SiO ₂ – 0,10; CaO – 0,08; Fe ₂ O ₃ – 0,01; MnO – 0,02; P ₂ O ₅ – 0,01

При исследовании морфологии частиц порошка MgO установлено, что исходный образец состоит из частиц неправильной формы размером от нескольких до десятков мкм (рисунок 2.9а), а их расположение на

поверхности характерно для $Mg(OH)_2$ (рисунок 2.9б). После прокаливания морфология MgO изменилась с чешуйчатой на кубические кристаллы (рисунок 2.9в).

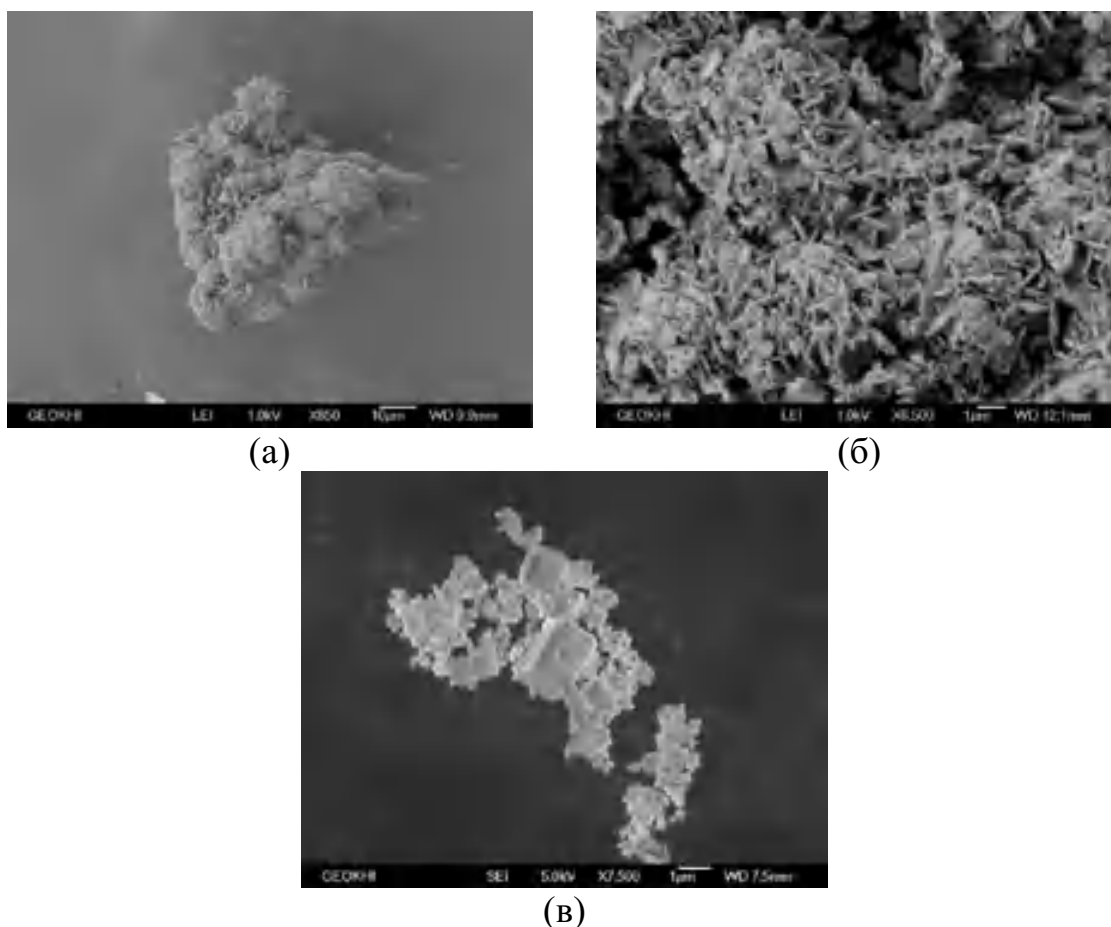
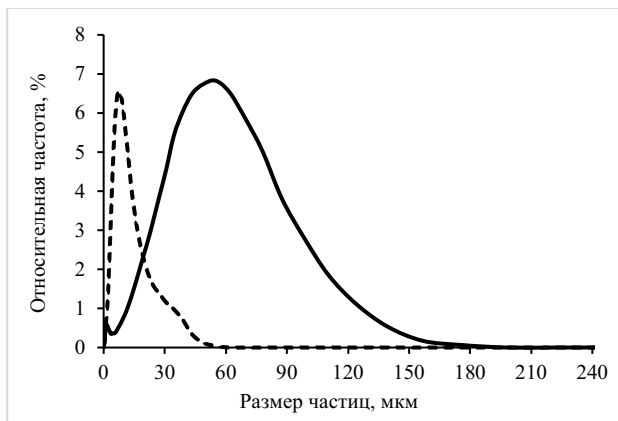


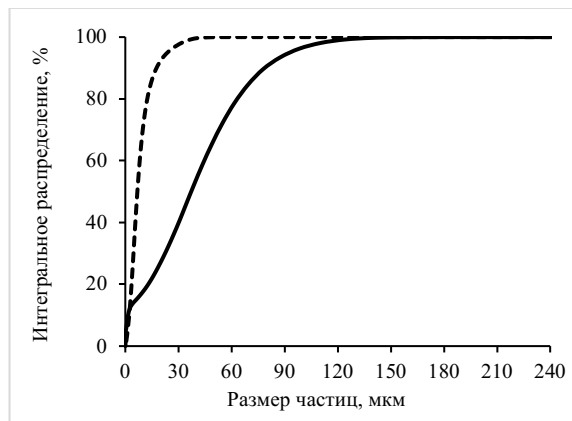
Рисунок 2.9 – СЭМ изображения порошков MgO : исходного (а,б) и прокаленного MgO (в)

Гранулометрический состав образцов MgO определяли с помощью лазерного дифракционного гранулометра SALD-7500 nano (Shimadzu, Япония), в том числе с использованием ультразвука мощностью 60 Вт в течение 5 минут. Распределение агломератов частиц по размерам исходного и прокаленного порошка MgO можно охарактеризовать как мономодальное со значением около 55 мкм и осложнением в области малых размеров со значениями менее 1 мкм (рисунок 2.10а) и менее 3 мкм (рисунок 2.10в) соответственно. Воздействие ультразвука на образцы MgO привело к разрушению крупных агломератов. Так, в результате воздействия ультразвука на исходный порошок около 56% частиц приобрели размер

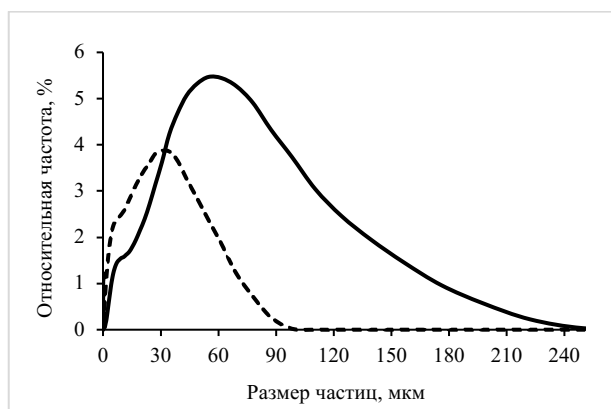
менее 8 мкм (рисунок 2.10а,б), а в случае прокаленного порошка около 79% – менее 31 мкм (рисунок 2.10в,г). Отмечено, что в целом прокаливание приводит к частичной агломерации частиц MgO, например, к увеличению количества агрегатов размером около 100 мкм (рисунок 2.10г).



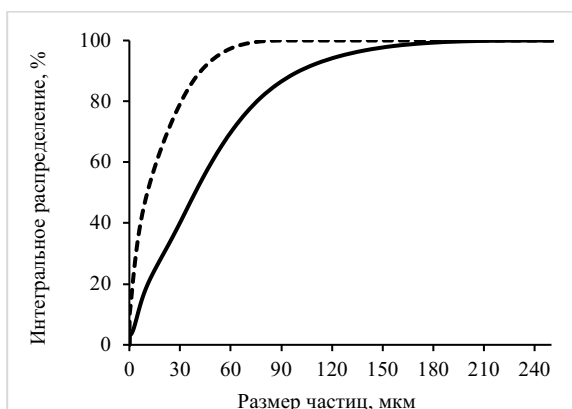
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 2.10 – Распределение по размерам порошков MgO: исходного (а, б) и прокаленного MgO (в, г) (штриховая кривая - после воздействия ультразвука на порошки)

Адсорбционные измерения образцов MgO выполняли на автоматическом сорбтометре ASAP 2000 (Micromeritics, Norcross, GA, США); расчет удельной поверхности проводили с помощью пакета программ Micromeritics. Установлено, что исходный порошок MgO обладал большой удельной поверхностью (64,5 м²/г), очевидно, из-за его чешуйчатой

структуры (рисунок 2.9б). При этом в результате прокаливании порошка MgO удельная поверхность оксида магния снижалась до 5,4 м²/г.

Для синтеза МКФ матрицы использовали прокаленный порошок MgO. Полученную смесь помещали во фторопластовые формы. Готовили кубические образцы МКФ матрицы размером 2×2×2 см и выдерживали не менее 15 суток до затвердевания в атмосферных условиях. Прочность на сжатие полученных образцов МКФ матрицы составила не менее 6,2 МПа, что соответствует нормативным требованиям к цементному компаунду (см. таблицу 1.3). Подтверждено, что основной фазой образцов является целевая кристаллическая фаза MgKPO₄·6H₂O; дифракционная картина аналогична представленной на рисунке 2.3.

Таким образом, подтверждена возможность применения для синтеза МКФ матрицы порошка MgO, полученного при переработке широкодоступного минерального сырья – серпентинита – практически безотходным и экономически выгодным способом.

2.2 Выбор условий отверждения радиоактивных отходов в МКФ матрицу в зависимости от их химического состава

Методика отверждения РАО с использованием МКФ матрицы различается при обращении с отходами сложного химического и радионуклидного состава, в том числе сильнокислых или сильнощелочных отходов. Кроме того, некоторые типы РАО характеризуются наличием в их составе летучих компонентов, что значительно усложняет подходы к их кондиционированию. В работе решались задачи по оптимизации подходов к отверждению с использованием МКФ матрицы отходов, содержащих ионы аммония [103] или радиоуглерод [104]. Ниже представлены результаты выбора условий иммобилизации имитаторов РАО различного состава в МКФ матрицу.

2.2.1 Отверждение отходов, содержащих азотную и серную кислоты, актиниды и ионы аммония

Исследования проводили на примере имитатора высокосолевого упаренного рафината экстракционного аффинажа плутония и нептуния ФГУП «ПО «Маяк», относящегося к категории САО и содержащего 300 и 150 г/л азотной и серной кислот, соответственно (4,8 и 1,5 моль/л соответственно), 250 г/л нитрата аммония и 65 г/л нитрата Fe(III). Отверждение такого типа ЖРО в цементный компаунд ограничено высоким содержанием альфа-излучателей, а также образованием токсичного аммиака, что запрещено НП-019-15 [10]. Высокое содержание сульфатов в свою очередь ограничивает возможности остекловывания таких отходов, связанное с высокой вероятностью получения неомогенного компаунда. В раствор-имитатор САО также вносили нитраты цезия и стронция в количестве 2,56 и 1,92 г, соответственно. В результате получили раствор-имитатор САО с плотностью 1,37 г/см³.

Предварительно выбрали условия нейтрализации полученного сильнокислого раствора до $\text{pH} \geq 2$. Установлено, что внесение в раствор-имитатор САО порошков оксида магния или кальция приводило к выделению аммиака, а также к образованию осадка, видимо, сульфатов металлов, что, во-первых, в промышленных условиях значительно затруднит передачу нейтрализованных САО в узел отверждения и, во-вторых, может привести к отложению малорастворимых сульфатов металлов в трубопроводе. В то же время постепенная подача водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 15 моль/л (~600 г/л) под слой раствора-имитатора САО при перемешивании магнитной мешалкой позволила проводить эффективную нейтрализацию раствора-имитатора САО и получать либо слабокислый раствор с $\text{pH} \sim 2$, что не приводило к гидролизу находящего в САО железа, либо суспензию САО с гидроксидом железа с $\text{pH} \sim 5,5$, при котором не наблюдали начало выделения аммиака из

полученной суспензии. Максимальное содержание солей в полученном нейтрализованном имитаторе САО составило 980 г/л.

Наполнение образцов компаунда (рисунок 2.11) по солям раствора-имитатора САО при отверждении в компаунде согласно выбранного соотношения связующих (см. раздел 2.1), составляло 20,8 масс.%, а прочность на сжатие – в диапазоне 10–15 МПа [105]. При этом отмечено, что величина рН 2 или 5,5 раствора-имитатора САО после нейтрализации заметного влияния на прочность компаунда не оказывала. В то же время при попытке повысить наполнение компаунда по солям САО установлено, что прочность образцов с избытком количества воды относительно стехиометрического, необходимого для формирования МКФ матрицы, приводило к снижению механической прочности компаунда до значений ниже нормативных требований. Так, в случае образца с наполнением 26 масс.% по солям имитатора САО его прочность составила всего 3,1 МПа. Повышение наполнения по солям возможно при более высокой кратности упаривания САО, что однако ограничивается требованиями радиационной безопасности.

Очевидно, что выделение газов при отверждении отходов будет приводить к снижению качества получаемых компаундов, в том числе нарушается их гомогенность, повышается пористость и, как следствие, снижается механическая прочность. Образование и выделение аммиака при отверждении имитатора САО в МКФ матрице и последующей выдержке полученных образцов контролировали при использовании установки (рисунок 2.12), включающей герметичную колбу, куда предварительно заливали подготовленную и не успевшую затвердеть смесь для иммобилизации имитатора САО. Через колбу прокачивали воздух в течение 3 суток, и полученную газовую смесь пропускали через водный 0,01 н раствор серной кислоты.

Содержание аммиака в полученном растворе определяли согласно ГОСТ 33045-2014 [106]. Метод основан на способности ионов аммония

образовывать окрашенное соединение с реактивом Несслера ($K_2HgI_4 \cdot NaOH$, ТУ 6-09-2089-77, ООО «Уральский завод химической продукции», Россия). Интенсивность окраски раствора, пропорциональную массовой концентрации ионов аммония, определяли при длине волны пика в интервале 385-400 нм (спектрофотометр Unicam UV 300, США). Определение содержания ионов аммония в растворах проводили по предварительно построенной калибровочной прямой (рисунок 2.13).

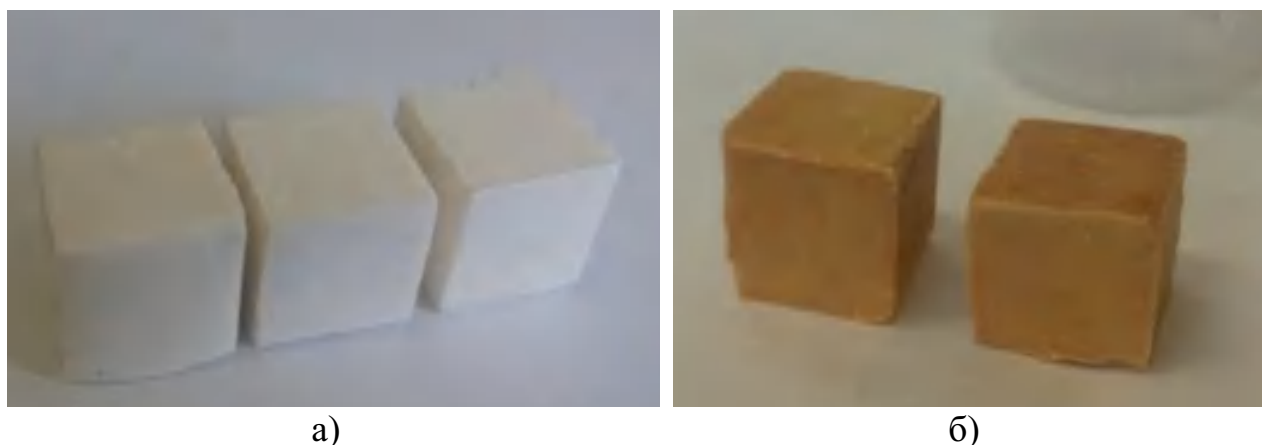


Рисунок 2.11 – Внешний вид полученных образцов МКФ компаунда после отверждения раствора-имитатора САО (размер 2×2×2 см), нейтрализованного до pH: а) 2,0; б) 5,5



Рисунок 2.12 – Установка для контроля выделения аммиака при отверждении имитатора САО в МКФ компаунде

В результате установили, что при отверждении раствора с рН 2,0 аммиак в улавливающем растворе не обнаружен, а при отверждении раствора с рН 5,5 установлено выделение аммиака в количестве 0,04 мг из образца массой 50 г за 3 суток выдержки, однако выделение даже такого небольшого количества токсичного аммиака недопустимо. Таким образом, в случае отверждения САО, содержащих ионы аммония, следует проводить предварительную нейтрализацию отходов раствором гидроксида натрия до рН около 2, что также позволит снизить расход связующих реагентов для образования МКФ матрицы при нейтрализации больших объемов производственных растворов САО.

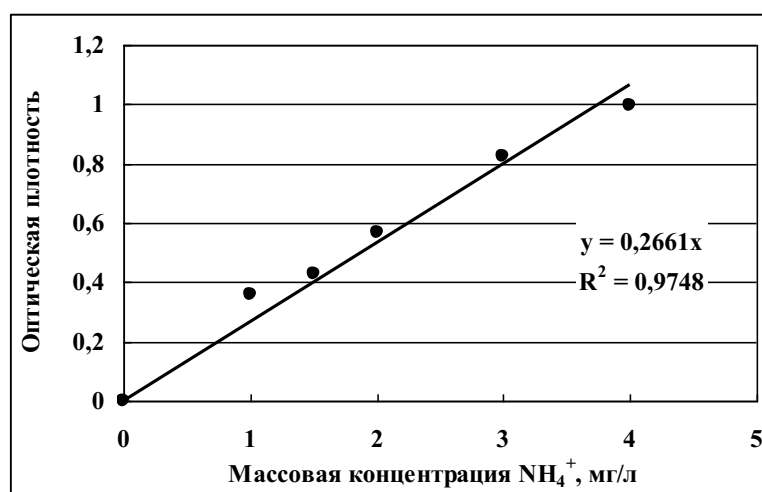


Рисунок 2.13 – Калибровочная прямая для спектрофотометрического определения аммиака в растворах согласно ГОСТ 33045-2014 [5]

В подтверждение эффективности данного способа исследовали фазовый состав полученного компаунда и установили, что его основу составляет целевая кристаллическая фаза МКФ матрицы состава $\text{Mg}(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в которой аммоний частично замещает калий. Результаты исследования компаунда, содержащего ионы аммония, детально рассмотрены в главе 3, раздел 3.2.3.

2.2.2 Особенности иммобилизации в МКФ матрицу радиоактивных отходов с радиоуглеродом

В настоящее время разрабатываются новые типы реакторов на быстрых нейтронах и новые виды топлива, а также новые методы переработки ОЯТ. Так, предложена комбинированная пирохимическая и гидрометаллургическая технология (так называемый «РН-процесс») переработки смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ОЯТ реакторной установки БРЕСТ-ОД-300 со свинцовым теплоносителем [107]. При гидрометаллургической переработке СНУП ОЯТ практически весь ^{14}C , образованный в результате реакции захвата нейтронов азотом, выделяется в газовую фазу в виде диоксида углерода на операции окисления (волоксидации) топлива и отделения его от оболочек твэлов. Образующийся углекислый газ, содержащий ^{14}C , направляют в абсорбционную колонну, которая орошается водным раствором гидроксида натрия в циркуляционном режиме [108]. Для регенерации раствора NaOH используют $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который концентрирует ^{14}C в форме CaCO_3 .

При отверждении отходов, содержащих карбонат кальция, по выбранной методике синтеза МКФ матрицы (см. раздел 2.1) происходил унос CO_2 , который образовывался из карбоната кальция из-за присутствия KH_2PO_4 , при растворении которого в воде рН раствора снижается до ~ 4 [109]. По этой причине оптимизировали метод смешения компонентов отходов с компонентами МКФ матрицы.

В результате была разработана следующая методика, схема которой приведена на рисунке 2.14. В воде растворяли KH_2PO_4 при перемешивании в течение 10–15 минут; затем вносили H_3BO_3 , перемешивали около 5 минут; далее при непрерывном перемешивании постепенно добавляли MgO , а затем карбонат кальция как имитатор РАО с ^{14}C . Время затвердевания смеси после постепенного, при перемешивании внесения оксида магния составило 15–20 мин. При этом определение газовой выделения при добавлении реагентов, перемешивании, схватывании и последующем твердении полученных

образцов компаунда, содержащих CaCO_3 , осуществляли с использованием герметичной установки, схема которой представлена на рисунке 2.15 [110,111].

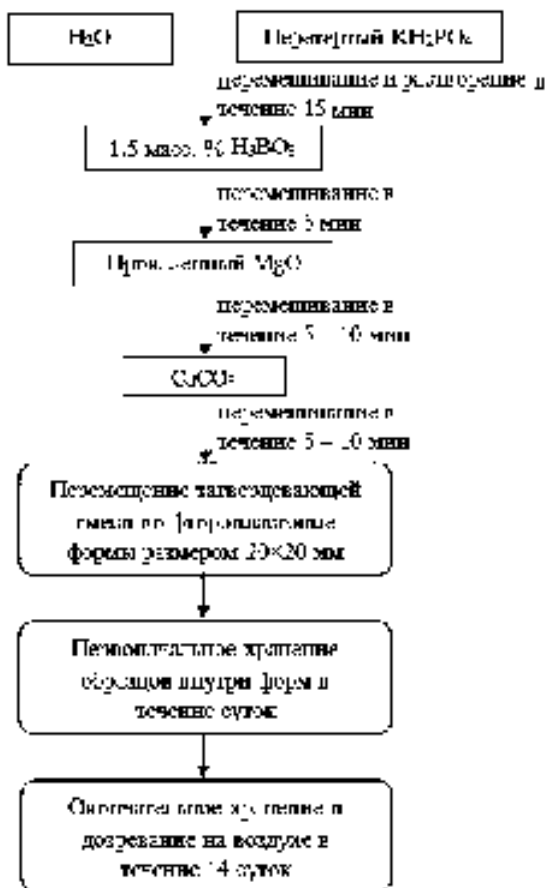


Рисунок 2.14 – Схема синтеза МКФ матрицы при отверждении CaCO_3 [110]



Рисунок 2.15 – Схема установки для определения CO_2 при синтезе образцов МКФ компаунда, содержащего CaCO_3 [110]

Содержание CO_2 при синтезе и выдержке образцов периодически определяли в воздушной атмосфере герметичного бокса при использовании детектора 7 Мастер КИТ МТ 8057S (Россия). На рисунке 2.16 представлена зависимость количества выделившегося CO_2 на примере образца компаунда, содержащего 30 масс.% CaCO_3 . Установлено, что во всех экспериментах уже по истечении 7–9 суток выдержки компаунда уровень выделившегося CO_2 становился постоянным и не изменялся до окончания времени набора прочности (14 суток), а его доля не превышала 2% от внесенного CO_2 в составе исходного карбоната кальция.

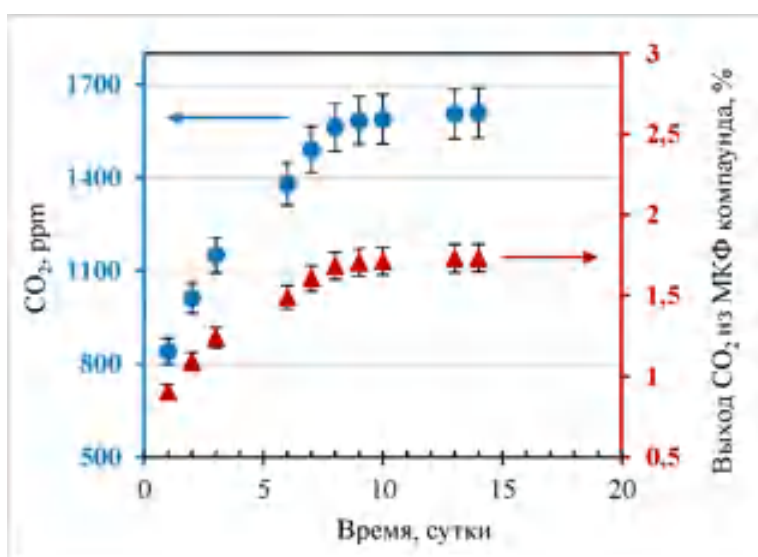


Рисунок 2.16 – Зависимость количества выделившегося CO_2 при отверждении МКФ компаунда, содержащего 30 масс.% CaCO_3 [109,112]

Предел прочности на сжатие полученных образцов составлял 22 ± 5 МПа, что соответствует требованиям к цементному компаунду [10]. Следует отметить, что прочность компаундов при иммобилизации карбоната кальция даже превышала прочность холостой МКФ матрицы (около 13,5 МПа, см. раздел 2.1) [112].

2.3 Подходы к повышению физико-химической устойчивости компаунда

Выводы по результатам выполненных исследований учитывали при разработке методики отверждения ВАО ФГУП «ГХК» с использованием

МКФ матрицы [113]. Иммобилизация имитатора ВАО (таблица 2.7) в МКФ матрицу включала его нейтрализацию до pH 2–5 концентрированным раствором гидроксида натрия, использование фосфатного связующего K_2HPO_4 , измельченного до размера частиц 0,15-0,25 мм; затвердителя MgO , предварительно подготовленного при прокаливании при 1300 °С в течение 3 часов; замедлителя реакции – борной кислоты в количестве 1,0–1,5 масс.%. Показано, что протекание экзотермической реакции при получении образцов компаунда объемом до 50 мл приводило к разогреву смеси в течение 20 минут до температуры около 50 °С, при которой происходило повышение вязкости смеси и ее последующее схватывание.

Таблица 2.7 – Химический состав раствора-имитатора ВАО ФГУП «ГХК»

Компоненты раствора-имитатора ВАО	Содержание компонентов в растворе- имитаторе ВАО, г/л
Sr	13,42*
Zr	7,44
Mo	0,88
Cs	9,07
La*	35,95
Fe	0,94
Cr	2,62
Ni	0,49
U	3,59
H ₂ O	801
ΣПД	74,4
HNO ₃ (моль/л)	3,0
NaNO ₃ (моль/л)	0,58

* - вводили лантан как имитатор группы РЗЭ

Установлено, что прочность на сжатие приготовленных образцов компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО (далее – МКФ-ВАО компаунд, рисунок 2.17) составляет значения около 11–15 МПа, что соответствует требованиям (см. таблицу 1.3). При этом учитывали, что компаунд должен сохранять свою устойчивость, несмотря на воздействие радиационного излучения и возможной повышенной температуры в условиях захоронения отвержденных ВАО. В этой связи проведено исследование возможности повышения прочности компаунда при использовании минеральных наполнителей.



Рисунок 2.17 – Внешний вид полученных образцов МКФ компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО (размер 2×2×2 см)

В работах [5,114,115] было показано, что механическая прочность компаунда возрастает при введении силиката кальция (волластонита). В работах [5,116-118] отметили, что добавление глинозема, золы уноса, кварца и других малоактивных или инертных веществ повышает водостойкость материала.

Предварительно на примере МКФ матрицы исследовали влияние минеральных модификаторов на примере волластонита (FW-200, Nordkalk, Финляндия) и цеолита («Сокирнит», Закарпатское месторождение, ТУ 2163-004-61604634-2013, ООО «ЦЕО-МАКС», Россия) [119] на прочностные характеристики компаунда [120]; порошки предварительно измельчали и отсеивали фракцию с размером частиц 0,07-0,16 мм. Определение прочностных характеристик - модуля упругости и прочности на сжатие - проводили с использованием универсальной испытательной машины AG-X

Plus (Shimadzu, Япония). Установлено, что введение минеральных модификаторов приводит к увеличению прочностных характеристик (таблица 2.8). Определено содержание минеральных модификаторов в компаунде, которое позволяет синтезировать образцы с прочностью на сжатие до 50 МПа. Следует отметить, что увеличение прочностных характеристик МКФ матрицы с волластонитом существеннее, чем с цеолитом. Возможно, это связано с отмеченным выше армирующим эффектом волластонита; подобный эффект ранее был также отмечен в работе [121].

Таблица 2.8 – Влияние минеральных модификаторов на механическую прочность образцов МКФ матрицы [120]

Вид модификатора	Наполнение минеральными модификаторами образцов МКФ матрицы, масс. %	Раствор/ связующее, л/кг	Модуль Юнга, ГПа	Прочность на сжатие, МПа
Без модификатора	-	0,50	0,8	13,5±1,0
Волластонит (CaSiO ₃)	9,1	0,30	1,2	19,6±0,7
	16,7	0,28	1,7	24,8±1,0
	23,0	0,26	3,3	51,1±2,3
	28,6	0,24	3,6	51,6±2,4
Цеолит	9,1	0,30	1,2	19,4±1,8
	16,7	0,28	2,7	20,1±1,0
	23,0	0,26	2,4	24,8±1,3

Установлено, что значение микротвердости МКФ матрицы по методу Берковича (динамический ультрамикротвердомер DUN-211S, Shimadzu, Япония) составляет 26,2 ГПа (рисунок 2.18), что значительно превышает

микротвердость магнезиального цемента [122] и сравнимо с данным параметром для высокотемпературных керамических материалов [123].

В развитие этих работ провели исследование возможности повышения прочности и водоустойчивости МКФ-ВАО компаунда при использовании в качестве минеральных наполнителей волластонита, а также других перспективных материалов - цеолитов, бентонитов и диатомита (таблица 2.9). Так, природные цеолиты содержат клиноптилолит с уникальной структурой, что обеспечивает высокую катионообменную способность этих сорбентов и селективность к выделению Cs [124-127]. Синтетический цеолит - морденит $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ в своей структуре имеет 12-кольцевые полости с диаметром 6,5 Å и более, что позволяет легко разместить в эти полости ионы Cs^+ с радиусом 3,40 Å [128-130].

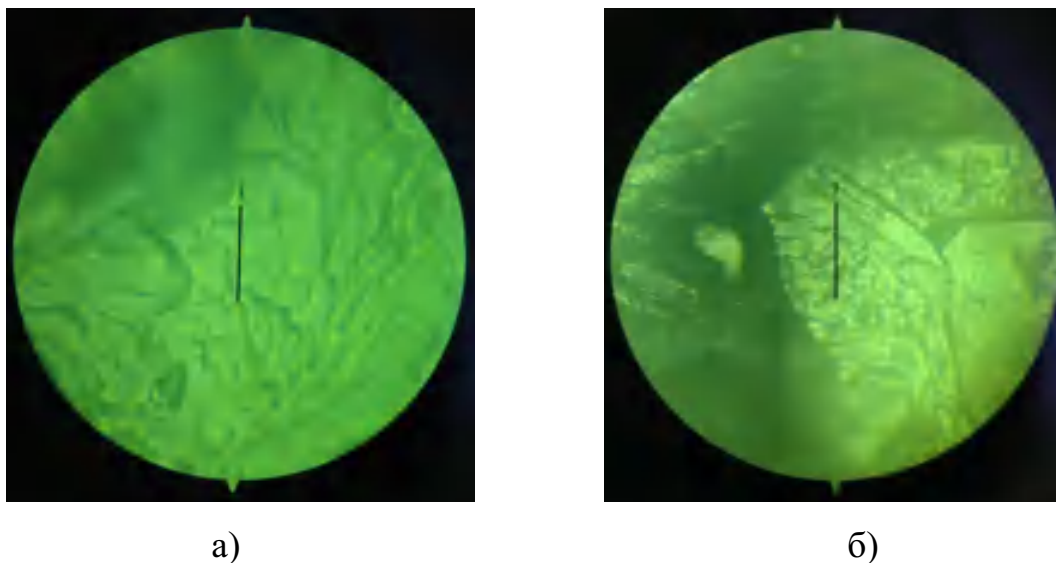


Рисунок 2.18 – Фотографии поверхности образца МКФ матрицы с отпечатками индентора

Известна высокая эффективность бентонитовой глины по своим противofiltrационным и противомиграционным свойствам, поэтому в настоящее время почти все реализуемые в мире стратегии захоронения РАО включают их использование в качестве буферов, уплотнений или засыпок [131]. Бентонитовая глина - природный слоистый алюмосиликат, в основе строения которого лежит слой 2:1, состоящий из двух тетраэдрических сеток

и одной октаэдрической сетки, заключенной между ними. Благодаря изоморфным замещениям в структуре, преимущественно октаэдрических сеток, возникает слоевой заряд порядка 0,4–0,6 эл. ед., который нейтрализуется благодаря вхождению обменных межслоевых катионов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.) обычно в гидратированной форме [132–134], что обеспечивает лабильность структуры и делает доступными для адсорбции внешние и внутренние поверхности в кристаллитах. Подобные особенности строения монтмориллонитов определяют высокую сорбционную способность бентонитовых глин, в том числе к тяжелым металлам, изотопам цезия, плутония и другим радионуклидам [135].

Таблица 2.9 – Используемые минеральные наполнители для МКФ-ВАО компаунда

№ п/п	Название минерального модификатора	Стандарт	Производитель
1	Волластонит (CaSiO_3) (ч.д.а.)	FW-200	Nordkalk (Финляндия)
2	Природный цеолит «СОКИРНИТ» тип 1, Сокирницкое месторождение (Закарпатская область, Украина)	ТУ 2163-004- 61604634-2013	ООО «ЦЕО-МАКС», г. Раменское
3	Цеолит Шивыртуйское месторождение (Читинская область)	Нет данных	НПВ ООО «Цеолит», г. Краснокаменск
4	Цеолит Na-морденит (Na-MOP)	ТУ 38.102168- 85	ЗАО «Нижегородские сорбенты», г. Нижний Новгород
5	Синтетический цеолит NaA	ТУ 2163-003- 15285215-2006	ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», Башкортостан, г. Ишимбай

6	Бентонит Зырянское месторождение (Курганская область)	Нет данных	ООО «Компания Бентонит», г. Москва
7	Бентонит Участок Самаринский (Белгородская область)	ТУ 2164-003- 00136716-2015	ООО «Сорбис групп», г. Москва
8	Диатомит Чуварлейское месторождение (Пензенская область, Марка NDP-D-400)	ТУ 5716-001- 35385723-2013	ООО «ЭКО-РТИ- Холдинг», г. Сергиев Посад

Влияние наполнителей оценивали по изменению прочности на сжатие образцов МКФ-ВАО компаунда. Прочность на сжатие образцов в виде балочек размером 3×1×1 см после 7 суток выдержки определяли в соответствии с ГОСТ 310.4-81 [55] при использовании разрывной машины ИР 5047-50 (ОАО «ТОЧПРИБОР», Россия). Установлено, что введение минеральных наполнителей увеличивают прочность компаунда, обеспечивая соответствие требованиям НП-019-15 [10] для стеклоподобного компаунда (рисунок 2.19). Так, введение в состав компаунда 25 масс.% волластонита приводит к повышению прочности на сжатие образцов до значений около 42 МПа. Образцы, содержащие 25 масс.% природного цеолита Сокирницкого месторождения или искусственного цеолита Na-морденит, также обладают высокой прочностью на сжатие - до 33 и 50 МПа соответственно. При этом следует отметить, что увеличение наполнения компаунда данными модификаторами выше 25–30 масс.% нецелесообразно, во-первых, из-за снижения загрузки отходов и, во-вторых, возникающих технологических сложностей при гомогенизации смесей.

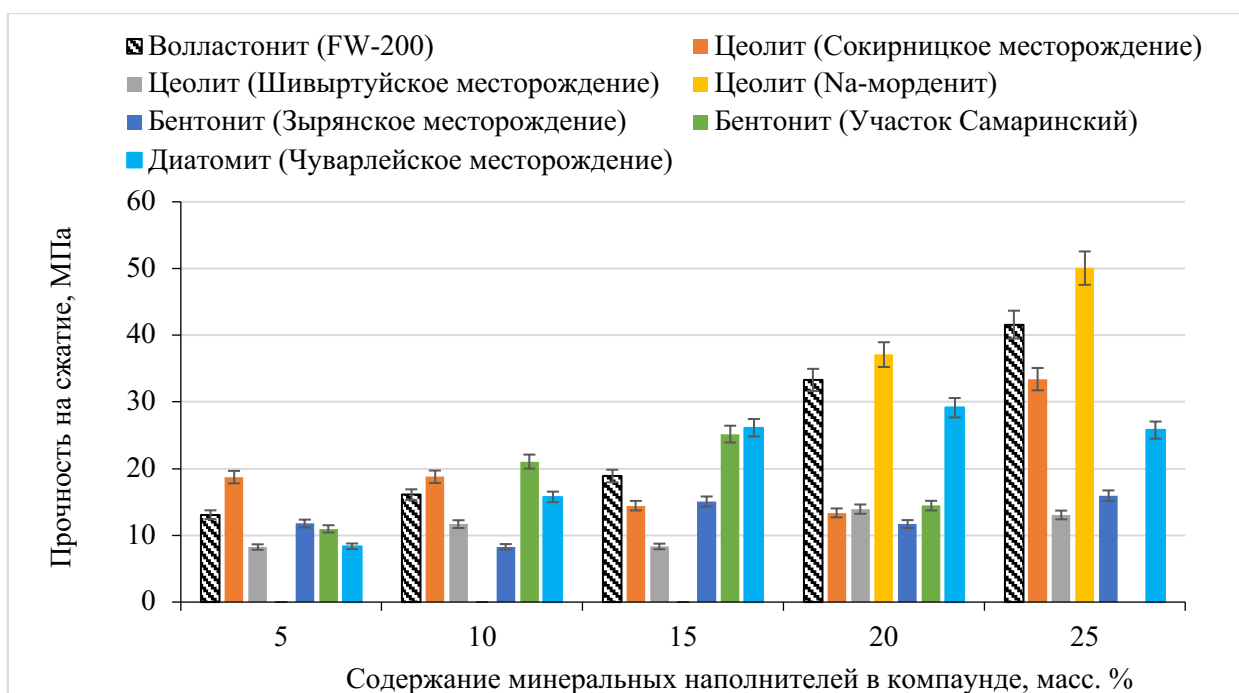


Рисунок 2.19 – Прочность на сжатие МКФ-ВАО компаундов, содержащих минеральные наполнители

Отмечено, что содержание в компаунде бентонитов Зырянского месторождения и участка Самаринский в МКФ компаунде должно быть не менее 10 и 15 масс.%, соответственно, что обеспечивает прочность на сжатие не менее 15 МПа. С другой стороны, включение такого количества бентонита также усложняет перемешивание смеси вследствие поглощения воды бентонитом. Прочность на сжатие образцов с диатомитом Чуварлейского месторождения не менее 15 МПа достигается при наполнении более 10 масс.%, а при 15-25 масс.% - около 25-30 МПа.

2.4 Заключение к Главе 2

Определены следующие оптимальные условия получения МКФ матрицы и компаунда для иммобилизации РАО на ее основе:

- При отверждении отходов использовать порошок MgO, предварительно термообработанный при ≥ 1300 °C не менее 3 часов, с размером частиц не более 50 мкм, состоящих из кристаллов с размером не

менее 40 нм. Химическая чистота используемого порошка затвердителя должна быть учтена в вышеприведенном соотношении реагентов.

– Фосфатное связующее дигидрофосфат калия KH_2PO_4 и затвердитель оксид магния MgO в реакции синтеза МКФ матрицы вносить в отверждаемый раствор или суспензию в массовом соотношении $\text{MgO} : \text{H}_2\text{O}$ (в отверждаемом растворе/суспензии) : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1 : 2 : 3$. При этом порядок внесения связующих компонентов следует выбирать в зависимости от химического состава отверждаемых отходов, не допуская образования газовой фазы, содержащей летучие радионуклиды и другие компоненты отходов.

– При необходимости замедления реакции синтеза МКФ матрицы в отверждаемый раствор/суспензию вносить борную кислоту в количестве 1,0–2,0 масс. %.

– Кислые и щелочные ЖРО готовят к отверждению с использованием МКФ матрицы путем их нейтрализации до уровня pH 2-10 при постепенной подаче под слой растворов, например, гидроксида натрия и ортофосфорной кислоты соответственно. Нейтрализацию кислых отходов следует проводить до соответствующего значения pH, чтобы избежать осадкообразования или выделения газовой фазы.

– Для повышения физико-химической устойчивости компаунда следует вводить в его состав армирующие добавки - минеральные наполнители в количестве около 25 масс. %, среди которых наиболее эффективными являются волластонит и цеолиты.

ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МКФ МАТРИЦЫ И КОМПАУНДА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

Настоящая глава³ посвящена исследованию фазового состава, структуры и физико-химических свойств МКФ матрицы, а также образцов компаунда с иммобилизованными имитаторами РАО. Во введении к настоящей работе было отмечено, что в настоящее время номенклатура РАО, подлежащих отверждению, существенно расширилась по причинам реализации концепции переработки всех типов образующихся отходов, а также внедрения новых технологий при переработке ОЯТ. В главе приведены результаты исследования образцов МКФ компаунда с иммобилизованными имитаторами отходов различного состава: азотнокислых растворов, содержащих компоненты РАО после переработки ОЯТ; растворов смеси хлоридов металлов и суспензии карбоната кальция как имитаторов новых типов РАО после переработки нитридного ОЯТ; суспензии отработавших катионитов.

3.1 Структура и устойчивость МКФ матрицы к выщелачиванию структурообразующих элементов

Для синтеза образцов МКФ матрицы согласно реакции (1) использовали коммерческий оксид магния №1 (см. таблицу 2.1) или приготовленный из серпентинита (см. раздел 2.1), прокаленные при 1300 °С в

³ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие основные публикации, выполненные автором лично или в соавторстве:

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

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

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

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

Kulikova S.A., Danilov S.S., Matveenko A.V., Frolova A.V., Belova K.Y., Petrov V.G., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. Perspective Compounds for Immobilization of Spent Electrolyte from Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuel // Appl. Sci. 2021. V. 11. N 23. 11180.

течение 3 часов (удельная поверхность порошков 6,6 и 5,4 м²/г соответственно); фосфатное связующее - дигидрофосфат калия, измельченный до размера частиц 0,15-0,25 мм; образцы готовили при выбранном оптимальном массовом соотношении: MgO : H₂O : KН₂PO₄ = 1 : 2 : 3; борную кислоту из расчета ее содержания в компаунде 1,3±0,1 масс.% (см. раздел 2.1).

При изучении структуры МКФ матрицы установлено, что она сложена из кристаллических частиц преимущественно с размером 2–10 мкм (рисунок 3.1) [136]; также наблюдались открытые поры с линейным размером до 100 мкм. Средний элементный состав матрицы соответствует целевой фазе MgKPO₄·6H₂O (таблица 3.1), однако состав ее отдельных частиц различался. Так, некоторые обнаруженные участки матрицы были обогащены по Mg и P и имели средний состав Mg_{1.16}K_{0.68}PO₄·4,5H₂O (что может соответствовать смеси К-струвита и Mg₃(PO₄)₂·2,6H₂O в мольном отношении 4,3/1). В то же время найдены обедненные по Mg частицы с вероятным составом Mg_{0.62}KN_{0.76}PO₄·3,8H₂O (что соответствует смеси К-струвита и KН₂PO₄ в мольном отношении 1,6/1). При этом по данным на рисунке 2.6 в МКФ матрице не идентифицирована собственная фаза KН₂PO₄, что не исключает ее содержание в малом количестве (не более 1–2 масс.%).

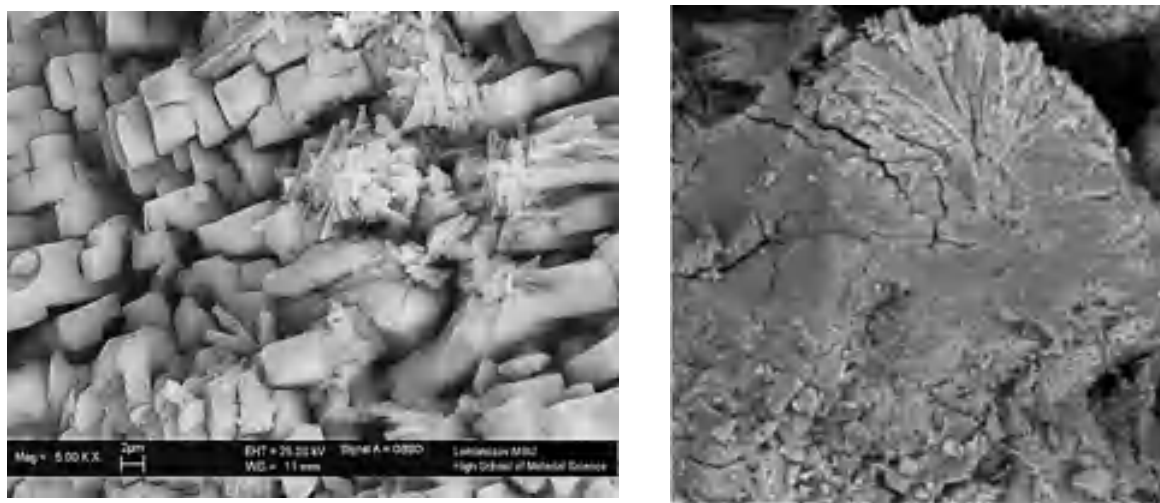


Рисунок 3.1 – СЭМ изображения МКФ матрицы при различном разрешении

Таблица 3.1 – Элементный состав основной фазы МКФ матрицы и отдельных обнаруженных частиц

Содержание элементов в частицах МКФ матрицы, ат.%				Расчетная химическая формула частиц МКФ матрицы
Mg	K	P	O	
8,0	7,5	7,7	76,8	MgKPO ₄ ·6H ₂ O (К-струвит)
10,3	6,0	8,8	74,9	Mg _{1.16} K _{0.68} PO ₄ ·4,5H ₂ O
5,9	9,6	9,6	74,9	Mg _{0.62} KH* _{0.76} PO ₄ ·3,8H ₂ O

* - водород введен в формулу фосфата для уравнивания заряда

Гидролитическую устойчивость МКФ матрицы определяли в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 [59]. Установлено, что pH растворов, полученных после контакта МКФ матрицы при контакте с бидистиллированной водой, составил 8,4±0,1. Содержание матрицеобразующих элементов МКФ компаунда в растворах после выщелачивания определяли методом АЭС-ИСП (iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, Великобритания). Для пробоподготовки и анализа использовали мультистандарт Merck, а также одноэлементные стандарты на элементы (марка High purity). Установлено, что дифференциальная скорость выщелачивания магния, калия и фосфора из компаунда на 91-е сутки контакта образца с водой составила 1,6·10⁻⁵, 4,7·10⁻⁴ и 8,9·10⁻⁵ г/(см²·сут), соответственно (рисунок 3.2).

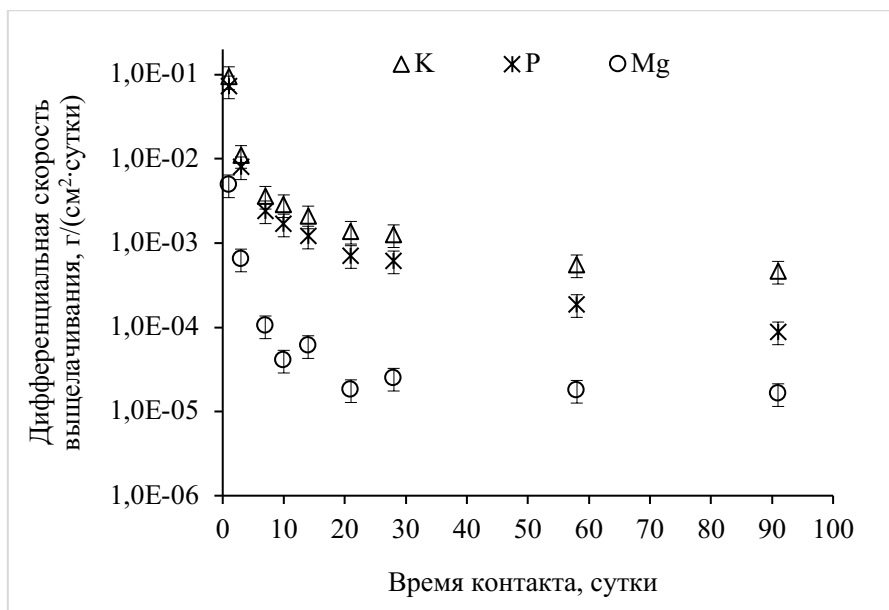


Рисунок 3.2 – Дифференциальная скорость выщелачивания макрокомпонентов МКФ матрицы

3.2 Влияние состава жидких азотнокислых радиоактивных отходов на состав и свойства МКФ компаунда

Азотнокислые ЖРО различного уровня активности образуются на всех этапах реализации ЯТЦ. В состав таких отходов могут входить различные компоненты, в том числе недоизвлеченные компоненты топлива, минорные актиниды, продукты деления ядерного топлива, активированные продукты коррозии конструкционных материалов [5]. В настоящем разделе рассмотрены результаты изучения влияния состава таких отходов на фазовый состав, структуру и показатели качества МКФ компаунда.

3.2.1 Имобилизация растворов-имитаторов радиоактивных отходов, содержащих продукты деления и технологические компоненты

Влияние состава отверждаемого раствора на состав и свойства МКФ компаунда определяли при иммобилизации концентрированных водных растворов нитратов цезия (CsNO_3 , ТУ 6-09-437-83), стронция ($\text{Sr(NO}_3)_2$, ГОСТ 2820-73), натрия (NaNO_3 , ГОСТ 4168-79) и железа ($\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ТУ 6-09-02-553-96) (все - ХИММЕД, Россия) как имитаторов основных

продуктов деления и технологических компонентов РАО (образцы обозначены как МКФ-Cs, МКФ-Sr, МКФ-Na и МКФ-Fe, соответственно, таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Состав отвержденных водных растворов и содержание металлов в синтезированных образцах компаунда

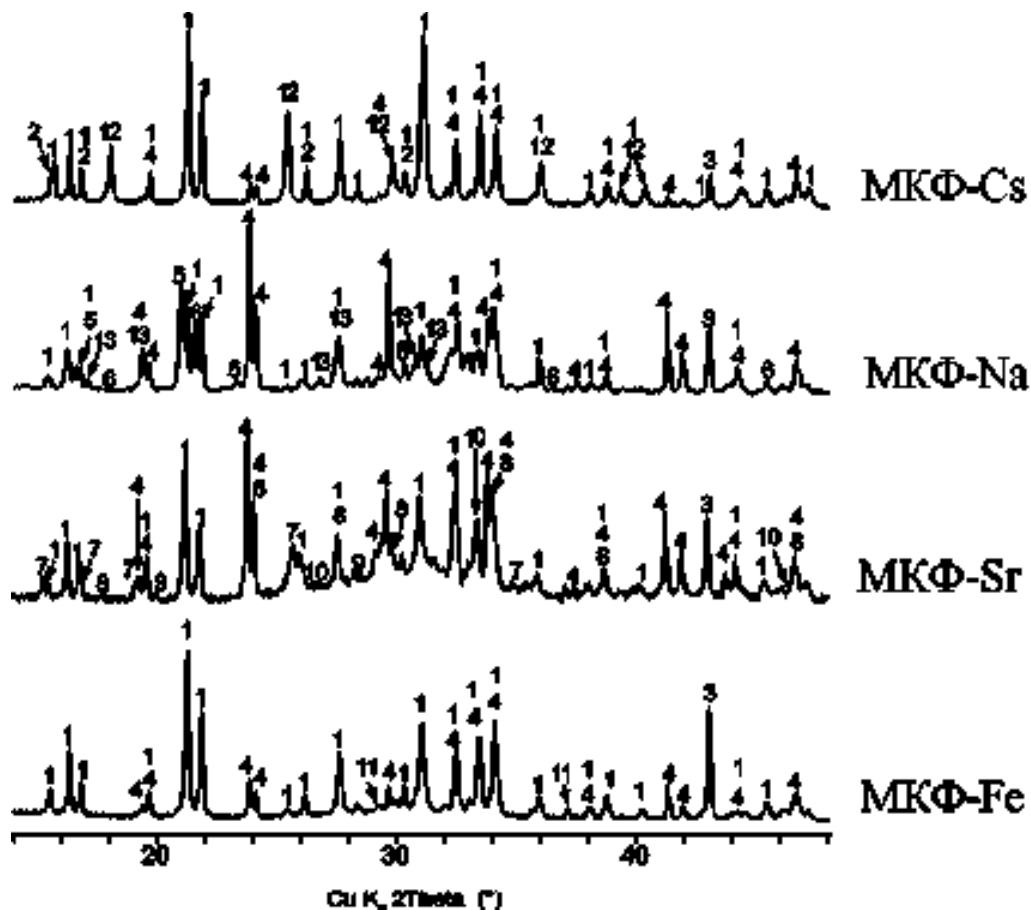
Солевой состав отвержденных водных растворов, г/л	Название компаундов	Содержание металлов в компаундах, масс.%
$\text{CsNO}_3 - 230$	МКФ-Cs	Cs – 4,8
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - 705$	МКФ-Sr	Sr – 6,7
$\text{NaNO}_3 - 458$	МКФ-Na	Na – 3,5
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - 186$	МКФ-Fe	Fe – 1,4

Методика синтеза образцов МКФ компаундов аналогична представленной в разделе 3.1. После набора прочности в течение не менее 14 суток получили образцы МКФ компаундов массой до 50 г и плотностью около 1,8 г/см³.

Установлено, что основной кристаллической фазой всех изученных образцов МКФ компаунда, содержащих макроколичества металлов является целевая фаза - аналог К-струвита $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.3). При отверждении водных растворов нитратов элементов в компаундах образуется фаза нитрата калия, получаемая в результате замещения калия катионами элементов. В составе полученных образцов обнаружены различные фосфатные соединения, в том числе $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в МКФ-Cs компаунде; $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ в МКФ-Sr компаунде, $\text{MgNaPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_3PO_4 в МКФ-Na компаунде.

При анализе элементных карт МКФ компаундов подтверждено, что калий в образцах концентрируется в отдельной фазе нитрата калия (фаза N темно-серого цвета на рисунке 3.4а,в). Цезий в компаунде локализуется в отдельных включениях (светлые участки на рисунке 3.4б). Авторы работы

[137] предположили, что при отверждении цезий-содержащего раствора в МКФ матрице происходит образование соединения $Mg(Cs_xK_{1-x})PO_4 \cdot 6H_2O$. В работе [138] показано, что цезий не улетучивается при нагревании матрицы состава $MgK_{0,96}Cs_{0,04}PO_4 \cdot 6H_2O$ до высоких температур (1176 °С, 3 ч) [5].



1 - $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (К-струвит); 2 - $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$; 3 - MgO (периклаз); 4 - KNO_3 (нитер); 5 - $MgNaPO_4 \cdot 6H_2O$; 6 - Na_3PO_4 (олимпит); 7 - $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (ньюберит); 8 - KH_2PO_4 ; 9 - $Sr(NO_3)_2$; 10 - $Sr_3(PO_4)_2$; 11 - $Fe_3(PO_4)_2O_3$ (граттаролеит); 12 - $CsNO_3$; 13 - $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (дорфманит)

Рисунок 3.3 – Рентгеновские дифракционные картины образцов МКФ компаундов, полученных при отверждении азотнокислых растворов

По данным СЭМ показано, что после отверждения концентрированного азотнокислого раствора цезия МКФ-Cs компаунд также содержит в своем составе фосфатные соединения, подобные минералам К-струвит и ньюберит, например, состава $Mg_{0,97}K_{0,29}Cs_{0,75}PO_4 \cdot 6,3H_2O$ и

$Mg_{0.55}K_{0.38}Cs_{0.77}H_{0.75}PO_4 \cdot 2,8H_2O$, соответственно (таблица 3.3). Кроме того, в образце МКФ-Cs обнаружены частицы, содержащие в среднем до 23,8 ат.% цезия (таблица 3.3), что, очевидно, соответствует соединению на основе Cs_3PO_4 .

Распределение стронция в образце МКФ-Sr (рисунок 3.4г) соответствует распределению фосфора и магния, что подтверждает образование их фосфатных соединений. Стронций связан в составе К-струвита, содержащего до 5,5 ат.% стронция (состав $Mg_{0.6}K_{0.23}Sr_{0.69}PO_{3.91} \cdot 6,1H_2O$, таблица 3.3), а также присутствует в форме $Sr_3(PO_4)_2$, что подтверждает данные на рисунке 3.3.

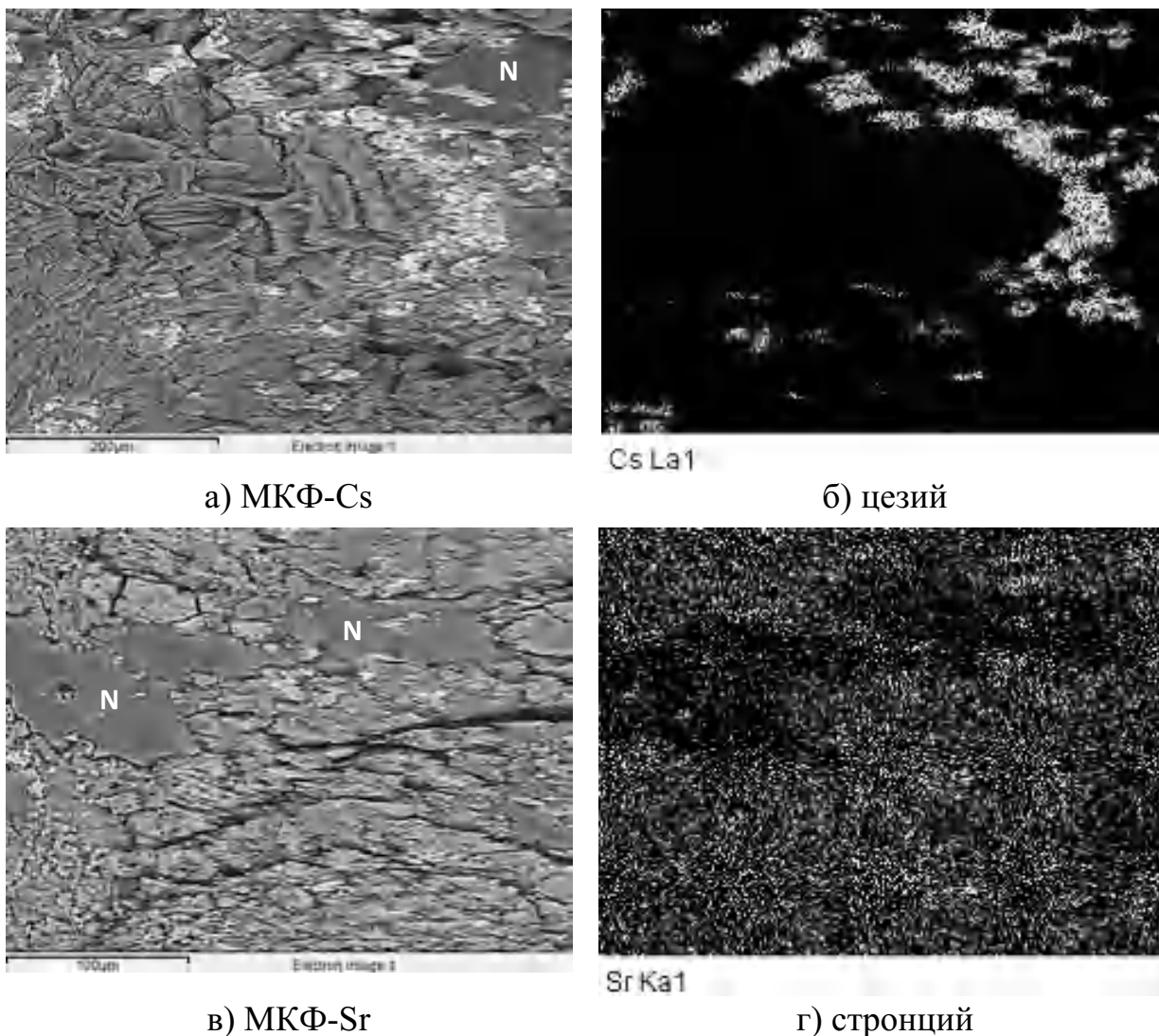


Рисунок 3.4 – СЭМ изображения образцов МКФ-Cs (а) и МКФ-Sr (в) в обратно-отраженных электронах и элементные карты цезия (б) и стронция (г)

Таким образом, на примере Cs и Sr показано, что иммобилизация радионуклидов РАО в МКФ компаунде происходит посредством их химического связывания в составе малорастворимых фосфатов, что должно обеспечивать высокую устойчивость образующегося компаунда к выщелачиванию этих металлов.

Таблица 3.3 – Элементный состав МКФ компаундов, содержащих цезий и стронций

Образцы МКФ компаундов	Элементный состав частиц МКФ компаундов, ат. %					Расчетная химическая формула частиц МКФ компаундов
	<i>Mg</i>	<i>K</i>	<i>P</i>	<i>O</i>	<i>Cs</i>	
МКФ-Cs	7,9	8,2	8,2	75,2	0,5	$Mg_{0.97}K_{Cs_{0.06}}PO_4 \cdot 5,2H_2O$
	7,7	11,7	10,1	69,1	1,4	$Mg_{0.76}K_{1.16}Cs_{0.14}H_{0.18}PO_4 \cdot 2,8H_2O$
	7,2	2,2	7,5	77,5	5,6	$Mg_{0.97}K_{0.29}Cs_{0.75}PO_4 \cdot 6,3H_2O$
	5,8	4,0	10,5	71,7	8,1	$Mg_{0.55}K_{0.38}Cs_{0.77}H_{0.75}PO_4 \cdot 2,8H_2O$
	7,1	4,8	8,9	55,4	23,8	$Mg_{0.80}K_{0.54}Cs_{2.67}PO_{4.9} \cdot 1,3H_2O$
МКФ-Sr	<i>Mg</i>	<i>K</i>	<i>P</i>	<i>O</i>	<i>Sr</i>	
	7,1	4,4	9,5	75,1	4,0	$Mg_{0.75}K_{0.46}Sr_{0.42}PO_{3.90} \cdot 4,0H_2O$ ($5,1 Mg_{1.05}K_{0.64}Sr_{0.42}PO_{3.9} \cdot 6,0H_2O$ + $Sr_3(PO_4)_2$)
	7,8	1,7	7,6	78,2	4,7	$Mg_{1.03}K_{0.22}Sr_{0.62}PO_{4.20} \cdot 6,0H_2O$
	4,8	1,8	8,0	79,9	5,5	$Mg_{0.6}K_{0.23}Sr_{0.69}PO_{3.91} \cdot 6,1H_2O$

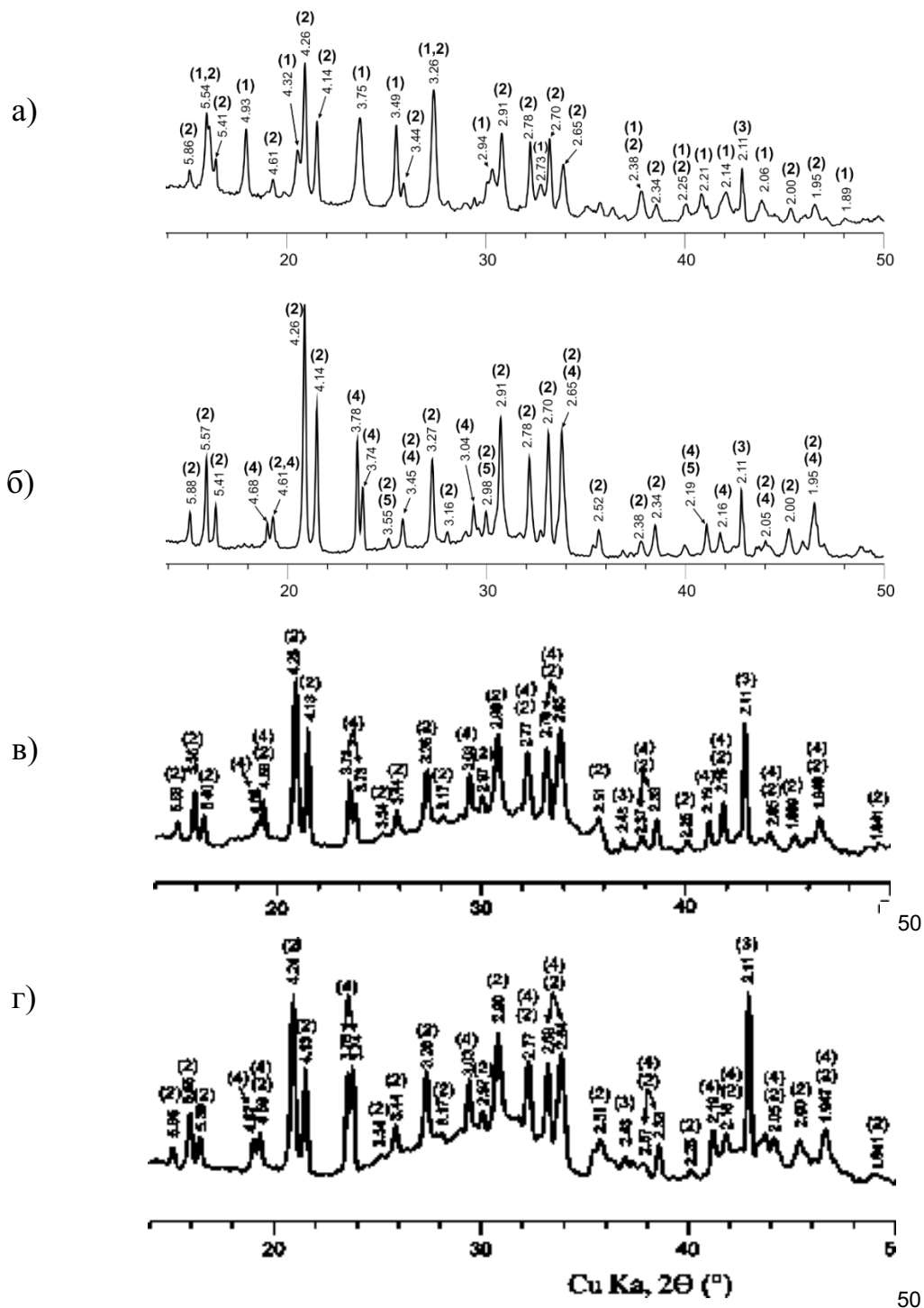
Ниже в разделе 3.2.2 рассмотрено поведение f-элементов (актиниды, фракция РЗЭ после фракционирования высокоактивного рафината экстракционной переработки ОЯТ) при иммобилизации имитаторов различных РАО в МКФ компаунде.

3.2.2 Отверждение азотнокислых растворов урана и редкоземельных элементов в МКФ компаунде

Для определения возможности практического использования МКФ компаунда при обращении с РАО, содержащими долгоживущие актиниды, необходимо обоснование надежности при долговременной консервации высокотоксичных плутония и минорных актинидов, а также РЗЭ, содержание которых составляет около половины содержания всех металлов в ВАО. Следует также отметить, что несмотря на то, что уран максимально извлекают из растворов при переработке ОЯТ для его повторного использования в топливном цикле, остаточное содержание урана (в том числе изотопов $^{232,235,236,238}\text{U}$) в ВАО составляет единицы г/л. Таким образом, сведения о поведении урана при иммобилизации в МКФ компаунде также представляют научный интерес. В данном разделе приведены результаты исследования поведения урана и РЗЭ при отверждении их азотнокислых растворов в МКФ компаунде [139,140].

Готовили образцы компаунда при отверждении растворов нитратов урана ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ТУ 95.1035-81, ХИМПРЕАКТИВ, Россия) и РЗЭ на примере лантана ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ТУ 2623-004-29923808-2016), неодима ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ТУ 6-09-4676-83) и церия ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ТУ 2623-004-29923808-2016); образцы обозначены как МКФ-U, МКФ-La, МКФ-Nd и МКФ-Ce, соответственно. Содержание урана, лантана, неодима и церия в растворах – 238,3, 242,4, 202,0 и 210,0 г/л, соответственно, а в полученных компаундах – 6,2 масс.% урана, 6,7 масс.% лантана, 5,1 масс.% неодима и 5,2 масс.% церия, соответственно.

Показано, что основной фазой всех полученных компаундов является $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.5). Аналогично данным в разделе 3.2.1 установлено, что в полученных образцах образуется нитрата калия, а также фосфатные фазы, в том числе $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (метаанколеит) и $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (рабдофан-La) в МКФ-U и МКФ-La компаундах соответственно [141].



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 3.5 – Рентгеновские дифракционные картины МКФ компаунда, содержащего уран (а), лантан (б), неодим (в) и церий (г) [5,141]

Средний состав обогащенных по урану частиц МКФ-U компаунда (точки 1 и 2, рисунок 3.6) отвечал $Mg_{0.33}K(UO_2)_{0.67}PO_4 \cdot 2,3H_2O$ с 45 масс.% урана [5,141]. При этом основная фаза компаунда (рисунок 3.6, точки 3 и 4) содержала не более 3 масс.% урана.

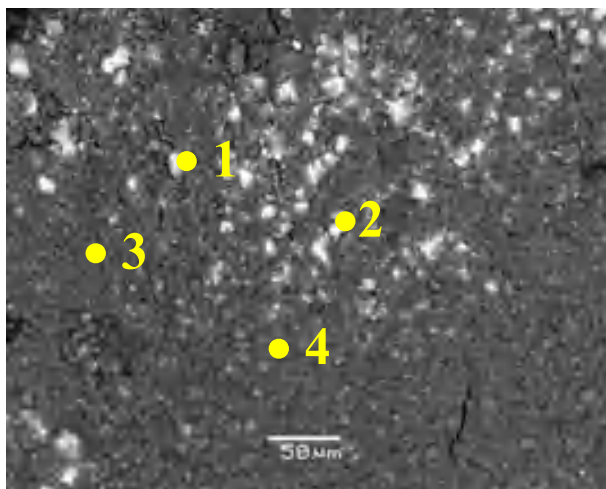


Рисунок 3.6 – СЭМ изображение МКФ-U компаунда [141]

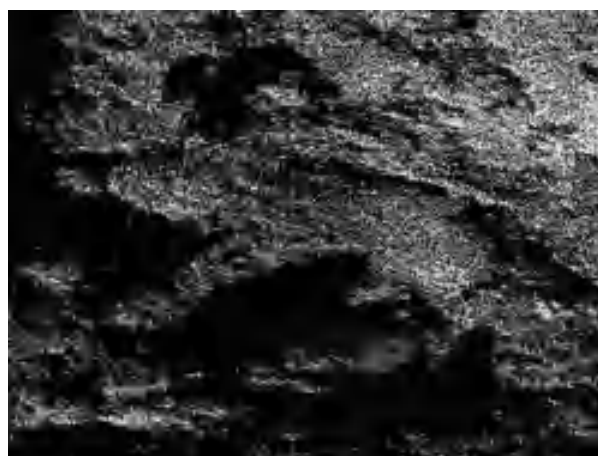
Распределение лантана в МКФ-La компаунде оказалось равномерным, соответствующим распределению магния, калия и фосфора (рисунок 3.7). Лантан находился в компаунде в виде аналога минерала рабдофана-(La) (рисунки 3.8, точка 1), а также в виде $Mg_{0.60}K_{0.68}La_{0.36}PO_4 \cdot 6,3H_2O$ (рисунок 3.8, точка 2). Также найдена фаза нитрата калия (рисунок 3.8а, точка 3) [5,141].

Церий и неодим находились в МКФ-Ce и МКФ-Nd компаундов в виде соединений состава $Mg_{(0.35-0.45)}K_{(0.50-0.71)}Ce_{(0.28-0.89)}PO_{(3.62-4.54)} \cdot nH_2O$, 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 (рисунок 3.9).

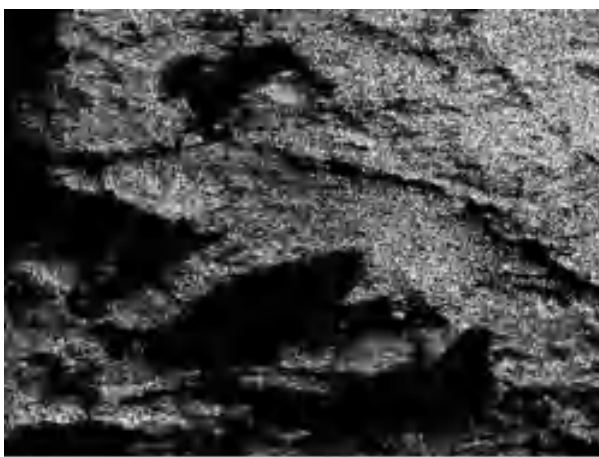
Таким образом, установлено, что при отверждении растворов U и PЗЭ с использованием МКФ матрицы происходит их связывание в форме фосфатных фаз, имеющих низкую растворимость [142]. Так, произведение растворимости фаз метаанколеита и рабдофана-(La) составляют $6,2 \cdot 10^{-25}$ и $1,6 \cdot 10^{-25}$ соответственно [143,144].



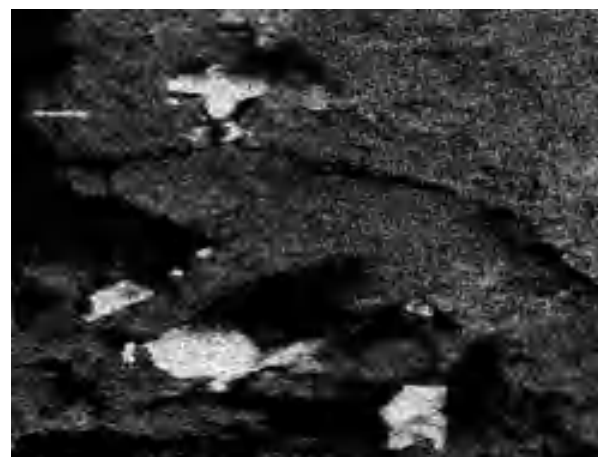
а) лантан



б) магний



в) фосфор



г) калий

Рисунок 3.7 – Элементные карты компонентов МКФ-La компаунда

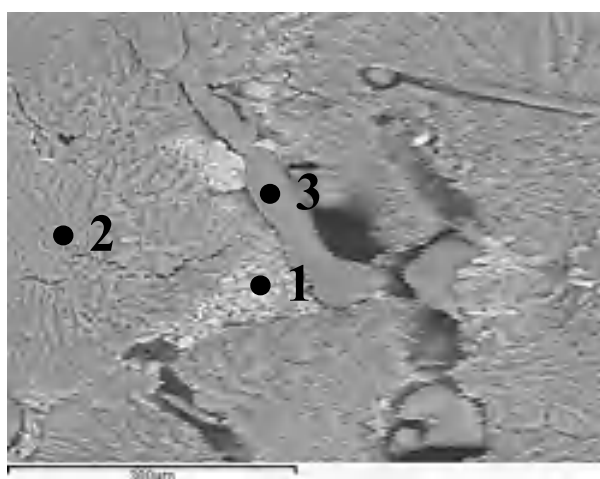


Рисунок 3.8 – СЭМ изображение МКФ-La компаунда [141]

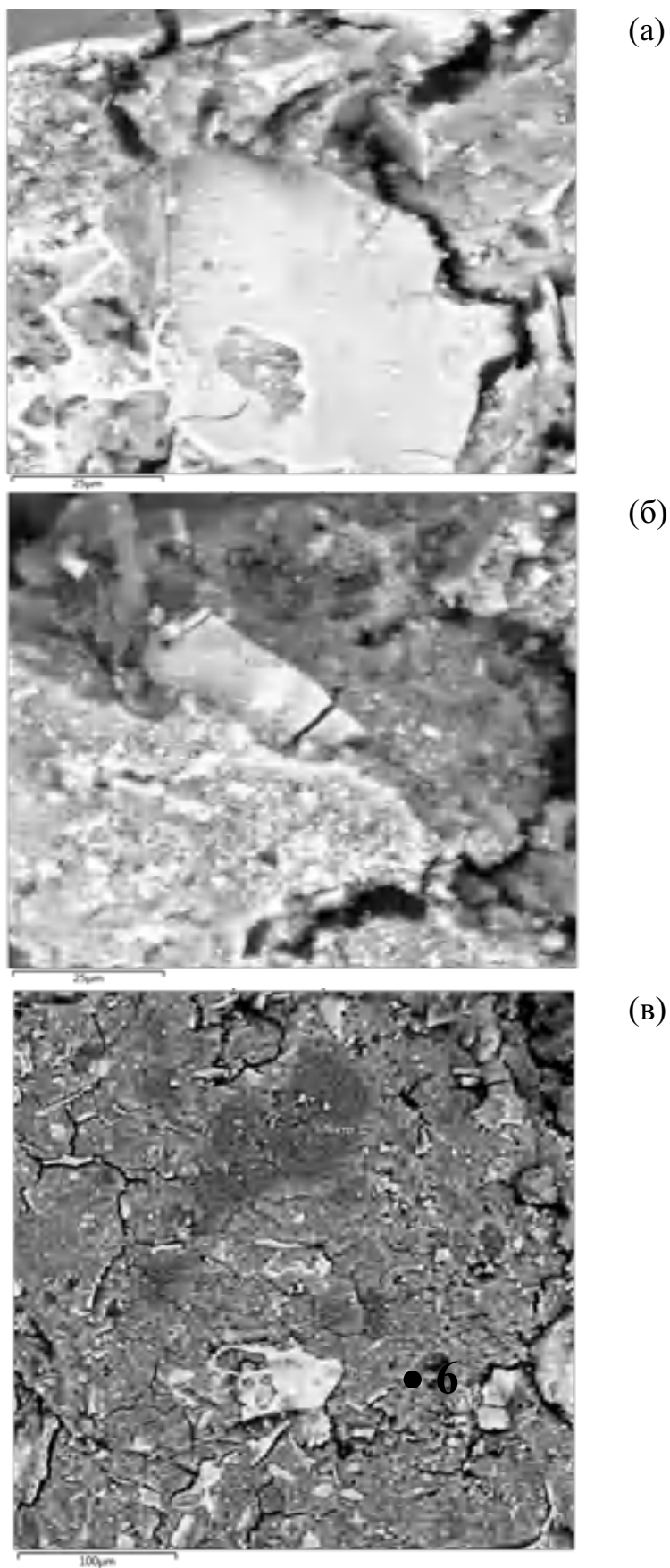


Рисунок 3.9 – СЭМ изображения образцов МКФ-Ce (а, б) и МКФ-Nd (в)
компаунда

Исследована устойчивость к выщелачиванию согласно ГОСТ Р 52126-2003 (рисунок 3.10) [141]. Из рисунка видно, что скорость выщелачивания макрокомпонентов матрицы и лантана снижается от времени контакта с водой, составляя на 90 сутки для Mg, K, P значения около $2,0 \cdot 10^{-5}$, $3,6 \cdot 10^{-4}$, $1,5 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сутки), соответственно, а лантана - $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки) при степени выщелачивания 0,08 %.

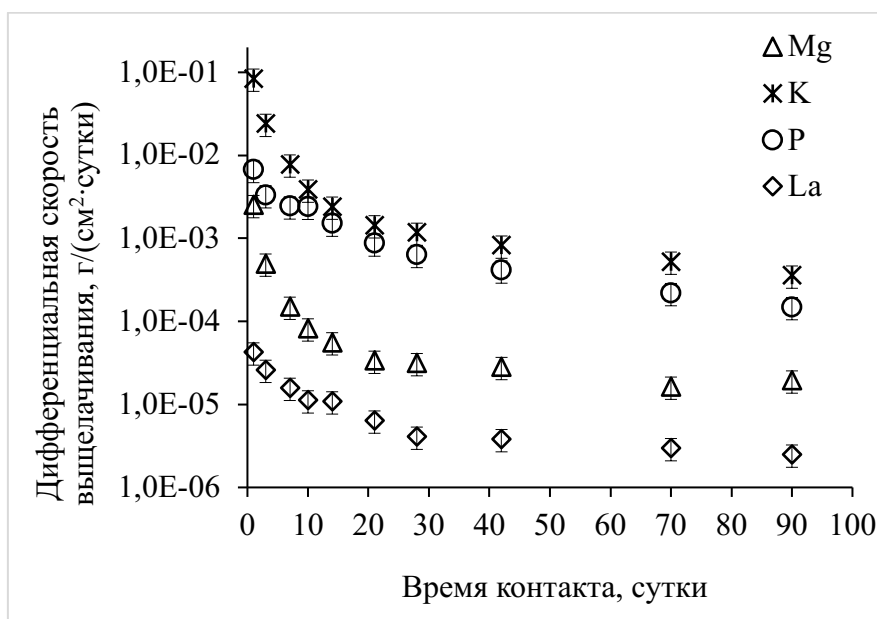


Рисунок 3.10 – Дифференциальная скорость выщелачивания макрокомпонентов и лантана из МКФ-La компаунда [141]

При исследовании внутреннего строения исходных и после выщелачивания образцов МКФ-La компаунда методом КТ (рисунок 3.11 и таблица 3.4) установлено, что содержание лантан-содержащей фазы практически не изменяется – 0,06 об.%. Количество пор в образце после контакта с водой возрастает вдвое (до 3,51 об.%), что, очевидно, обусловлено выщелачиванием нитрата калия (с 9,14 до 0,98 об.%). Из 3D-модели (рисунок 3.12) видно, что лантан-содержащая фаза в образце после теста на выщелачивание сохраняется, а также остается прежним его распределение в объеме компаунда [5].

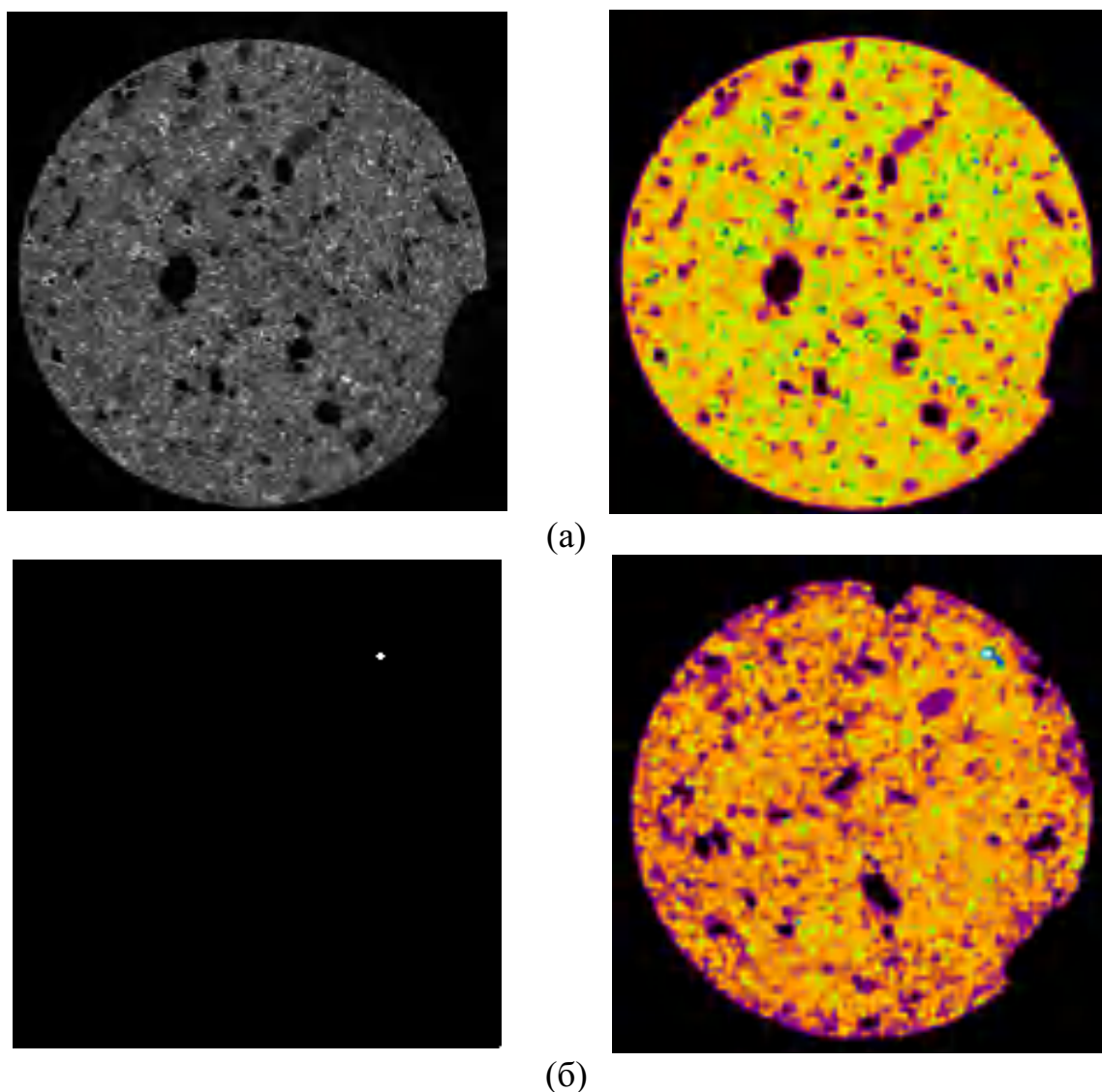


Рисунок 3.11 – Рентгеноплотностный срез (2D-разрез) для цилиндрического образца МКФ-La компаунда: исходного (а) и после выщелачивания (б) [5]

Таблица 3.4 – Содержание рентгеноконтрастных компонентов в цилиндрическом образце МКФ-La компаунда [5]

Фаза (цвет фазы на рисунке 3.11)	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



(а)



(б)

Рисунок 3.12 – 3D-модели фазового распределения пор и La-содержащей фазы в объеме цилиндрического МКФ-La компаунда диаметром 10 мм: исходного образца (а) и образца после выщелачивания (б)

3.2.3 Отверждение отходов, содержащих нитраты, сульфаты и ионы аммония

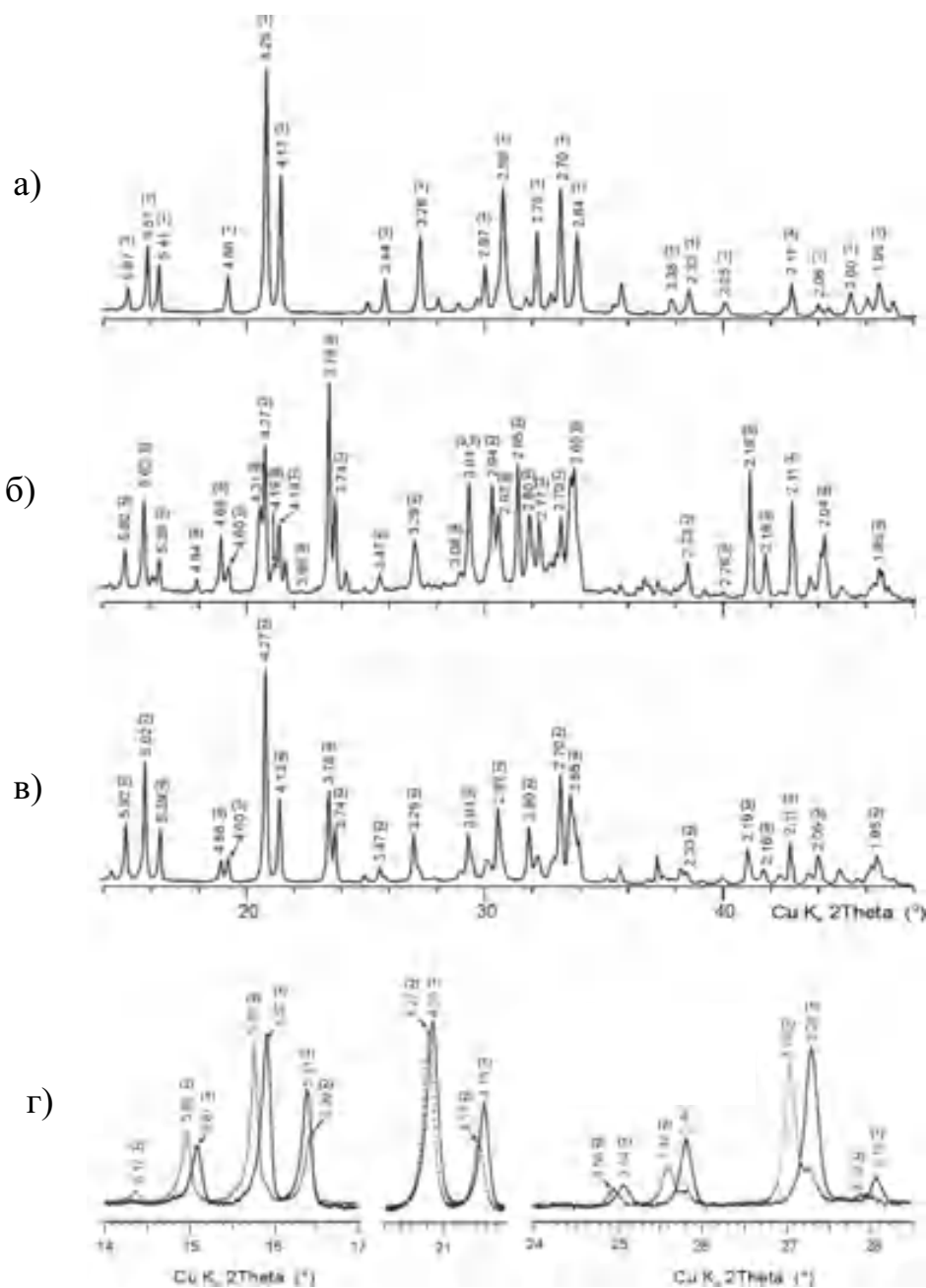
В исследованиях использовали высокосолевой раствор-имитатор САО (см. раздел 2.2.1) [145]. Выше отмечено, что такой тип САО нельзя отверждать с использованием цемента (выделение аммиака, высокая удельная активность актинидов), а также затруднено иммобилизовать в стекло из-за коррозионноопасных компонентов [214]. Подготовку раствора к отверждению проводили по разработанной методике, приведенной в разделе 2.2.1. Полученные образцы МКФ-САО компаунда содержали 20,8 масс.%

солей. Исследование поведения ионов аммония проводили при синтезе образцов компаунда в результате отверждения водного раствора, содержащего 530 г/л нитрата аммония, содержание которого в компаунде составило 15,1 масс.%.

В результате отверждения исследуемых растворов получены образцы компаунда кубической формы с размерами 2×2×2 см, плотность которых составила $1,8 \pm 0,1$ г/см³. Прочность на сжатие полученных МКФ-СаО и МКФ-NH₄ компаундов составляла значения 12-15 МПа.

Рентгеновские дифракционные картины полученных образцов МКФ-СаО и МКФ-NH₄ представлены на рисунке 3.13, в том числе в характерных диапазонах 14-17, 20,5-21,5 и 24-28,5 °2θ; для сравнения также приведены данные для исходной МКФ матрицы. Показано, что основная фаза МКФ-СаО и МКФ-NH₄ компаундов соответствует $MgK_{1-x}(NH_4)_xPO_4 \cdot 6H_2O$ (струвит) [112,146]. Подтверждено наличие в образцах KNO₃ (нитер). В МКФ-СаО компаунде найдены примеси нитратов аммония и натрия и фосфата натрия (рисунок 3.13б).

По данным СЭМ отмечено наличие полифазной структуры МКФ-СаО компаунда (рисунок 3.14). Полученные данные РСМА в различных точках МКФ-СаО компаунда приведены в таблице 3.5. Для сравнения в этой таблице также приведены расчетные данные о массовом содержании элементов в следующих соединениях: $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, KNO₃, Na₂SO₄ и NH₄NO₃. В результате показано, что МКФ-СаО компаунд преимущественно состоит из фазы $MgNa_xK_{1-x}PO_4 \cdot 6H_2O$, где x имеет значения 0,5-0,8 (точка 10 на рисунке 3.14б). Подтверждено наличие фазы KNO₃ (точки 2 и 3 на рисунке 3.14а).



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 3.13 – Рентгеновские дифракционные картины МКФ матрицы (а) и образцов МКФ-SrO и МКФ-NH₄ компаунда (б и в, соответственно), а также сравнительные данные их характерных рефлексов (г) [145]

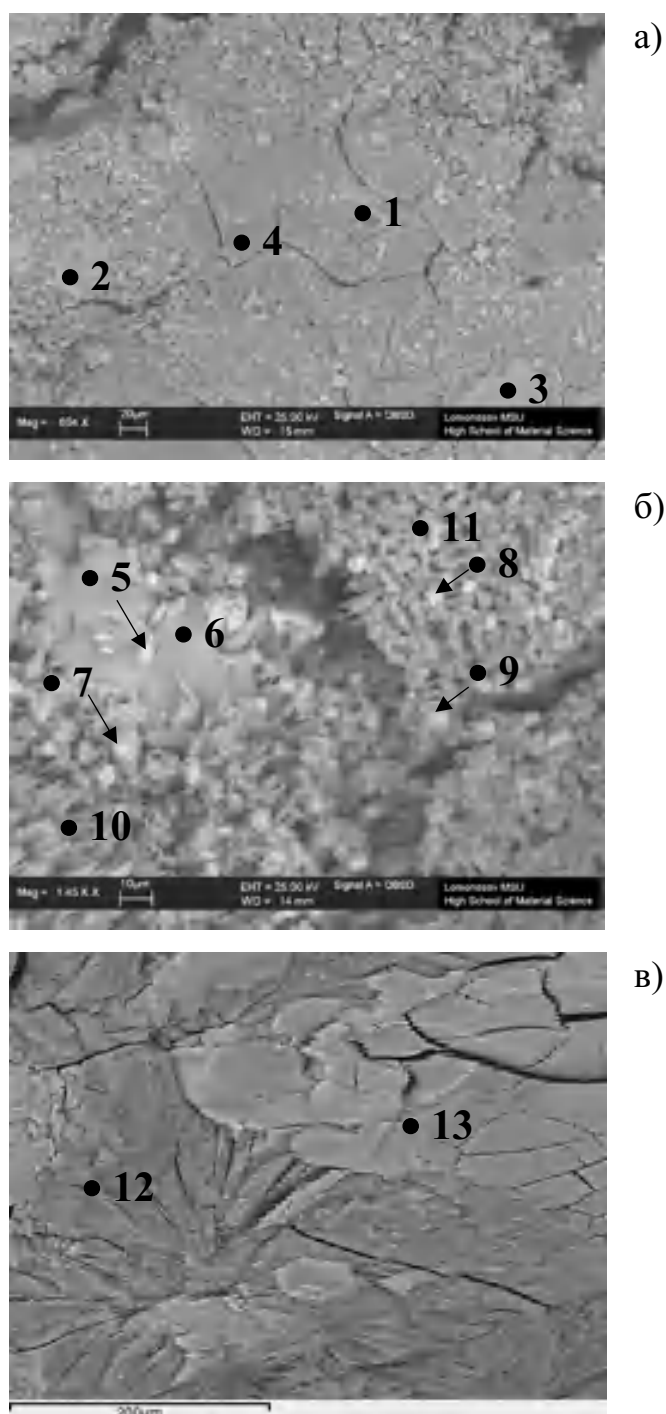


Рисунок 3.14 – СЭМ изображения образцов МКФ-СаО (а,б) и МКФ-NH₄ (в) компаунда в обратно-отраженных электронах [112]

Собственной фазы, образованных сульфат-ионами СаО, прежде всего Na₂SO₄, методом РД не обнаружено (рисунок 3.13). При этом найдены отдельные частицы с повышенным содержанием серы и калия (точки 8 и 9 на рисунке 3.14б). Наблюдаемое повышенное содержание серы и отсутствие

собственной кристаллической сульфат-содержащей фазы можно объяснить тем, что отдельные аморфные частицы состава $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_2\text{SO}_4$ распределены в межфазном пространстве основной кристаллической фазы $\text{MgNa}_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3.5 – Элементный состав частиц образцов МКФ-САО компаунда (точки анализа указаны на рисунке 3.14 а,б)

№ точки	Содержание элементов МКФ компаунда, масс.%								Σ
	Mg	K	P	O	Na	N	S	Fe	
1	19,0	3,0	15,4	59,2	1,9	-	1,5	-	100
2	0,2	42,8	0,4	41,5	0,6	14,4	0,3	-	
3	-	55,0	0,2	30,6	0,2	13,9	-	-	
4	6,8	6,0	11,9	64,4	10,1	-	0,8	-	
5	6,8	4,7	9,2	66,8	11,1	-	1,4	-	100
6	6,6	7,5	8,7	69,1	8,2	-	-	-	
7	7,8	4,5	8,7	66,4	11,6	-	1,1	-	
8	3,3	14,2	6,7	57,8	8,1	-	9,6	0,3	
9	2,7	16,6	5,8	55,5	7,9	-	11,1	0,4	
10	7,0	4,7	8,6	66,3	11,6	-	1,1	0,7	
11	8,8	2,8	16,2	63,7	7,7	-	0,3	0,5	
<i>MgKPO₄·6H₂O *</i>	<i>9,6</i>	<i>15,4</i>	<i>12,2</i>	<i>62,8</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>100</i>
<i>KNO₃</i>	<i>-</i>	<i>38,7</i>	<i>-</i>	<i>47,5</i>	<i>-</i>	<i>13,8</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>100</i>
<i>Na₂SO₄</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>45,1</i>	<i>32,4</i>	<i>-</i>	<i>22,5</i>	<i>-</i>	<i>100</i>
<i>NH₄NO₃ *</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>63,2</i>	<i>-</i>	<i>36,8</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>100</i>

* без учета водорода

Наличие железа в составе компаунда обнаружено в участках расположения основной фазы компаунда $\text{MgNa}_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (точки 8-11 на рисунке 3.14б) только при высоком разрешении.

Установлено, что МКФ-NH₄ компаунд состоит из двух основных фаз: MgK_{0,21}(NH₄)_{0,79}PO₄·6H₂O (рисунок 3.14в, точка 12) и нитрата калия (рисунок 3.14в, точка 13) [5,112].

При исследовании МКФ-NH₄ компаунда и МКФ матрицы методом ИК-спектроскопии (Nicolet IR 200, Thermo Scientific, Великобритания) (рисунок 3.15) установлены различия в их спектрах, которые также были отмечены в работе [147] при исследовании образцов струвита и К-струвита. В спектре МКФ-NH₄ компаунда (рисунок 3.15а) обнаружена полоса 999 см⁻¹, которая в случае МКФ матрицы (рисунок 3.15б) была смещена в коротковолновую область до 1011 см⁻¹, а полоса 1072 см⁻¹ отсутствовала. В спектре компаунда также отмечены полосы 1431 и 1461 см⁻¹, характерные для иона NH₄⁺, а также полоса нитрат-иона 1385 см⁻¹ [5,146].

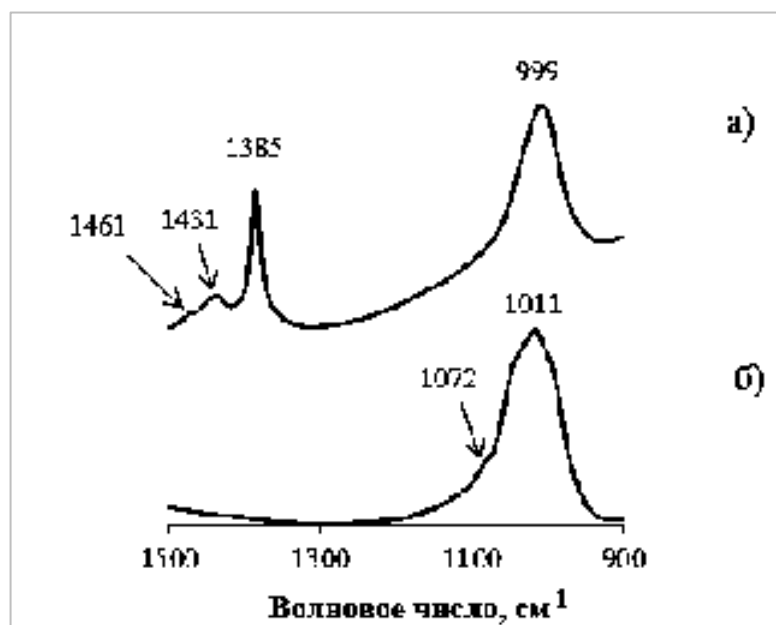


Рисунок 3.15 – ИК спектры МКФ-NH₄ компаунда (а) и МКФ матрицы (б) [145]

Водостойкость полученных образцов МКФ-СаО оценивали по механической прочности компаунда после погружения в воду продолжительностью 90 суток (см. таблицу 1.3). Установлено, что МКФ-СаО компаунд сохраняет необходимую прочность на сжатие не менее 5 МПа (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Прочность на сжатие исходного МКФ-СаО компаунда и после его 90-дневного погружения в бидистиллированную воду

Минерализация раствора-имитатора СаО, г/л	Наполнение компаунда по солям, масс. %	Механическая прочность на сжатие, МПа	
		до погружения в воду	после погружения в воду
980	20,8	9,9	6,0

Дифференциальная скорость выщелачивания ионов NH_4 из МКФ-СаО компаунда составила $1,2 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сутки) (рисунок 3.16), что отвечает степени выщелачивания 5,9 %. Это также подтверждает образование устойчивой фазы $\text{Mg}(\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [5,145].

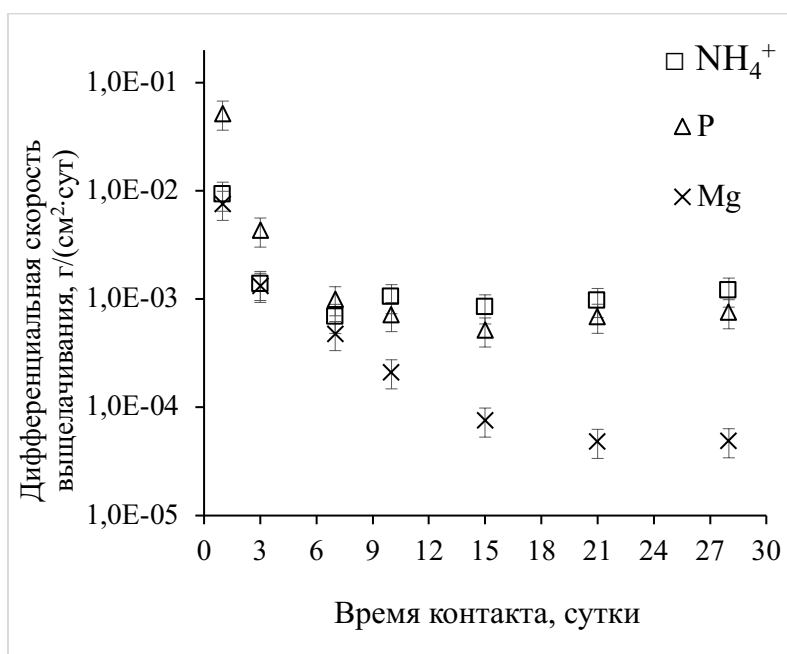


Рисунок 3.16 – Дифференциальная скорость выщелачивания ионов аммония, магния и фосфора из образца МКФ-СаО [5,145]

3.2.4 Отверждение раствора-имитатора высокоактивных отходов после переработки ОЯТ ВВЭР-1000

Готовили раствор-имитатор ВАО (см. раздел 2.3), образующихся после переработки ОЯТ реакторных установок ВВЭР-1000, путем растворения нитратов металлов в водном растворе азотной кислоты (таблица 3.7).

Подготовку раствора-имитатора ВАО к отверждению проводили путем его нейтрализации до pH 2-8 раствором гидроксида натрия (~15,0 моль/л). В результате выполненных экспериментов приготовлены образцы МКФ компаундов с плотностью около 1,8 г/см³. Содержание солей в подготовленном при нейтрализации имитаторе ВАО составило 374,3 г/л, а наполнение компаунда по солям нейтрализованного имитатора ВАО – 13,7 масс.%.

Таблица 3.7 – Характеристики раствора-имитатора ВАО [5]

Содержание металлов, г/л	Na – 13,3; Sr – 3,9; Zr – 7,6; Mo – 0,9; Pd – 5,4; Cs – 9,3; Ba – 6,4; Nd – 37,8; Fe – 1,0; Cr – 2,8; Ni – 0,5; U – 2,8
Содержание HNO ₃ , моль/л	3,2
Плотность, г/л	1210
Содержание солей, г/л	244,2

Исследование однородности синтезированного компаунда выполняли путем его дробления, растворения полученных фрагментов в 6 М азотной кислоте, затем определяя содержание компонентов в полученных растворах. Показана равномерность распределения как макрокомпонентов (таблица 3.8), так и иммобилизованных компонентов имитатора отходов (таблица 3.9). Различия содержания компонентов в фрагментах компаунда оказались в допустимых пределах ±10% от их среднего содержания в образце, что соответствует нормативным требованиям [10].

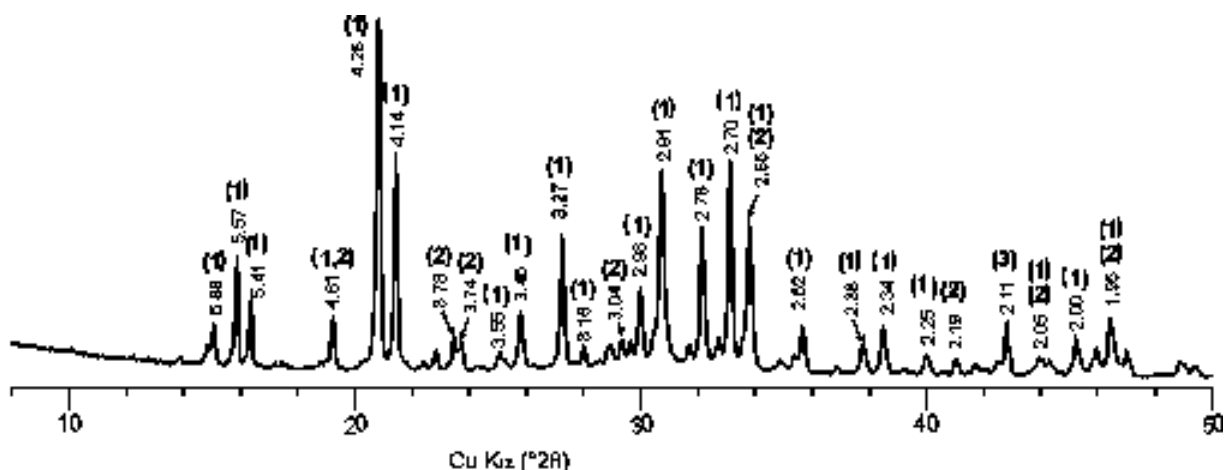
Установлено, что фаза MgKPO₄·6H₂O является основой МКФ-ВАО компаунда (рисунок 3.17). При этом отдельных фаз компонентов имитатора ВАО идентифицировать не удалось, очевидно, вследствие их низкого содержания (рисунок 3.18) [5].

Таблица 3.8 – Предел отклонения содержания макрокомпонентов МКФ-ВАО компаунда

Элементы	K	Mg	P	Na
Содержание в компаунде, г/кг	124,5	87,0	98,6	21,5
	Предел отклонения, %			
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 3.9 – Предел отклонения содержания компонентов отходов в МКФ-ВАО компаунде

Элементы	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
	Предел отклонения, %								
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



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

Рисунок 3.17 – Рентгеновская дифракционная картина МКФ компаунда, полученного после отверждения имитатора ВАО [113]

При исследовании структуры компаунда методом СЭМ установлено, что компаунд состоит из 2 основных фаз: фазы матрицы состава $Mg_x(K,Na)_yPO_4(3-6)H_2O$, где $2x+y=3$, подобной К-струвиту, а также KNO_3 (рисунок 3.18) [5].

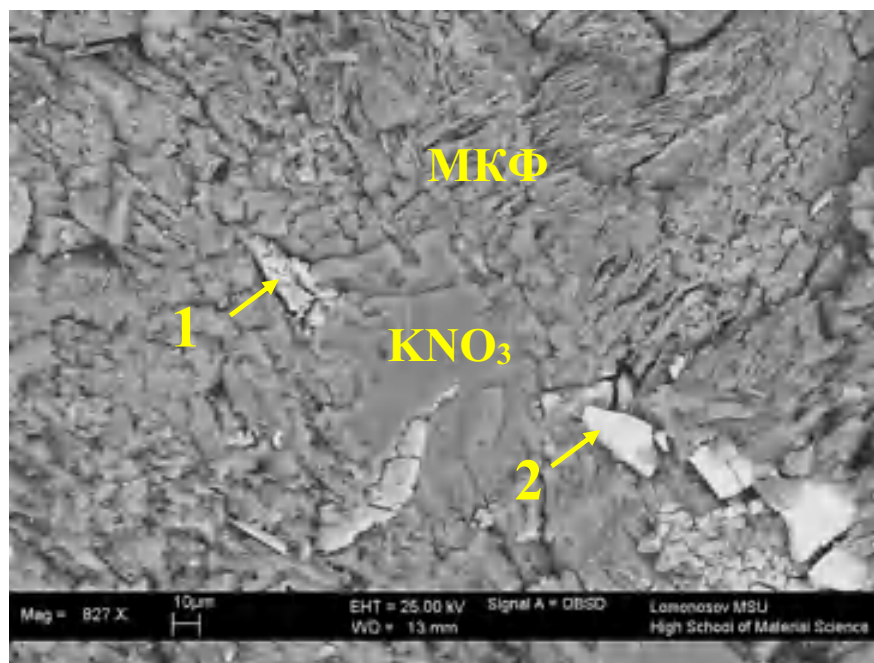


Рисунок 3.18 – СЭМ изображение МКФ-ВАО компаунда

Отмечено, что компаунд содержит отдельные включения (например, светлые на рисунке 3.18), в том числе содержащие Cs в системе

$Mg_x(Cs,K)_yPO_4 \cdot nH_2O$, а также ортофосфаты Cs, Sr и Nd или их смеси. Данные расчета состава включений на примере частиц 1 и 2 на рисунке 3.18, обогащенных по вышеуказанным металлам, приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Элементный состав частиц МКФ компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО

No.	Содержание элементов, ат.%								Расчетный состав частиц компаунда
	Mg	K	P	O	Na	Nd	Cs	Sr	
1	10,2	1,4	9,3	73,2	0,2	-	5,7	-	$Mg_{1.05}Cs_{0.62}K_{0.15}Na_{0.02}PO_4 \cdot 3,9H_2O$ или смесь $3.8Mg_{1.33}Na_{0.03}K_{0.19}PO_4 \cdot 4,9H_2O + Cs_3PO_4$
2	2,0	4,1	9,5	74,6	4,1	5,0	-	0,7	$Mg_{0.21}Sr_{0.07}(Na,K)_{0.43}Nd_{0.53}PO_4 \cdot 3,8H_2O$ или смесь $Mg_{0.5}NaKPO_4 \cdot 6,0H_2O + 1.3Sr_{0.12}Nd_{0.93}PO_4 \cdot 2,1H_2O$

Таким образом, подтверждается сделанное выше предположение, что использование МКФ матрицы позволяет иммобилизовать радионуклиды ВАО посредством их связывания в составе их фосфатных соединений, обеспечивающих низкую скорость их выщелачивания. Так, при испытаниях компаунда согласно теста [59] в течение около 90 суток установлено, что pH растворов после выщелачивания возрастает в первые 2 недели контакта компаунда с бидистиллированной водой, достигая ~10, что может быть связано с гидролизом образованных в компаунде легкорастворимых фосфатных соединений (вероятно, Na_3PO_4). При продолжении испытаний pH растворов после выщелачивания монотонно падает до ~8,9, что объясняется постепенным растворением этих соединений и таким образом обеднением поверхностного слоя компаунда. Дифференциальные скорости выщелачивания на 91 сутки контакта с водой составили, г/(см²·сутки): магния

– $6,7 \cdot 10^{-6}$; калия – $3,0 \cdot 10^{-4}$ и фосфора – $1,2 \cdot 10^{-4}$ (рисунок 3.19), что практически не отличается от данных для холостой МКФ матрицы.

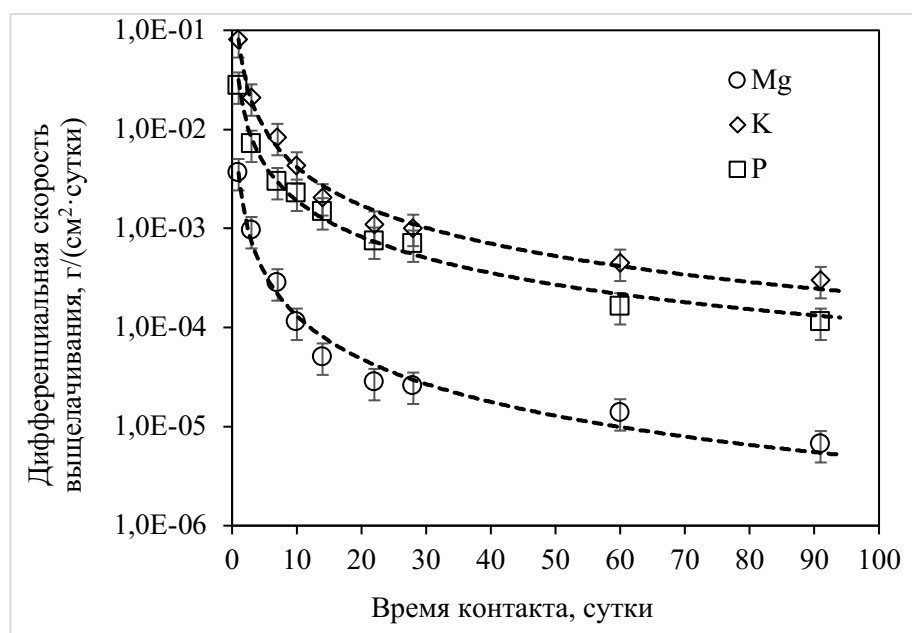


Рисунок 3.19 – Дифференциальная скорость выщелачивания основных структурообразующих элементов (магний, калий, фосфор) из МКФ-ВАО компаунда

Таким образом продемонстрирована перспективность МКФ компаунда для отверждения ВАО после переработки ОЯТ ВВЭР-1000. Результаты детального исследования других показателей качества компаунда для иммобилизации ВАО приведены в соответствующих разделах в последующих главах 4-6.

3.3 Иммобилизация имитаторов высокоактивных отходов, содержащих хлориды щелочных металлов и карбонат кальция после переработки отработавшего нитридного ядерного топлива

В разделе 2.2.2 отмечено, что разрабатываются новые типы ядерного топлива и, соответственно, новые методы переработки ОЯТ. Известна комбинированная пирохимическая и гидрометаллургическая технология переработки СНУП ОЯТ реакторной установки БРЕСТ-ОД-300 со свинцовым теплоносителем [107]. При пирохимической переработке СНУП

ОЯТ проводят его анодное растворение в расплаве хлоридов щелочных металлов и катодное осаждение делящихся материалов с использованием жидкого кадмиевого катода [107]. В качестве электролитов предлагаются различные системы, в том числе LiCl-KCl-CsCl, а также NaCl – 2 CsCl, NaCl – KCl, LiCl – 4,53 NaCl – 4,88 KCl – 0,66 CsCl, 3 LiCl – 2 KCl и другие [148]. Формой отходов с ^{14}C , образующихся при гидрометаллургической переработке СНУП ОЯТ, является CaCO_3 (см. раздел 2.2.2).

Отработавший электролит и форму РАО с ^{14}C необходимо перевести в устойчивые отвержденные формы. Стекло является единственной промышленной матрицей для отверждения ВАО, используемой в России, Великобритании, Германии, Франции, США, Китае и других странах. При этом применение технологии остекловывания для иммобилизации летучих радионуклидов вызывает сложности, поскольку процесс протекает при высокой температуре (для фосфатного стекла при $(900 \div 1050)^\circ\text{C}$ [149], а боросиликатного стекла при $\sim 1150^\circ\text{C}$ [150]), что может привести к улетучиванию как радиоуглерода при разложении CaCO_3 , так и изотопов цезия из хлорида при температурах выше 750°C [151,152].

По этой причине МКФ матрица представляет особый интерес для иммобилизации таких РАО. В настоящем разделе представлены результаты исследования получаемых компаундов при отверждении имитаторов РАО, содержащих ^{14}C в виде карбоната кальция, и отработавшего электролита в системе хлоридов щелочных элементов LiCl-KCl-CsCl [153], в том числе физико-химические характеристики и гидролитическая устойчивость.

Приготовлены образцы компаунда размером $2 \times 2 \times 2$ см (рисунок 3.20) при иммобилизации CaCO_3 (а), а также водного раствора солей LiCl-KCl-CsCl с массовым соотношением 41,6–52,9–5,5% (или в пересчете формула смешанного хлорида $\text{Li}_{0,60}\text{K}_{0,47}\text{Cs}_{0,022}\text{Cl}$, далее - смесь хлоридов 1), в том числе при введении природного цеолита Сокирницкого месторождения (размер частиц 0,07–0,16 мм, удельная поверхность $17,5 \text{ м}^2/\text{г}$) с целью связывания мобильного цезия и повышения механической прочности и

термической устойчивости компаунда (компаунд обозначен как МКФ-Ц, получен для исследования устойчивости к выщелачиванию, результаты рассмотрены в главе 4, раздел 4.3) [154,155].

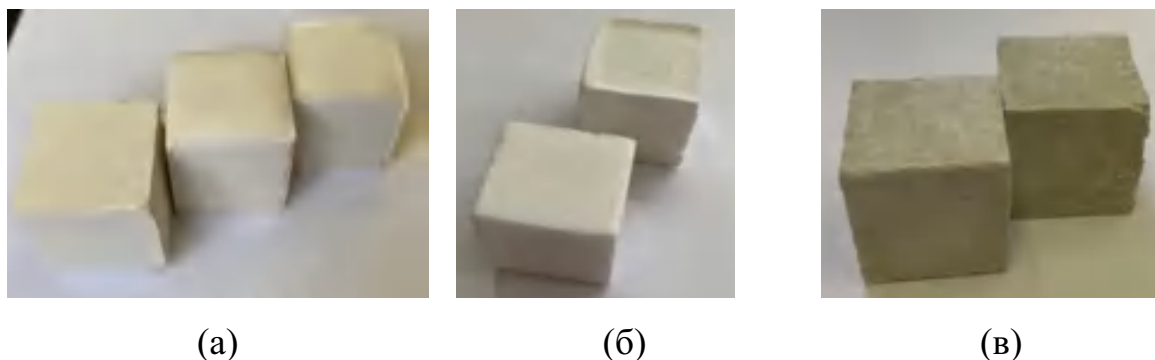
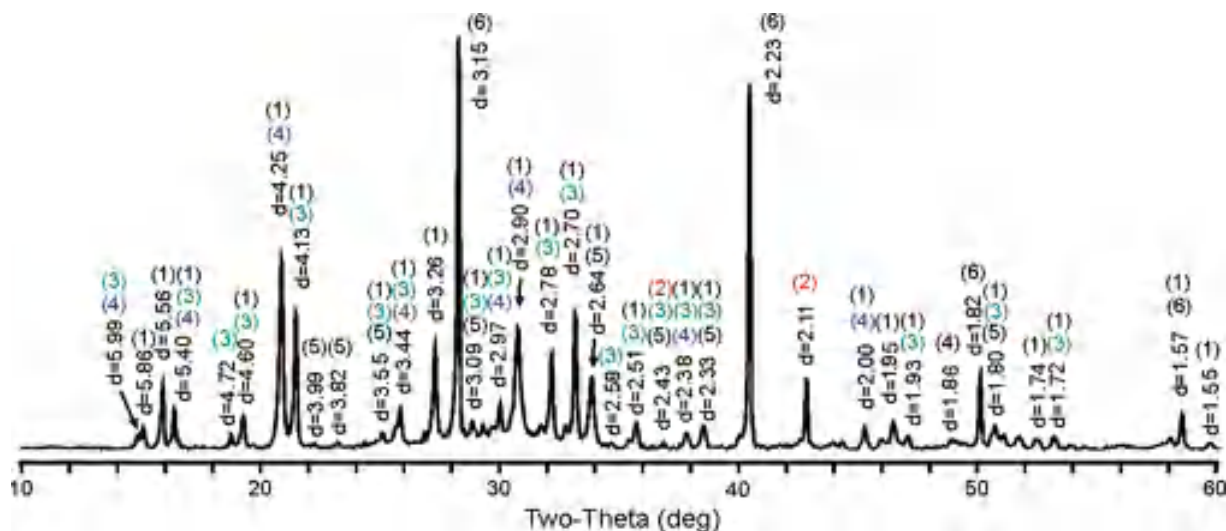


Рисунок 3.20 – Фотографии МКФ компаунда после отверждения CaCO_3 (а), LiCl-KCl-CsCl (б), в том числе содержащего цеолит (в)

Установлено, что целевая фаза МКФ матрицы успешно формируется при отверждении раствора смеси хлоридов 1 [156]. Прочность на сжатие образцов компаунда, содержащего смесь хлоридов 1, составила $9,1 \pm 0,4$ МПа.

В развитие исследований также приготовили образцы компаунда с имитатором электролита, содержащего продукты деления ядерного топлива в системе, масс. %: 25,7 LiCl - 31,6 KCl - 4,1 CsCl - 5,1 BaCl_2 - 3,8 SrCl_2 - 29,7 LaCl_3 (или в пересчете формула смешанного хлорида $\text{Li}_{0,40}\text{K}_{0,28}\text{La}_{0,08}\text{Cs}_{0,016}\text{Sr}_{0,016}\text{Ba}_{0,016}\text{Cl}$, далее - смесь хлоридов 2) [152]. При исследовании фазового состава удалось идентифицировать не только целевую минералоподобную фазу матрицы, но и фазу $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в которой иммобилизован цезий (рисунок 3.21).

При исследовании прочности на сжатие полученных образцов установлено, что при увеличении наполнения компаунда хлоридами от 5 до 12 масс. % прочность на сжатие образцов также увеличивается от значений около 10 до 20–25 МПа (рисунок 3.22). При введении в состав компаунда 23 масс. % цеолита прочность на сжатие образцов еще более растет - до 40–47 МПа.



1– $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (К-струвит); 2 - MgO (периклаз); 3 – $MgHPO_4 \cdot 6H_2O$ (ньюберит); 4 – $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$; 5– Li_3PO_4 ; 6– KCl (сильвит)

Рисунок 3.21 – Рентгеновская дифракционная картина МКФ компаунда, содержащего 20 масс.% смеси хлоридов 2 [155]

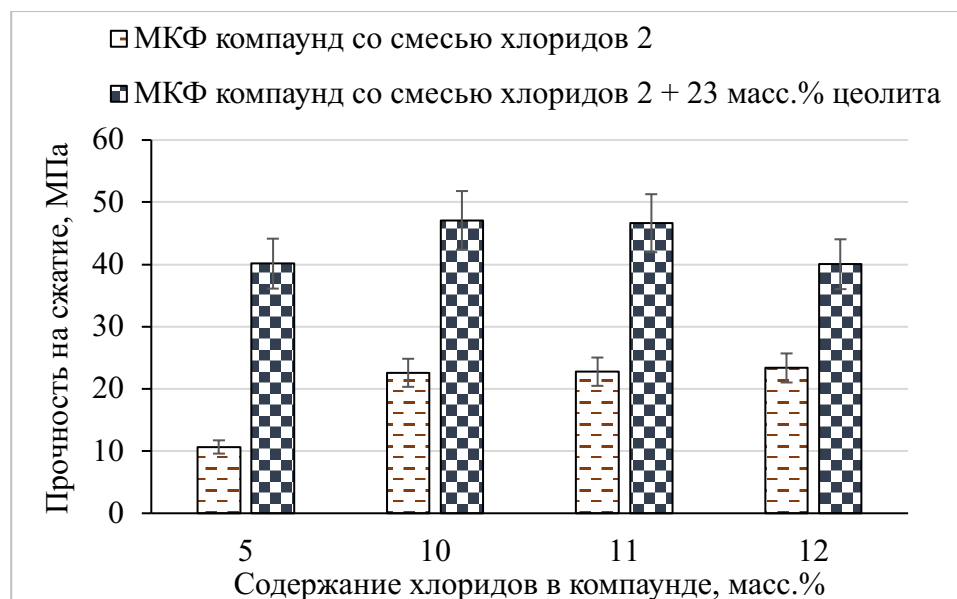
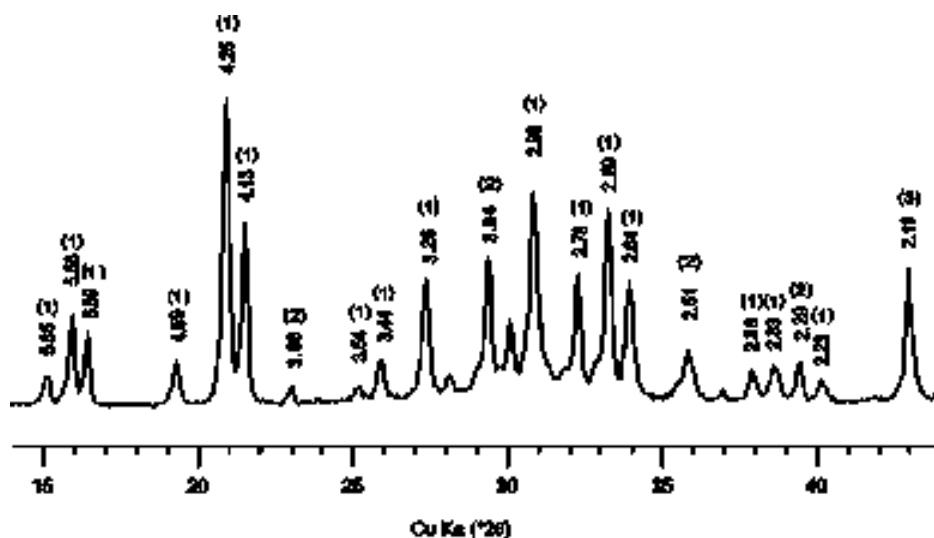


Рисунок 3.22 – Прочность на сжатие образцов МКФ компаунда с иммобилизованной смесью хлоридов 2

Исследовали компаунды, содержащие до 50 масс.% $CaCO_3$, полученные согласно разработанной нами методике (см. раздел 2.2.2). При изучении фазового состава образцов, содержащих $CaCO_3$ (рисунок 3.23), показано, что все полученные компаунды состоят из фаз $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, MgO и $CaCO_3$.



1 - $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (К-струвит); 2 – $CaCO_3$ (кальцит); 3 – MgO (периклаз)
 Рисунок 3.23 – Рентгеновская дифракционная картина МКФ компаунда, содержащего 10 масс.% $CaCO_3$ [109]

При исследовании механической прочности полученных образцов компаунда с $CaCO_3$ установлено, что их прочность на сжатие составляла 22 ± 5 МПа (рисунок 3.24) [10]. Следует отметить, что прочность компаундов при иммобилизации карбоната кальция увеличивается относительно прочности холостого образца МКФ матрицы [112].

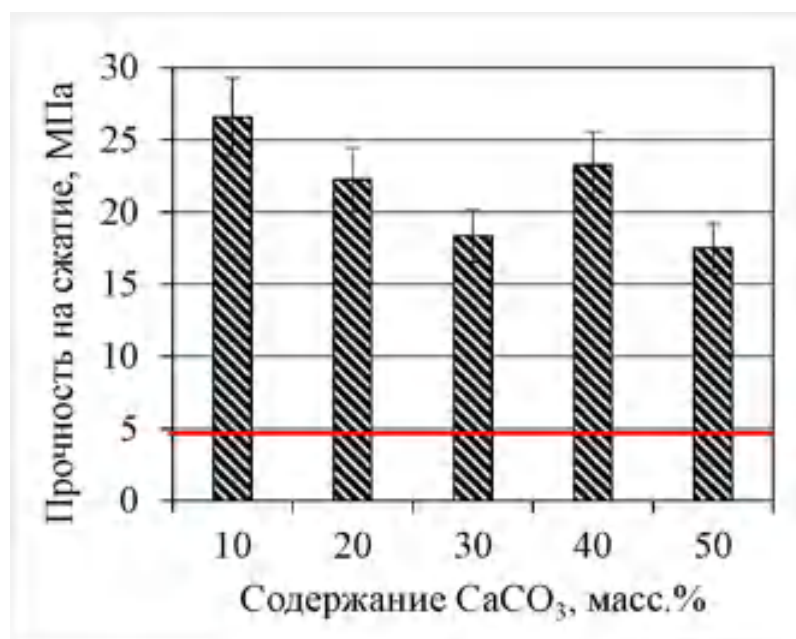


Рисунок 3.24 – Прочность на сжатие МКФ компаунда, содержащего $CaCO_3$ [110]

Исследовали гидролитическую устойчивость компаунда с CaCO_3 в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [59]. Определение содержания калия, магния, кальция и фосфора (с пересчетом на фосфат-ион) в растворах проводили методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии на установке, включающей спектрометры СТЭ-1 с фотодиодной линейкой МАЭС № М10052 и PGS-2 с фотодиодной линейкой МАЭС № М08077 с программным обеспечением «Атом-3.3» и генератором «Везувий-3». Кривые скорости выщелачивания компонентов компаунда имели схожий характер для исследованных образцов, содержащих 20 или 40 масс.% CaCO_3 . Данные о скорости выщелачивания компонентов образца с 40 масс.% CaCO_3 представлены на рисунке 3.25. Видно, что в течение теста интегральная скорость выщелачивания компонентов уменьшается, что объясняется основной кинетической стадией коррозии матрицы – начальной скоростью выщелачивания, с постепенным выходом на стационарный диффузионный режим. Интегральная скорость выщелачивания кальция составила около 10^{-5} г/(см²·сутки).

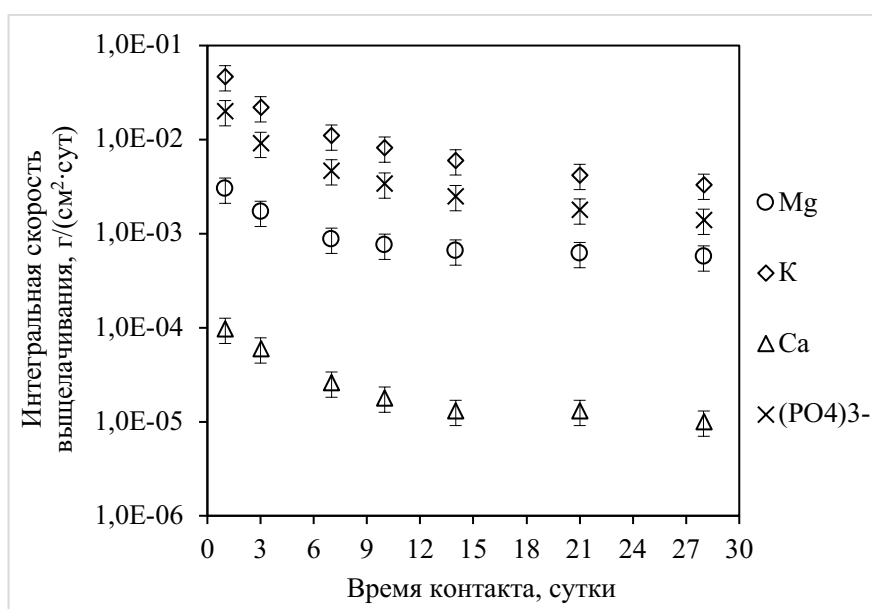


Рисунок 3.25 – Скорость выщелачивания компонентов МКФ компаунда, содержащего 40 масс.% CaCO_3 [109,111]

Таким образом, на основании результатов исследований, представленных в данном разделе и разделе 2.2.2, показана перспективность МКФ матрицы для иммобилизации новых типов РАО, образующихся при переработке СНУП ОЯТ. Результаты исследования устойчивости полученных компаундов к выщелачиванию радионуклидов приведены в главе 4.

3.4 Разработка способа иммобилизации отработавших ионообменных смол в МКФ матрицу

Выполнено исследование возможности использования МКФ матрицы для кондиционирования другого типа «проблемных РАО» - ОИОС, которые образуются при переработке ЖРО на объектах атомной энергетики и представляют экологическую опасность из-за значительного содержания радионуклидов, прежде всего изотопов цезия [157]. Так, значительное количество ОИОС накоплено на радиохимических предприятиях, АЭС и предприятиях Атомфлота [158]. В настоящее время пульпы ОИОС хранят в специальных контейнерах НЗК-150-1,5П(В) в хранилищах твердых РАО [159].

Рассматриваются различные методы предварительной обработки и переработки ОИОС. Одним из вариантов является их кондиционирование с использованием консервирующих матриц: перевод ОИОС в твердую стабильную форму повысит безопасность их транспортировки, хранения и последующего захоронения. Рассматриваются методы цементирования, битумирования и полимеризации ОИОС, однако данные методы имеют ряд недостатков, например, низкая степень включения и недостаточная водоустойчивость цемента, воспламеняемость битума, высокая стоимость получения полимерной матрицы.

В работе выполняли исследования процесса отверждения ОИОС в МКФ матрицу, в том числе для определения допустимой степени включения по смоле и влияния волластонита на прочность на сжатие и равномерность

компаунда. Синтез образцов компаунда проводили согласно разработанной методики (см. главу 2) путем отверждения ОИОС на примере катионообменной смолы КУ-2-8 (содержание воды в смоле – около 60%). Установлено, что для образцов, не содержащих волластонит, отмечено отсутствие гомогенности: образцы состояли из двух фаз – смолы и матрицы (рисунок 3.26а). При этом добавка в состав компаунда 20 масс.% волластонита привела к равномерному распределению смолы по объему образца (рисунок 3.26б).

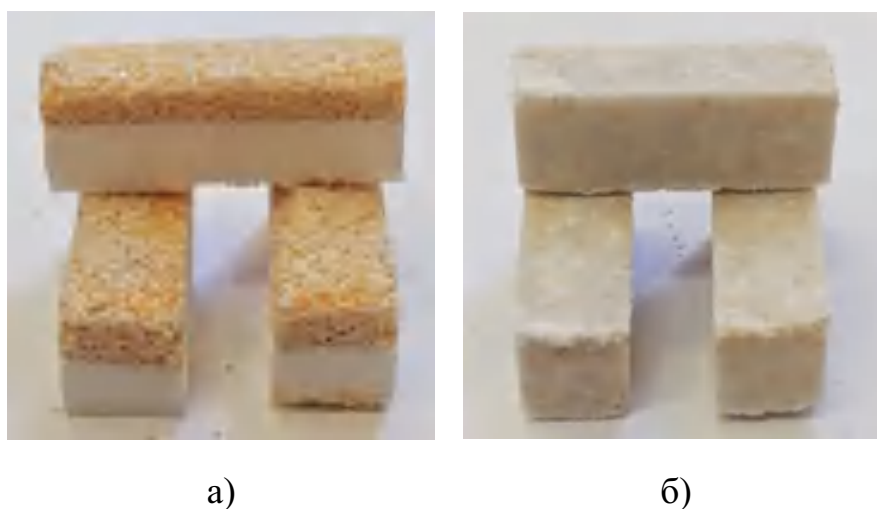


Рисунок 3.26 – Образцы МКФ компаунда, содержащие 15 масс.% смолы КУ-2-8 (а) и 15 масс.% смолы и 20 масс.% волластонита (б)

Прочность на сжатие полученных образцов компаунда размером $3 \times 1 \times 1$ см определяли в соответствии с ГОСТ 310.4-81 [55]; полученные данные приведены на рисунке 3.27. Из данных на рисунке 3.27 видно, что при включении смолы до 20 масс.% прочность на сжатие образцов компаунда составляла 5-10 МПа, а введение в состав компаунда в качестве минерального модификатора до 20 масс.% волластонита способствует повышению прочности компаунда в 2–4 раза. Так, при максимальном наполнении по смоле 20 масс.% прочность составляла $10,1 \pm 0,5$ МПа.

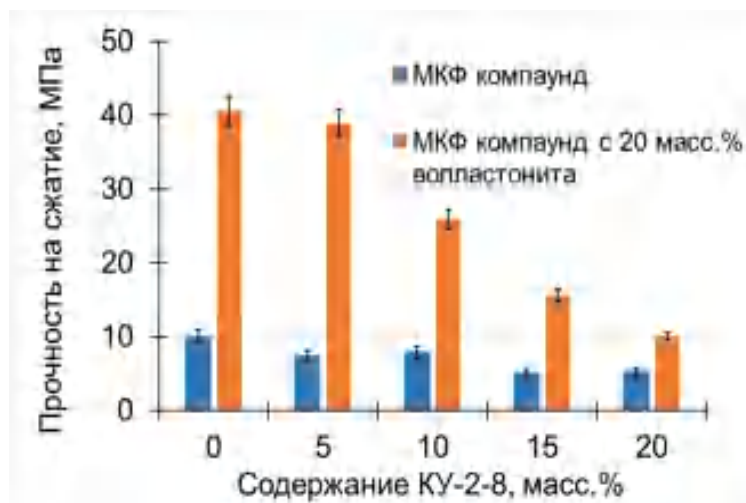


Рисунок 3.27 – Прочность на сжатие образцов МКФ композита, в том числе содержащего волластонит

Таким образом, установлена перспективность способа отверждения ОИОС при использовании МКФ матрицу. Допустимая степень включения на примере катионообменной смолы КУ-2-8 в МКФ матрицу составила до 20 масс.%; при этом необходимо введение в состав композита по крайней мере 20 масс.% волластонита для достижения прочности на сжатие не менее 10 МПа.

3.5 Заключение к Главе 3

В Главе приведены результаты исследования фазового состава, структуры и физико-химических свойств МКФ матрицы, а также образцов композита с иммобилизованными имитаторами РАО различного состава: азотнокислых растворов, содержащих компоненты РАО после переработки ОЯТ; растворов смеси хлоридов металлов и суспензии карбоната кальция как имитаторов новых типов РАО после переработки СНУП ОЯТ; суспензии ОИОС.

Показано, что основная фаза всех полученных образцов композита соответствует целевой фазе МКФ матрицы состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ – аналога природного минерала К-струвит. Дифференциальная скорость выщелачивания матрицеобразующих элементов - магния, калия и фосфора - на 90-е сутки контакта образца с водой в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003

составляет $1,6 \cdot 10^{-5}$, $4,7 \cdot 10^{-4}$ и $8,9 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), соответственно; при этом влияния состава отверждаемых растворов на устойчивость компаунда к выщелачиванию макрокомпонентов не обнаружено.

Показано, что иммобилизация компонентов нитратных растворов – имитаторов РАО в компаунде происходит посредством их химического связывания в составе малорастворимых фосфатов. Так, при отверждении растворов-имитаторов РАО, содержащих основные продукты деления (цезий, стронций) и технологические компоненты (натрий, железо) установлено, что в компаундах образуется фаза нитрата калия при замещении калия катионами металлов и образование в компаунде фосфатных фаз, в том числе со структурой $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$, $Sr_3(PO_4)_2$, $MgNaPO_4 \cdot 6H_2O$, Na_3PO_4 и $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$. При отверждении растворов урана и РЗЭ (на примере лантана, неодима и церия) в МКФ компаунде также установлено образование различных кристаллических фосфатных фаз, например, со структурой $K(UO_2)PO_4 \cdot 3H_2O$ и $LaPO_4 \cdot 0,5H_2O$. Скорость выщелачивания лантана как имитатора поведения минорных актинидов(III) составила $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки) при степени выщелачивания 0,08 %.

При апробации МКФ матрицы для отверждения высокосолевого раствора – имитатора САО, содержащего нитраты, сульфаты и ионы аммония, установлено, что основная фаза соответствует $MgNa_xK_{1-x}PO_4 \cdot 6H_2O$, где x составляет 0,5-0,8. Аммоний в компаунде находится в форме $MgK_{1-x}(NH_4)_xPO_4 \cdot 6H_2O$ – аналога минерала струвит; в отдельных частицах атомное отношение калия и аммония снижалось до 0,26, что соответствует $MgK_{0,21}(NH_4)_{0,79}PO_4 \cdot 6H_2O$. Включение ионов аммония в структуру матрицы подтверждается низкими дифференциальной скоростью и степенью выщелачивания аммония - $1,2 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сутки) и 5,9 % соответственно.

При отверждении раствора-имитатора ВАО после переработки ОЯТ ВВЭР-1000 показана однородность полученного компаунда по макрокомпонентам, содержащего около 14 масс.% по солям компонентов ВАО.

Подтверждена перспективность МКФ матрицы для иммобилизации ВАО после переработки СНУП ОЯТ на примере имитаторов отходов: растворы смеси хлоридов металлов в системах, масс. %: 41,6 LiCl-52,9 KCl-5,5 CsCl и 25,7 LiCl -31,6 KCl -4,1 CsCl-5,1 BaCl₂ -3,8 SrCl₂ -29,7 LaCl₃ как имитатор отработавшего электролита; суспензия карбоната кальция как форма отходов радиоуглерода. Получены образцы компаундов, содержащих до 12 масс. % хлоридов и до 50 масс. % карбоната кальция, обладающие прочностью на сжатие, соответствующей требованиям к отвержденным ВАО.

Предложен способ кондиционирования ОИОС на примере катионообменной смолы КУ-2-8. Допустимая степень включения смолы в компаунд составила 20 масс. %; при этом необходимо введение в состав компаунда 20 масс. % волластонита для повышения его однородности и прочности.

ГЛАВА 4. УСТОЙЧИВОСТЬ К ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ РАДИОНУКЛИДОВ КАК КЛЮЧЕВЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ КАЧЕСТВА МКФ МАТРИЦЫ

Ключевая характеристика компаунда с включенными РАО – гидролитическая устойчивость, которая определяет степень закрепления радионуклидов и определяется при проведении стандартных тестов. Настоящая глава⁴ посвящена исследованию поведения радионуклидов при контакте МКФ компаундов с иммобилизованными имитаторами РАО различной природы с выщелачивающими водными растворами.

4.1 Выбор условий иммобилизации радионуклидов цезия и других мобильных компонентов радиоактивных отходов в МКФ матрицу

Радионуклиды щелочного металла цезия, прежде всего ^{137}Cs – продукты деления ядерного топлива, вносящие основной вклад в радиоактивность отходов после переработки ОЯТ и обладающие высокой мобильностью в окружающей среде. При оценке качества консервирующей матрицы уделяют особое внимание именно устойчивости компаунда к выщелачиванию ^{137}Cs . МКФ матрица перспективна для надежной иммобилизации цезия вследствие возможности изоморфного замещения калия в структуре матрицы. Известны результаты работ [160-163],

⁴ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие основные публикации, выполненные автором лично или в соавторстве:

Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyunchev O.M., Rovnyi S.I., Myasoedov B.F. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices // *Journal of Nuclear Materials*. 2009. V. 385. N 1. P.189-192.

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

Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Ваг А.С., Мэлони М.Д., Мясоедов Б.Ф. Магний-калий-фосфатные матрицы для иммобилизации жидких высокоактивных отходов // *Радиохимия*. 2009. Т. 51. № 1. С.56–62.

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

Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Иммобилизация радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатных матрицах // *Российский химический журнал*. 2010. Т. 54. № 3. С.81–88.

Myasoedov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Y.M., Vinokurov S.E. Nuclear fuel cycle and its impact on the environment // *Geochemistry International*. 2016. V. 54. N 13. P.1156–1167

Патент 2381580, Российская Федерация, МПК G21F9/16. Способ стабилизации жидких высокосолевых отходов / Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф., Самсонов М.Д.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) (RU). - № 2008140293/06; заявл. 13.10.2008; опубл. 10.02.2010, Бюл. № 4. — 14 с.

посвященные исследованию поведения цезия при кондиционировании отходов с использованием МКФ матрицы. Так, показаны возможности ионного обмена К и Cs в матрице $MgCs_xK_{1-x}PO_4 \cdot 6H_2O$ [160,164]. В то же время к отвержденным ВАО предъявляются жесткие требования к выщелачиванию цезия (см. таблица 1.3), поэтому для повышения гидролитической устойчивости МКФ компаунда изотопы Cs следует переводить в нерастворимые формы. Известно, что для очистки растворов от радиоактивного цезия предложен ряд методов, основанных на осаждении труднорастворимых смешанных ферроцианидов элемента [165-168]. Гексацианоферраты металлов как типичные координационные полимеры являются эффективными сорбентами для Cs^+ благодаря сопоставимым размерам между их структурными решетками и гидратированными катионами Cs^+ , поэтому могут селективно адсорбировать Cs^+ на фоне других сосуществующих катионов путем ионного обмена. В радиохимической технологии одним из наиболее перспективных гексацианоферратов для селективного выделения цезия является ферроцианид калия-никеля (ФЦКН) ориентировочного состава $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ [169-174]. Захват цезия возможен по реакции (10) при введении в раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ и ионов Ni(II):

$$xCsNO_3 + K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O + Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O \rightarrow K_{2-x}Cs_xNi[Fe(CN)_6] + (2+x)KNO_3 + 9H_2O \quad (10)$$

Апробация данного способа связывания цезия проведена на примере имитаторов накопленных «исторических» щелочных ВАО, химический и радионуклидный состав которых соответствовал составам высокоактивного щелочного декантата и шлама из хранилищ в Хенфорде (США) (таблица 4.1 и рисунок 4.1) [175,176].

Таблица 4.1 – Химический и радионуклидный состав имитаторов ВАО
– декантата и шлама из хранилищ Хенфорда (США)

Имитаторы отходов	Декантат	Шлам
Плотность, г/см ³	1,43	1,31
Сухой остаток, г/л (масс.%)	745 (52)	498 (38)
Содержание основных компонентов отходов, г/л		
NO ₃ ⁻	167,6	264,6
NO ₂ ⁻	113,1	0,27
Na ⁺	256,0	85,1
OH ⁻	83,7	43,7
CO ₃ ²⁻	12,5	19,3
Fe ³⁺	-	33,4
Al ³⁺	39,7	16,3
Cl ⁻	9,2	0,2
Cs ⁺	0,02	0,06
Sr ²⁺	0,28	16,1
SO ₄ ²⁻	0,31	1,92
Cr	CrO ₄ ²⁻ - 2,9	Cr ³⁺ - 0,24
Pb ²⁺	0,07	0,01
Cd ²⁺	0,003	5,0
K ⁺	7,4	0,2
Zn ²⁺	0,01	0,1
Ni ²⁺	-	2,4
Zr ⁴⁺	-	5,0
Ce ³⁺	0,92	8,2
Удельная активность радионуклидов, Бк/л		
²³⁷ Np	1,2·10 ⁸	2,4·10 ⁶
²³⁹ Pu	1,2·10 ⁸	3,5·10 ⁸
²⁴¹ Am	-	8,0·10 ⁸
⁹⁰ Sr	2,1·10 ⁷	5,1·10 ⁸
¹³⁷ Cs	2,4·10 ⁷	1,2·10 ⁷
⁹⁹ Tc	6,3·10 ⁸	1,9·10 ⁹
¹³¹ I	1,1·10 ⁷	-
⁷⁵ Se	2,7·10 ⁶	-

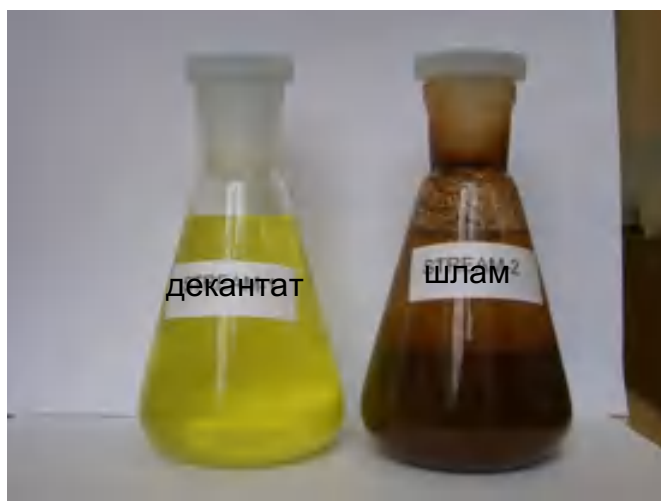


Рисунок 4.1 – Фотография приготовленных имитаторов высокоактивного щелочного декантата и шлама

Предварительно решали задачи по разработке методик предварительного связывания в отверждаемых отходах ^{137}Cs и других мобильных нуклидов (^{99}Tc , ^{131}I , ^{75}Se , ^{90}Sr) для повышения устойчивости компаунда к выщелачиванию [177-180]. Выше отмечено, что связывание цезия в отходах целесообразно проводить в ФЦКН; при этом также возможно перевести в форму малорастворимого соединения не только цезий, но также и стронций, получив малорастворимое смешанное соединение с ферроцианид-ионами.

В растворе щелочного декантата йод вероятнее всего находится в форме иодид-иона I^- , а также, возможно, других анионных форм (IO^- , IO_3^- и IO_6^{2-}). Для получения компаунда при отверждении декантата необходимо его нейтрализовать, учитывая также то, что эффективным способом удаления анионных форм йода является его сорбция на ионообменной смоле АВ-17 (сорбционная способность составляет 2 мг йода на 1 мл смолы в Cl^- -форме) с оптимальным значением рН среды в диапазоне 8-9 [181].

Также было целесообразно использовать этот анионит, так как он пригоден и для сорбции анионных форм технеция. В подтверждение эффективности выбранного способа на рисунке 4.2 представлены данные метода автордиографии о распределении технеция и йода. Подготовленные

образцы, содержащие около 1000 Бк по исследованным нуклидам, помещали на пленку Retina XBM, длительность экспозиции составляла 4-11 суток. Из рисунка 4.2 видно, что распределение технеция и йода в компаунде однозначно отвечает распределению гранул анионита АВ-17.

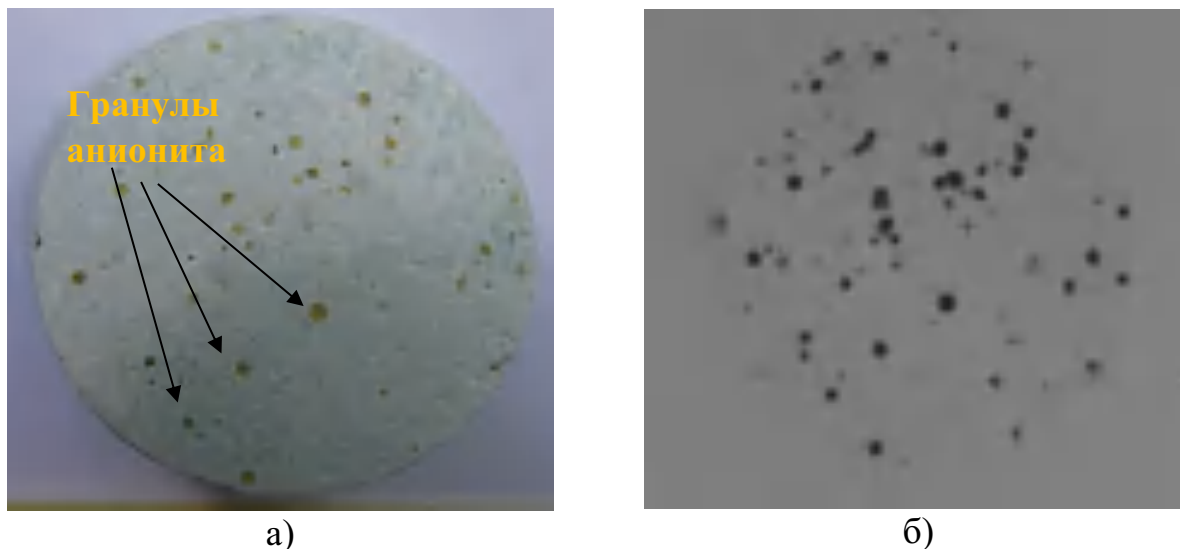


Рисунок 4.2 – Фотография среза (а) и радиограмма (б) компаунда с иммобилизованным имитатором декантата, содержащим ^{99}Tc и ^{131}I

В работе разработаны методики [182] подготовки имитаторов жидких ВАО для получения экспериментальных образцов компаундов (схемы на рисунке 4.3). К имитатору щелочного декантата постепенно при перемешивании добавляли раствор ортофосфорной кислоты (6,4 моль/л) для снижения щелочности среды до $\text{pH} \sim 8$. В полученную смесь вносили смолу АВ-17 в С1-форме в количестве 3,5 масс.% от массы имитатора отходов, смесь перемешивали в течение 24 часов. Далее в смесь вносили $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 масс.%) и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,35 масс.%) и перемешивали в течение 15 минут. После этого добавляли $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,1 масс.%) с последующим перемешиванием смеси.

В исходный имитатор шлама также вносили $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 масс.%) и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,35 масс.%), смесь перемешивали и выдерживали 15 минут для протекания реакции; затем вносили $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,3 масс.%) и смесь тщательно перемешивали.

Отверждение подготовленных имитаторов проводили при добавлении связующих агентов в выбранном соотношении (см. раздел 2.1). Устойчивость полученных таким образом компаундов (примеры образцов объемом около 1 л приведены на рисунке 4.4) по отношению к выщелачиванию радионуклидов определяли в соответствии с тестом ANS 16.1 [61] при долговременном контакте (10 интервалов, общее время 90 суток) образцов с бидистиллированной водой при 25 °С. Определение содержания радионуклидов в растворах после выщелачивания проводили радиометрическим методом, используя α - и γ -спектрометры Canberra (США) и β -спектрометрический комплекс СКС-07П-Б11 «Кондор». Полученные значения использовали для расчета величин эффективной диффузии D_i (см²/с) и индексов выщелачиваемости нуклида i L_i согласно следующей формуле (11):

$$D_i = \pi \left[\frac{a_n / A_0}{(\Delta t)_n} \right]^2 \left[\frac{V}{S} \right]^2 T; L_i = \frac{1}{10} \sum_1^{10} [-\log(D_i)] \quad (11),$$

где a_n – активность нуклида в растворе после выщелачивания в течение временного интервала выщелачивания n ; A_0 – исходная активность нуклида в матрице; $(\Delta t)_n$ – время n -го интервала, с; V – объем матрицы, см³; S – геометрическая поверхность матрицы, см²; $T = \left[\frac{1}{2} (t^{1/2}_n + t^{1/2}_{n-1}) \right]^2$ – среднее время интервала выщелачивания n , с.

Полученные результаты теста ANS представлены в таблице 4.2; для оценки эффективности предложенных способов связывания мобильных нуклидов приведены данные о характеристиках их выщелачивания из компаундов, полученных без вышеуказанной подготовки имитаторов отходов.

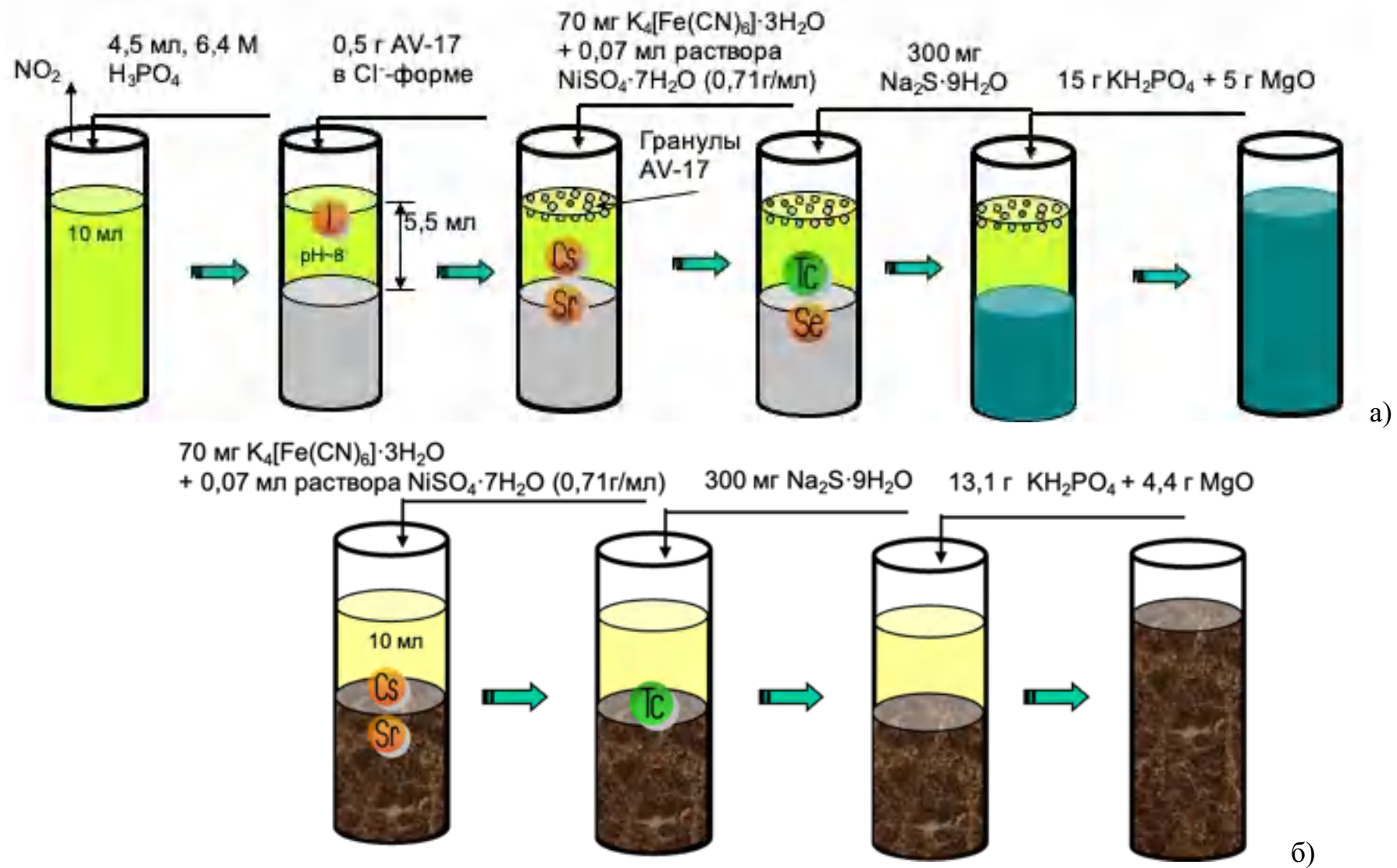


Рисунок 4.3 – Схемы подготовки приготовленных имитаторов высокоактивного (а) щелочного декантата и (б) шлама к отверждению с использованием МКФ матрицы



Рисунок 4.4 – Фотографии полученных МКФ компаундов объемом около 1 л с иммобилизованными имитаторами высокоактивного (а) щелочного декантата и (б) шлама [183]

Установлено, что полученные компаунды обладают высокой устойчивостью по отношению к выщелачиванию изотопов актинидов ^{239}Pu , ^{237}Np и ^{241}Am : индексы выщелачивания составляют значения 13-14. Индексы выщелачивания цезия и стронция составили 11-13, что соответствует скорости выщелачивания на уровне величин 10^{-7} - 10^{-5} г/(см²·сутки), значительно ниже значений, характерных для цементов, и соответствует требованиям к остеклованным ВАО (см. таблицу 1.3). При этом следует

отметить высокую эффективность разработанных методик подготовки имитаторов отходов к отверждению. Так, индексы выщелачивания ^{137}Cs снизились в среднем на 2,1, а ^{90}Sr – на 1,1. Полученные значения индексов выщелачивания радионуклидов технеция, йода и селена также составили низкие значения - около 9-11.

Таблица 4.2 – Индексы и скорость выщелачивания радионуклидов из МКФ компаунда согласно стандарта ANS 16.1 (* - курсивом данные без подготовки имитаторов отходов)

Нуклиды	Индекс выщелачивания	
	Декантат	Шлам
^{237}Np	12,8	13,6
^{239}Pu	13,5	14,4
^{241}Am	-	14,6
^{137}Cs	11,4 (9,1*)	11,5 (9,6)
^{90}Sr	10,9 (10,0)	13,2 (11,9)
^{99}Tc	9,9 (6,8)	10,0 (7,8)
^{131}I	11,2 (6,2)	-

Устойчивость к выщелачиванию макрокомпонентов матрицы при 90 °С определяли в соответствии с стандартом РСТ [60]. Тест РСТ проводили с использованием размолотого компаунда до порошка с размером частиц 0,07–0,16 мм, полученного дроблением и просеиванием образцов. Порошок компаунда промывали бидистиллированной водой и этанолом. Условия теста: продолжительность испытания 7 суток; выщелачивающий агент - бидистиллированная вода (рН $6,6 \pm 0,1$); соотношение объем, мл / масса образца, г составляли $10,0 \pm 0,5$ мл/г. В тесте использовали контейнеры из фторопласта с плотно закрывающимися крышками, а также сушильный электрический шкаф 2В-151 для поддержки температуры.

Величину нормализованной скорости выщелачивания компонентов рассчитывали по формуле (12):

$$R = \frac{c \cdot V}{S \cdot f \cdot t} \quad (12),$$

где R – нормализованная скорость выщелачивания элемента (или иона), г/(м²·сутки), c – концентрация элемента в растворе после выщелачивания, г/л, V – объем выщелачивателя, л, S – удельная поверхность размолотого образца, м² (определяли методом физической адсорбции БЭТ по адсорбции азота), f – содержание элемента в матрице, t – время выщелачивания, сутки.

Установлено, что для всех компонентов матриц отмечены крайне низкие скорости выщелачивания (таблица 4.3). Так, скорость выщелачивания цезия составляла $7,3 \cdot 10^{-5}$ г/(м²·сутки).

Таблица 4.3 – Устойчивость МКФ компаунда к выщелачиванию в тесте РСТ при 90 °С

Компоненты компаунда		Скорость выщелачивания, г/(м ² ·сутки)	
		Декантат	Шлам
Основные компоненты	Mg	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$
	K	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
	PO ₄	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	Na	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$
	NO ₃	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Имитаторы радионуклидов	Ce	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
	Cs	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$
	Sr	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Экологически опасные элементы	Zn	$<1,2 \cdot 10^{-3}$	$<4,5 \cdot 10^{-5}$
	Cr	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
	Ni	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
	Cd	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
	Pb	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Устойчивость компаундов к выщелачиванию также определяли в соответствии с стандартом TCLP [62], используя в качестве контактного раствора «Extraction fluid #1» с pH 4,93, получаемый при растворении 5,7 мл ледяной CH₃CH₂OOH и 64,3 мл 1M NaOH в 930 мл H₂O. Сравнение

полученных результатов с допустимыми пределами UTS [184] указывает на то, что компаунд также способен прочно удерживать экологически опасные элементы.

Таблица 4.4 – Содержание опасных элементов в растворе после выщелачивания из МКФ компаунда согласно теста TCLP

Элементы	Содержание элемента в растворе после выщелачивания, мг/л		Допустимые пределы [184]
	Декантат	Шлам	
Cs	<0,05	<0,05	-
Sr	н.о.	0,05	-
Ce	н.о.	<0,06	-
Pb	0,005	0,004	0,75
Cr	0,04	0,006	0,60
Se	0,01	–	0,16
Cd	0,001	0,008	0,11
Zn	0,05	0,1	-
Cu	0,006	0,02	-
Co	0,001	0,001	-
Ni	н.о.	<0,1	1,0

4.2 Гидролитическая устойчивость компаунда с иммобилизованными имитаторами азотнокислых РАО к выщелачиванию радионуклидов

В настоящем разделе приведены результаты определения устойчивости компаунда с иммобилизованными имитаторами азотнокислых САО и ВАО к выщелачиванию радионуклидов.

4.2.1 Устойчивость к выщелачиванию компаунда с иммобилизованным имитатором среднеактивных отходов

Для выполнения исследований предварительно готовили сильноокислый раствор-имитатор САО с плотностью 1,37 г/см³, химический состав которого приведен в раздел 2.2.1, а содержание радионуклидов - в таблице 4.5 [145].

Подготовку раствора к отверждению проводили аналогичным образом, как указано в разделе 3.2.3. В полученный нейтрализованный раствор вносили ионы никеля(II) и ферроцианид калия для получения ФЦКН в количестве 1% от массы получаемого компаунда, соответственно, с последующим перемешиванием смеси со скоростью около 120 об/мин в течение 30 минут.

Таблица 4.5 – Радионуклидный состав раствора-имитатора САО

Радионуклиды	Удельная активность, Бк/л
^{137}Cs	$7,0 \cdot 10^7$
^{90}Sr	$9,8 \cdot 10^7$
^{239}Pu	$4,1 \cdot 10^8$
^{241}Am	$5,7 \cdot 10^7$

Дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из компаунда на 28-е сутки контакта с водой (рисунок 4.5) составляла, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сутки})$: ^{137}Cs – $1,6 \cdot 10^{-4}$; ^{90}Sr – $6,9 \cdot 10^{-6}$; ^{239}Pu – $4,3 \cdot 10^{-7}$; ^{241}Am – $1,8 \cdot 10^{-6}$, что значительно ниже данных для цементных компаундов [10].

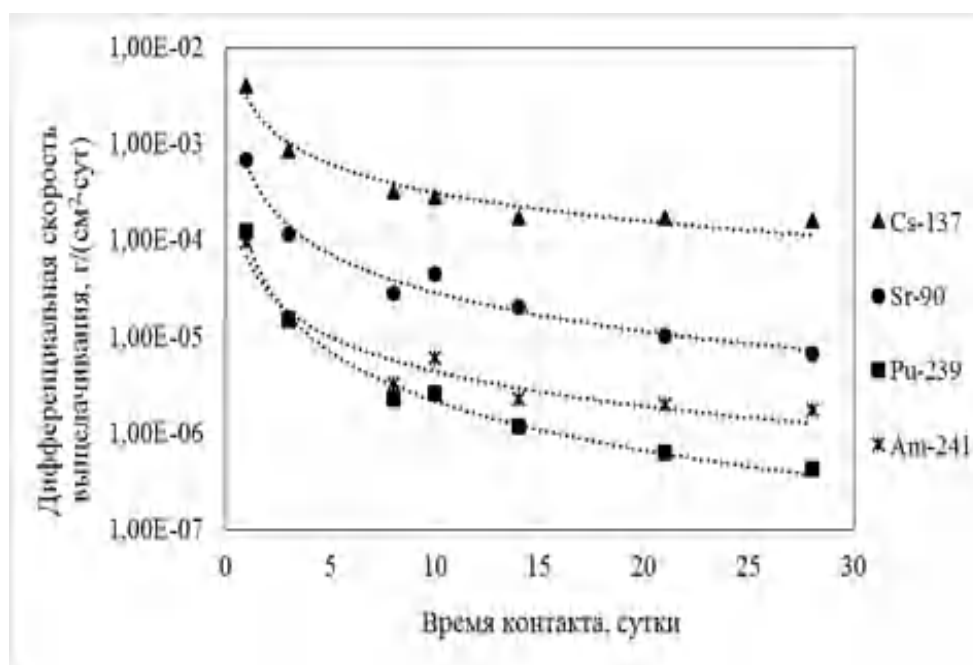


Рисунок 4.5 – Дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из МКФ-САО компаунда

При оценке механизма выщелачивания радионуклидов из МКФ-САО компаунда согласно модели [63] установлено, что несмотря на схожее монотонное снижение скорости выщелачивания радионуклидов в зависимости от времени его контакта с водой (рисунок 4.5) механизм их выщелачивания различается и может изменяться в течение теста (рисунок 4.6).

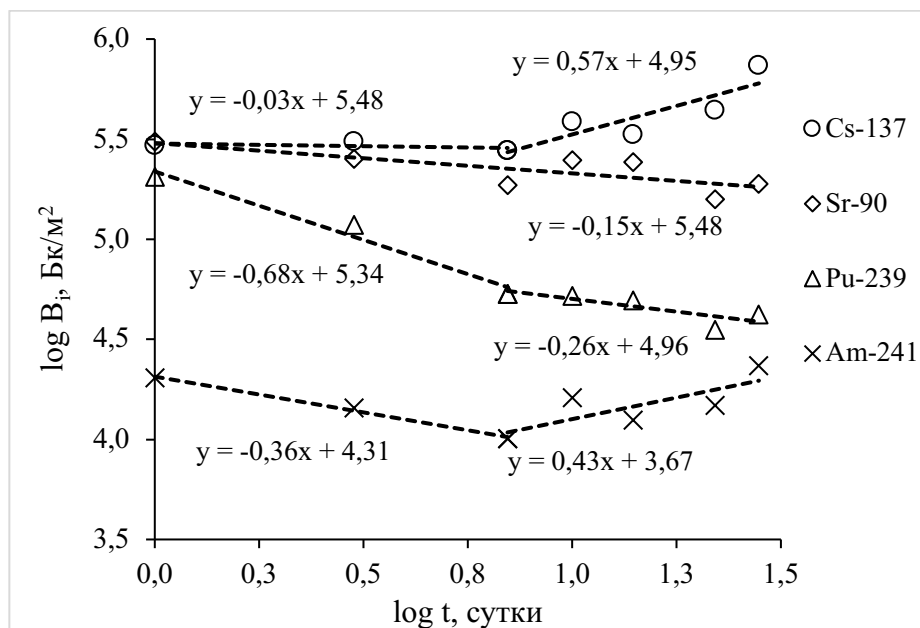


Рисунок 4.6 – Зависимость логарифма выхода радионуклидов из МКФ-САО компаунда от логарифма времени его контакта с водой

Так, поведение при выщелачивании ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu и ^{241}Am в первые 7 суток теста в целом идентично и определяется их вымыванием с поверхности образцов компаунда: тангенсы углов наклона прямых $-0,03$, $-0,15$, $-0,68$ и $-0,36$, соответственно (рисунок 4.6). При продолжении контакта образцов с водой механизмы выщелачивания этих радионуклидов становятся различными. Выщелачивание ^{137}Cs и ^{241}Am выходит на стационарный диффузионный режим их выхода из внутренних слоев компаунда: тангенсы углов наклона прямых $0,57$ и $0,43$ соответственно. Тогда как в случае ^{90}Sr и ^{239}Pu – продолжается их вымывание и обеднение поверхностного слоя компаунда ($-0,15$ и $-0,26$ соответственно) (рисунок 4.6), что в конечном итоге

приведёт к образованию поверхностного защитного слоя компаунда и более сниженной скорости выщелачивания этих радионуклидов.

4.2.2 Гидролитическая устойчивость компаунда для отверждения высокоактивных отходов

Выше было отмечено, что к отвержденным ВАО предъявляются высокие требования к водоустойчивости компаунда, а также показаны способы повышения стабильности компаунда при введении различных минеральных наполнителей (см. раздел 2.3). В этой связи готовили образцы при иммобилизации имитатора ВАО (см. раздел 3.2.4) в МКФ матрицу с использованием волластонита или цеолита «Сокирнит». Кроме того, выше также показана эффективность предварительного связывания цезия в форме ферроцианидного соединения (см. раздел 4.1). В этой связи для определения гидролитической устойчивости компаундов также готовили образцы после внесения нитрата никеля и ферроцианида калия в нейтрализованный имитатор ВАО в стехиометрическом количестве для синтеза ФЦКН с связанным цезием в количестве около 1,0% от массы компаунда.

Данные о скорости выщелачивания радионуклидов из компаунда с 23 масс.% волластонита приведены на рисунке 4.7. Дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов на 90-92 сутки контакта с водой составила для $^{137}\text{Cs} - 4,6 \cdot 10^{-7}$; $^{90}\text{Sr} - 9,6 \cdot 10^{-7}$; $^{239}\text{Pu} - 3,7 \cdot 10^{-9}$ г/(см²·сутки), что соответствует требованиям к стеклоподобному компаунду для иммобилизации ВАО [10].

На основе результатов применения модели [63] к полученным данным установлено, что механизм выщелачивания радионуклидов зависит как от их природы, так и от времени контакта компаунда с водой (рисунок 4.8). В первые 14 суток контакта компаунда с водой коэффициент уравнения линейной зависимости $\log(B_i)$ от $\log(t)$ для ^{137}Cs составляет 1,04, что соответствует выходу несвязанного ^{137}Cs с поверхностного слоя компаунда. При продолжении контакта компаунда с водой до 91 суток механизм

выщелачивания ^{137}Cs резко изменяется и соответствует обеднению поверхностного слоя компаунда (-1,71), что отличается от поведения радионуклида в случае МКФ-САО компаунда.

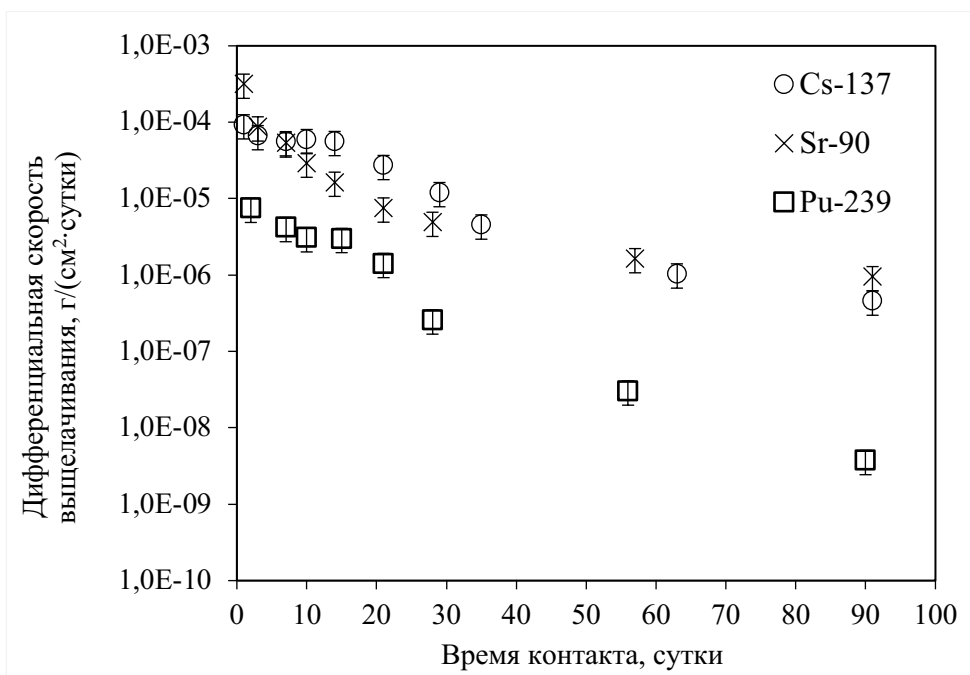


Рисунок 4.7 – Дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из МКФ-ВАО компаунда, содержащего 23 масс.% волластонита

Выщелачивание ^{90}Sr определяется в первые 7 суток его вымыванием с поверхности компаунда с последующим при продолжении испытаний до 90 суток обеднением его поверхностного слоя (0,34 и -0,59, соответственно). Выход ^{239}Pu в первые 2 недели испытаний компаунда происходит в результате ускоренной диффузии (0,59), однако затем подобно ^{137}Cs и ^{90}Sr – при обеднении поверхностного слоя компаунда (-2,79).

Вероятно, что введение в состав МКФ-ВАО компаунда 23 масс.% волластонита (или цеолита) приводит к формированию более устойчивого поверхностного слоя, что приводит к снижению скорости выщелачивания ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{239}Pu . Можно предположить, что впоследствии выщелачивание радионуклидов будет определяться их диффузией из внутренних слоев компаунда с коэффициентом около 0,5 согласно модели [63].

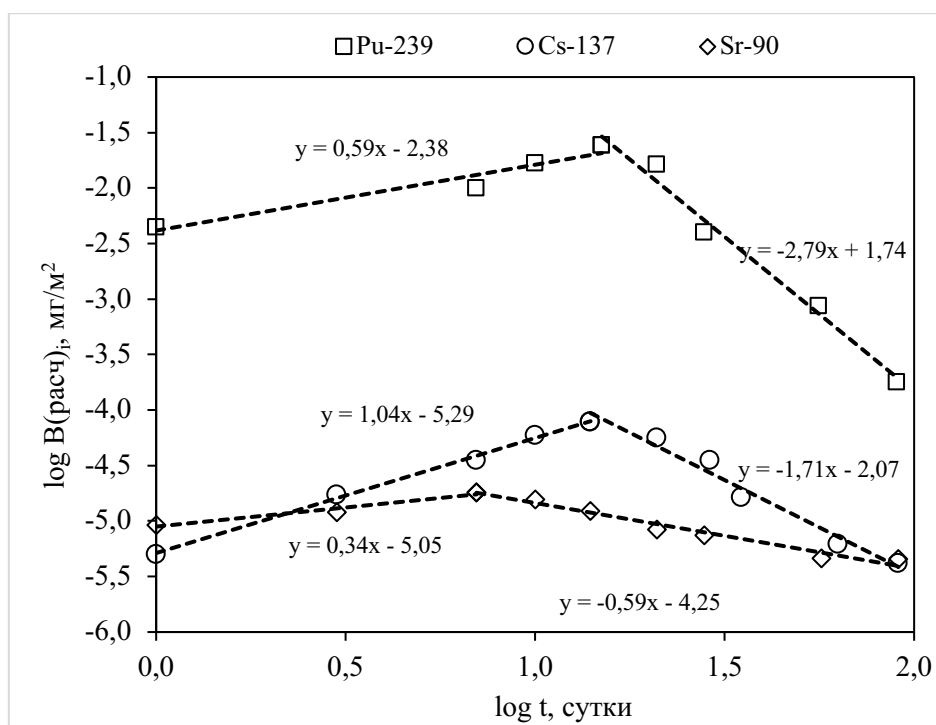


Рисунок 4.8 – Логарифмическая зависимость выхода радионуклидов из МКФ-ВАО компаунда, содержащего 23 масс.% волластонита

Скорость выщелачивания Mg, K и P при 90 °C согласно тесту РСТ [60] из размола компаунда (удельная поверхность 48,7 м²/г) составила 1,4·10⁻¹¹, 1,4·10⁻⁷ и 4,3·10⁻⁸ г/(см²·сутки), соответственно (рисунок 4.9) [5]. Скорость выщелачивания U и Nd составила 1,2·10⁻⁹ и 6,2·10⁻¹² г/(см²·сутки), соответственно, что сравнимо со скоростями выщелачивания этих элементов из стеклоподобного компаунда [5]. Кроме того, по данным о скорости выщелачивания натрия 3,8·10⁻⁸ г/(см²·сутки) возможно оценить и поведение цезия. При этом, например, в работе [185] показано, что нормализованная скорость цезия после 7 суток испытания на выщелачивание при 90±2 °C из стеклоподобных образцов в системе SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅, содержащих 23,33 масс.% имитатора отработавшего электролита и смешанных со стеклянной фриттой или боросиликатным стеклом, составляла 5,6·10⁻⁷ или (1,2–1,9)·10⁻⁵ г/(см²·сут) соответственно.

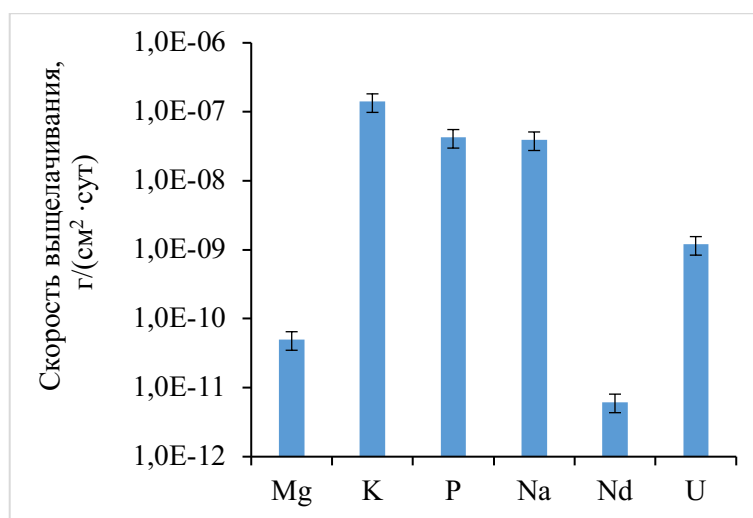


Рисунок 4.9 – Водоустойчивость МКФ-ВАО компаунда согласно стандартного теста РСТ [5]

4.3 Устойчивость компаунда с иммобилизованными имитаторами отработавшего электролита и отработавших ионообменных катионитов к выщелачиванию цезия

Для исследования гидrolитической устойчивости МКФ-Ц компаунда готовили образцы при отверждении раствора смеси хлоридов 1 (LiCl-KCl-CsCl, см. раздел 3.3), содержащего ¹³⁷Cs, с удельной активностью $1,0 \cdot 10^7$ Бк/л [156]. При исследовании полученного компаунда, содержащего также 28,6 масс.% цеолита, в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [59] установлено, что кинетические зависимости скорости выщелачивания ¹³⁷Cs имеют аналогичный характер для исследованных образцов, содержащих до 20 масс.% LiCl-KCl-CsCl. Так, на рисунке 4.10 приведены данные о водоустойчивости компаунда на примере образца, содержащего 20 масс.% LiCl-KCl-CsCl. Дифференциальная скорость выщелачивания ¹³⁷Cs из исследованных образцов на 90 сутки контакта с водой составляла $(5-11) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), что соответствует требованию к скорости выщелачивания ¹³⁷Cs из цемента, однако выше требований для остеклованных ВАО. Таким образом, разработка метода отверждения

раствора хлоридов с использованием МКФ матрицы требовала развития; полученные результаты рассмотрены в главе 5.

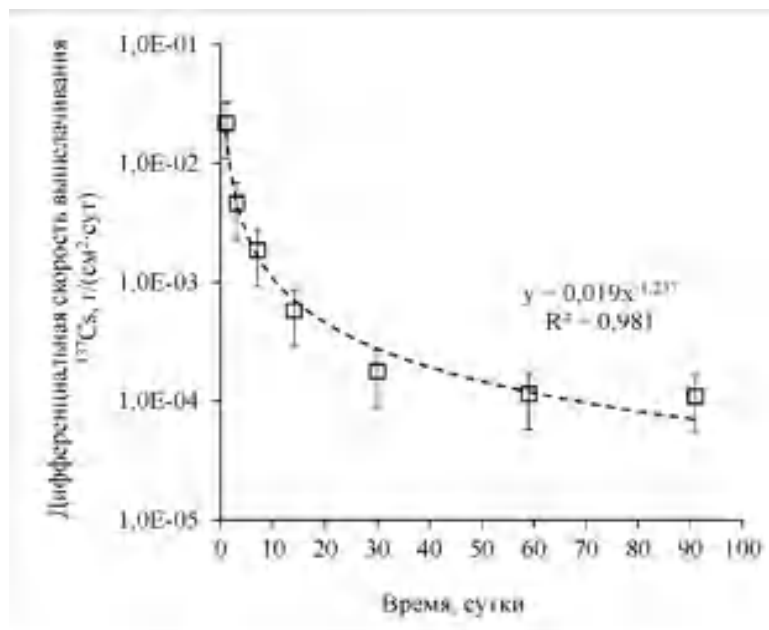


Рисунок 4.10 – Кинетическая кривая скорости выщелачивания ^{137}Cs из МКФ-Ц компаунда, содержащего 20 масс.% LiCl-KCl-CsCl и 28,6 масс.% цеолита, в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [156]

В то же время дифференциальная скорость выщелачивания ^{137}Cs из образцов компаунда с иммобилизованным катионитом КУ-2-8, полученном при предварительном связывании цезия при использовании ФЦКН (2,0% от массы компаунда) на 91 сутки их контакта с водой составляет около $8 \cdot 10^{-6} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сутки})$ (рисунок 4.11), что значительно ниже допустимого уровня для САО - не более $10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сутки})$ [10]. Таким образом, установлена эффективность способа кондиционирования ОИОС катионообменной смолы КУ-2-8 при отверждении в МКФ матрицу.

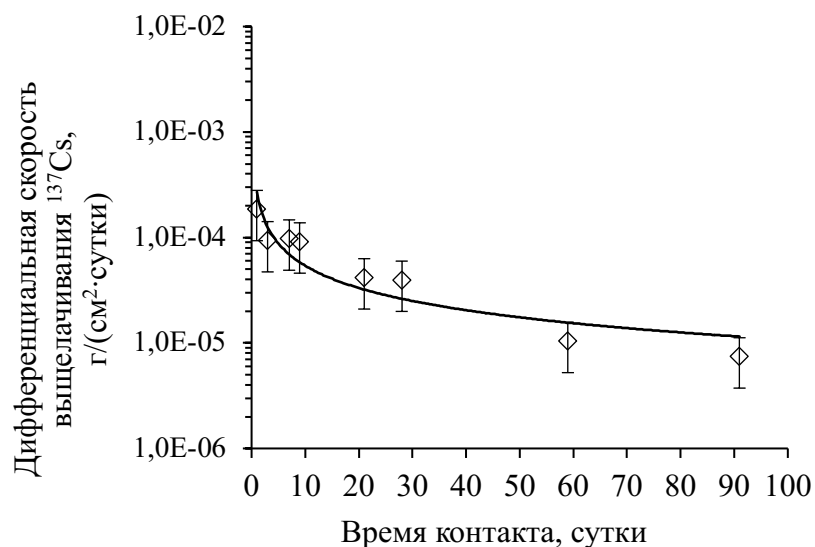


Рисунок 4.11 – Скорость выщелачивания ^{137}Cs из МКФ компаунда, содержащего 20 масс.% смолы КУ-2-8 и 20 масс.% волластонита

4.4 Заключение к Главе 4

Исследована устойчивость образцов МКФ компаунда с иммобилизованными имитаторами РАО различной природы к выщелачиванию радионуклидов при проведении стандартных тестов.

Исследованы компаунды, полученные при отверждении имитаторов накопленных щелочных ВАО - декантатов и шлама - в соответствии с разработанными методиками подготовки имитаторов отходов. Так, подготовка имитатора щелочного декантата включала его нейтрализацию ортофосфорной кислотой до pH~8, внесение смолы АВ-17 в С1-форме, а также реагентов для получения ФЦКН ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и ионов $\text{Ni}(\text{II})$). Полученные компаунды испытывали в соответствии с тестами ANS 16.1 (монолитный образец, 90 суток, бидистиллированная вода, 23 ± 2 °С), РСТ (размолотый образец, 7 суток, бидистиллированная вода, 90 ± 2 °С) и TCLP (монолитный образец, 1 сутки, «Extraction fluid #1» с pH 4,93, 23 ± 2 °С). Установлено, что компаунд обладает высокой устойчивостью по отношению к выщелачиванию актинидов и продуктов деления: индексы выщелачивания ^{239}Pu , ^{237}Np и ^{241}Am около 13-14, ^{137}Cs и ^{90}Sr около 11-13, технеция и йода

около 9-11, а также макрокомпонентов компаунда и токсичных компонентов отходов (свинца, хрома, кадмия и др.).

Показана устойчивость к выщелачиванию МКФ компаунда с иммобилизованным имитатором высокосолевых САО. Дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из компаунда согласно ГОСТ Р 52126-2003 составляла, г/(см²·сутки): ¹³⁷Cs – 1,6·10⁻⁴; ⁹⁰Sr – 6,9·10⁻⁶; ²³⁹Pu – 4,3·10⁻⁷; ²⁴¹Am – 1,8·10⁻⁶. Сделано заключение, что отверждение САО сложного химического состава, содержащих актиниды и нитрат аммония, с использованием МКФ матрицы обеспечивает получение компаунда, характеристики которого соответствуют требованиям НП-019-15 к цементному компаунду.

Показана высокая гидролитическая устойчивость компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО после переработки ОЯТ ВВЭР-1000 как альтернативы остекловыванию отходов на ОДЦ ФГУП «ГХК». Установлено, что дифференциальная скорость выщелачивания согласно ГОСТ Р 52126-2003 на 90-92 сутки контакта с водой составила, г/(см²·сутки): для ¹³⁷Cs – 4,6·10⁻⁷; ⁹⁰Sr – 9,6·10⁻⁷; ²³⁹Pu – 3,7·10⁻⁹ и ²⁴¹Am – 9,6·10⁻¹⁰, что соответствует требованиям НП-019-15 к стеклоподобному компаунду. Скорость выщелачивания компонентов компаунда согласно стандарта РСТ с учетом его удельной поверхности 48,7 м²/г составила, г/(см²·сутки): 1,4·10⁻¹¹ для магния, 1,4·10⁻⁷ для калия, 4,3·10⁻⁸ для фосфора, 1,2·10⁻⁹ для урана и 6,2·10⁻¹² для неодима, что оказалось ниже известных данных о скорости их выщелачивания из стеклоподобного компаунда.

При исследовании компаунда, содержащего до 20 масс.% смеси хлоридов имитатора отработавшего электролита в системе, масс. %: 41,6 LiCl-52,9 KCl-5,5 CsCl, а также 28,6 масс.% цеолита, в тесте ГОСТ Р 52126-2003 установлено, что дифференциальная скорость выщелачивания ¹³⁷Cs на 90 сутки контакта с водой составляет около 10⁻⁴ г/(см²·сут).

Показана устойчивость к выщелачиванию ^{137}Cs из МКФ компаунда, содержащего 20 масс.% катионообменной смолы КУ-2-8 и 20 масс.% волластонита. Установлено, что МКФ матрица обеспечивает дифференциальную скорость выщелачивания ^{137}Cs из полученного компаунда на уровне 10^{-5} г/(см²·сутки).

ГЛАВА 5. УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМИЧЕСКИМ ЦИКЛАМ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ МКФ КОМПАУНДА

Устойчивость к термическим циклам – необходимая для обоснования качества консервирующей матрицы характеристика при размещении отвержденных отходов в приповерхностных хранилищах в вероятной зоне промерзания. Термическая устойчивость компаунда для иммобилизации РАО в современной редакции НП-019-15 (см. раздел 1.2, таблица 1.3) обуславливает сохранение свойств компаунда, в том числе однородности, прочности и водоустойчивости, при воздействии температур, которые могут достигаться при хранении компаунда, в том числе за счет тепловыделения компаунда. Настоящая глава⁵ посвящена исследованию влияния низких и высоких температур на структуру и свойства компаунда с иммобилизованными имитаторами различных РАО, отверждение которых при использовании МКФ матрицы рассмотрено в главах 2-4.

5.1 Устойчивость МКФ матрицы и компаунда с иммобилизованными имитаторами отходов к термическим циклам и их поведение при нагревании

Устойчивость к термическим циклам определяли на примере МКФ-САО компаунда (рисунок 5.1) согласно методики [58] в тест-камере тепла и холода МК-53 (Binder, Германия), диапазон температур (–40...+40) °С.

⁵ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие основные публикации, выполненные автором лично или в соавторстве:

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

Vinokurov S.E., Kulikova S.A., 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.

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. V. 24. N 19. 3421.

Kulikova S.A., Danilov S.S., Belova K.Y., Rodionova A.A., Vinokurov S.E. Optimization of the Solidification Method of High-Level Waste for Increasing the Thermal Stability of the Magnesium Potassium Phosphate Compound // Energies. 2020. V. 13. N 15. 3789.

Установлено, что высокая прочность на сжатие компаунда сохранилась - $13,1 \pm 1,5$ МПа, что соответствует требованию к цементному компаунду.

В главе 1 отмечено, что для временного контролируемого хранения и последующего окончательного захоронения ВАО должны быть иммобилизованы в твердый компаунд, который должен обладать термической устойчивостью в связи с его возможным значительным разогревом за счет интенсивного тепловыделения радионуклидов ВАО.



Рисунок 5.1 – Фотография образца МКФ-САО компаунда после определения прочности на сжатие при исследовании устойчивости к термическим циклам [5]

Исследование поведения МКФ матрицы и образцов МКФ-ВАО компаунда (см. раздел 2.3) при термообработке проводили методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) в воздушной атмосфере при температуре до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева около $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (STA 409 PC Luxx, Netzsch, Германия), а также масс-спектрометрии образованной газовой фазы.

Показано, что при нагревании матрицы снижается ее масса (рисунок 5.2, кривая ТГ), очевидно, из-за удаления связанной воды; максимум эндотермического эффекта которой соответствует $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривая ДСК).

При нагреве МКФ-ВАО компаундов [186] происходит снижение их массы сначала за счет удаления связанной воды в интервале 100-450 °С (рисунок 5.3, спектр воды на рисунке 5.3б), а затем, очевидно, в результате разложения нитратов элементов при 450-680 °С (спектры NO и NO₂ на рисунке 5.3б). Максимум эндотермического эффекта удаления воды, как и в случае МКФ матрицы, находится около 115-120 °С.

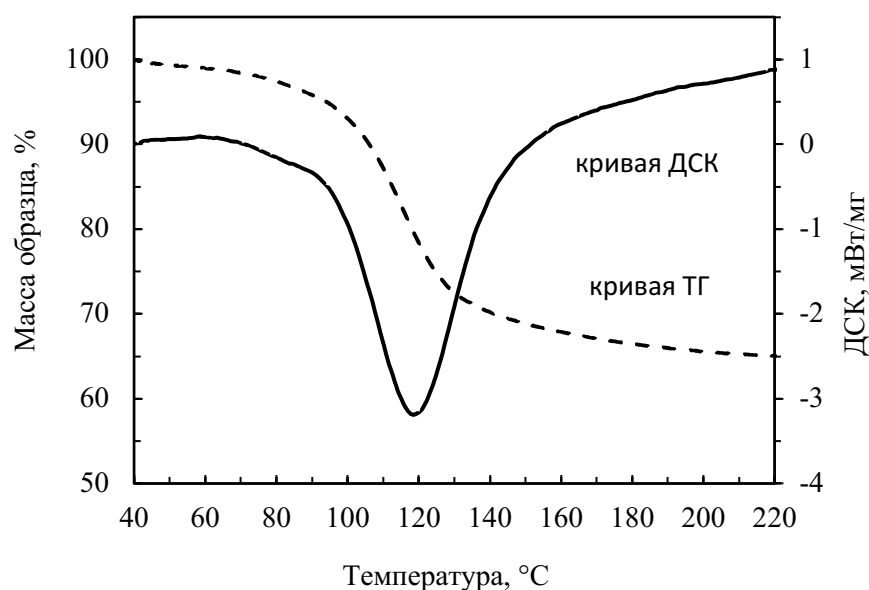


Рисунок 5.2 – Термическая устойчивость МКФ матрицы по данным ТГ/ДСК

При этом следует отметить, что удаление связанной в компаунде воды позволит минимизировать риски образования взрывоопасного радиолитического водорода в условиях размещения ВАО. В результате основная фаза компаунда переходит в безводные смешанные фосфаты его элементов на основе слабокристаллического $Mg(K,Na)PO_4$ [187].

Таким образом, предварительная дегидратация компаунда является целесообразной в случае отверждения ВАО, однако эта рекомендация потребовала апробации. При этом следует учитывать, что прочность на сжатие матрицы и МКФ-ВАО компаунда при такой температурной обработке значительно снижалась – до значений ниже 5 МПа. Полученные результаты получили подтверждение, например, в работе [188] при изучении влияния повышенной температуры на свойства образцов МКФ компаунда с золой и песком, масса и прочность которых также снижалась с увеличением

температуры из-за потери воды в матрице. В работе [189] при исследовании влияния нагрева на МКФ компаунд также показано, что компаунд дегидратировался при нагреве, что приводило к снижению его механической прочности.

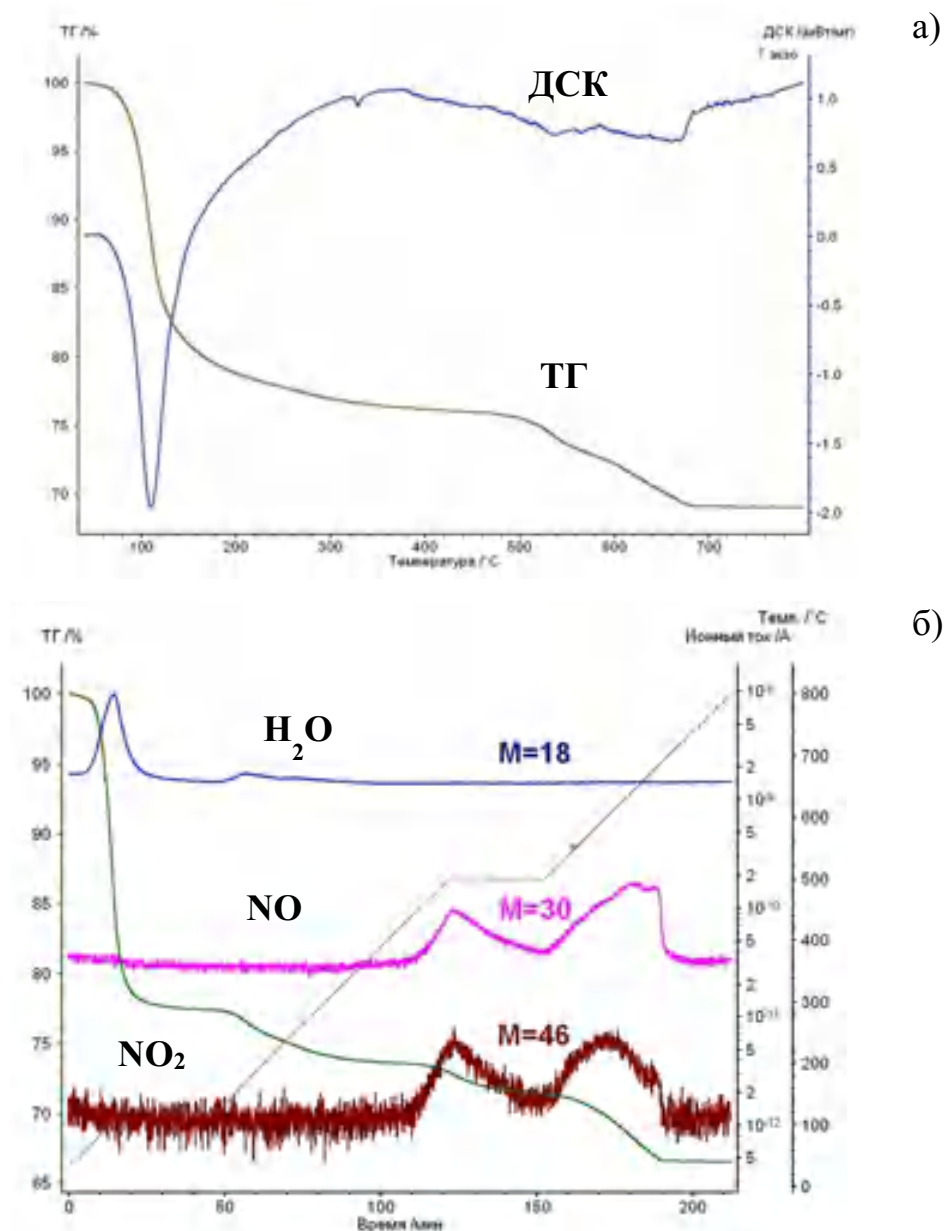


Рисунок 5.3 – Поведение МКФ-ВАО компаунда по данным ТГ/ДСК (а) и масс-спектрометрии образованной газовой фазы (б)

В разделе 2.3 были показаны возможности повышения прочности компаунда при введении минеральных наполнителей, среди которых наиболее перспективными оказались волластонит и цеолиты. Введение волластонита в компаунд позволяет повысить прочность на сжатие МКФ-

ВАО компаунда до значений около 42 МПа (рисунок 5.4) [5]. Кроме того, образцы, содержащие не менее 23 масс.% волластонита, имели необходимую прочность 15–20 МПа и после их нагрева и выдержки при 450 °С.

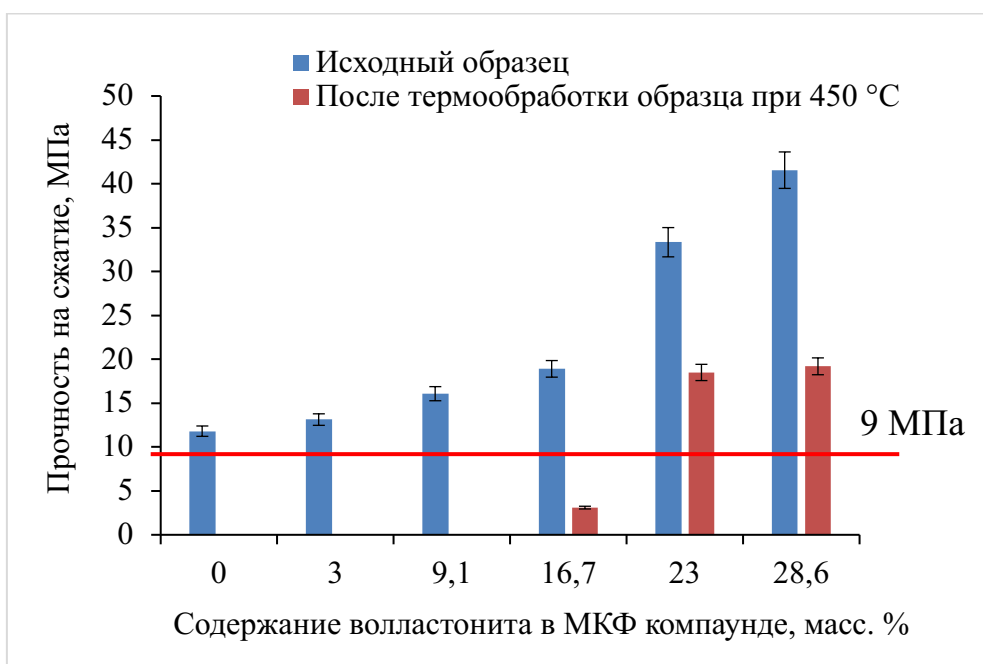


Рисунок 5.4 – Влияние волластонита на механическую и термическую устойчивость МКФ-ВАО компаунда

В работе определили теплофизические характеристики предварительно дегидратированного МКФ-ВАО компаунда с 28,5 масс.% волластонита. Определение расширения/усадки образцов проводили в политермическом режиме до 800 °С со скоростью нагрева 5°С/мин в горизонтальном dilatометре DIL 402 C (Netzsch, Германия) (рисунок 5.5). Коэффициент термического расширения исследуемого компаунда в интервале 250–550 °С составил в среднем $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, что соответствует отвечает требованиям к остеклованным ВАО [10].

На установке лазерной вспышки LFA 457/2/G MicroFlash (Netzsch, Германия) определили коэффициент теплопроводности образца в интервале температур 20–500 °С (рисунок 5.6). Показано, что коэффициент теплопроводности компаунда при 20 °С составляет около 0,56 Вт/(м·К), снижаясь до 0,4 Вт/(м·К) при 500 °С.

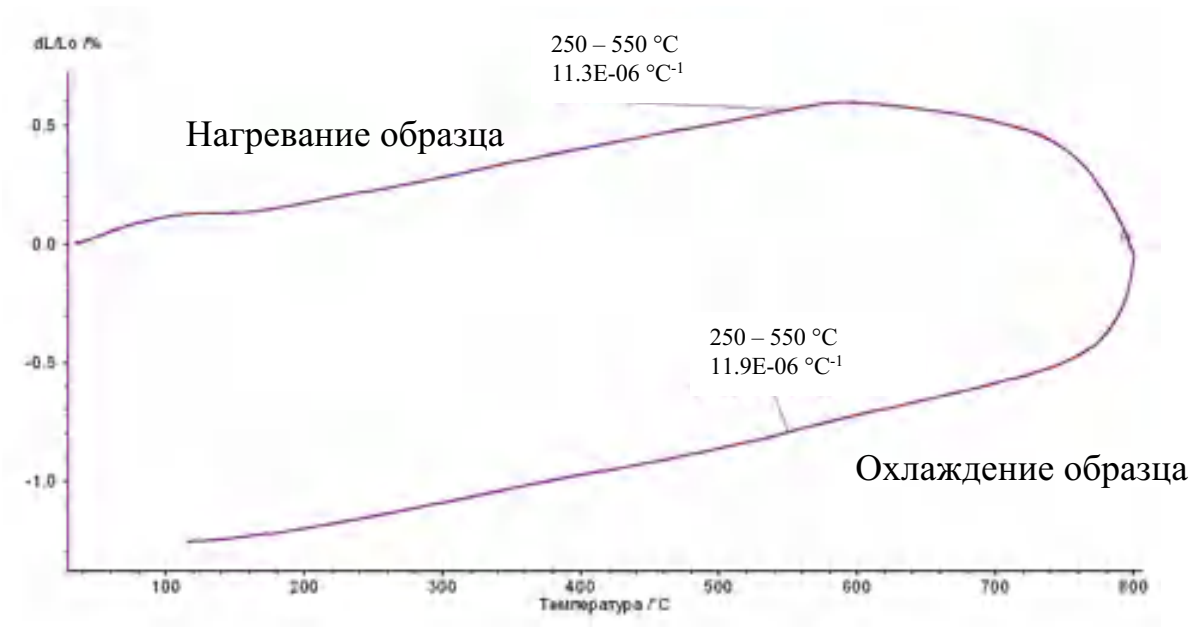


Рисунок 5.5 – Кривая дилатометрии МКФ-ВАО компаунда, содержащего 28,5 масс.% волластонита

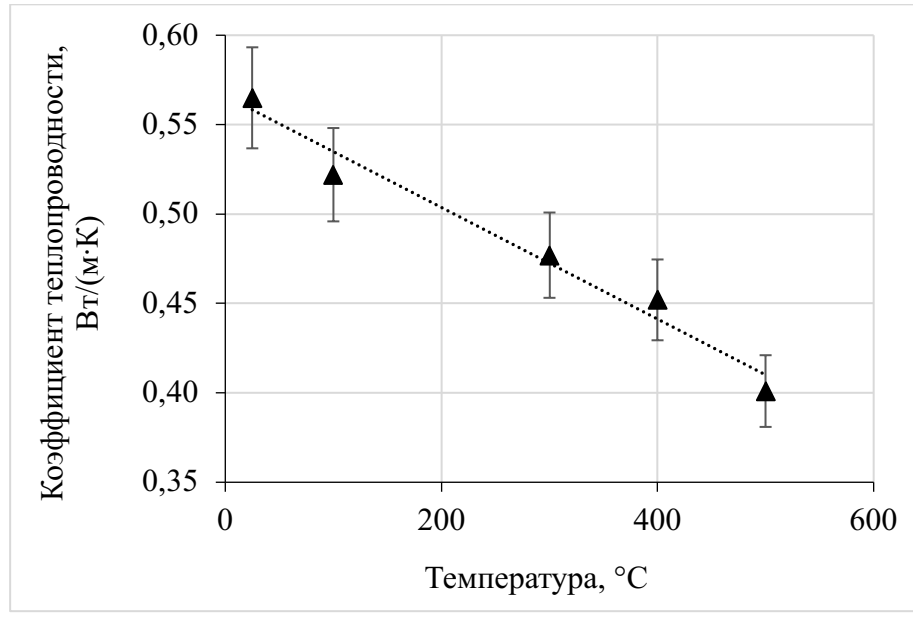


Рисунок 5.6 – Зависимость коэффициента теплопроводности МКФ-ВАО компаунда, содержащего 28,5 масс.% волластонита, от температуры

5.2 Выбор сорбентов для радионуклидов цезия для обеспечения устойчивости компаунда с иммобилизованными высокоактивными отходами при нагревании

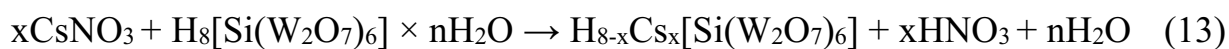
Тепловыделение ВАО обусловлено в значительной мере радиоактивным распадом изотопов цезия (^{134}Cs , ^{137}Cs), активность которых вносит основной вклад в суммарную радиоактивность ВАО. Выше в разделе 4.1 показана эффективность предварительного связывания цезия при использовании ФЦКН. Известно также, что для выделения и концентрирования цезия из природных и техногенных растворов используют природные цеолиты (см. раздел 2.3). Для предварительного связывания цезия в подготовленном имитаторе ВАО использовали два вида цеолитов: природный цеолит Сокирнит и синтетический цеолит Na-морденит (CBV 10A, Zeolyst International, Conshohocken, США). Площадь поверхности сорбентов составляла 17,5 и 464,0 м²/г, соответственно, а размер частиц - не более 0,16 мм.

Перспективным способом связывания изотопов цезия также является использование кремний-вольфрамовой кислоты $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \times n\text{H}_2\text{O}$ (КВК), так как катионы Cs^+ могут входить в структуру КВК за счет ионного обмена с водородом, образуя нерастворимую в воде фазу [190,191]. Так, известен ряд твердых катализаторов с КВК, модифицированных щелочными металлами (Li, K, Rb и Cs) с высокой термической стабильностью и каталитической активностью [192-195].

Ниже приведены результаты выполненных исследований влияния природы вышеуказанных сорбентов на эффективность предварительного связывания катионов Cs^+ в высокосолевого раствора – имитаторе ВАО (состав приведен в таблице 2.7, см. раздел 2.3), учитывая вероятность разогрева компаунда в условиях размещения [196]. В полученный имитатор ВАО вносили аликвоту азотнокислого раствора ^{137}Cs с удельной активностью $2,3 \cdot 10^7$ Бк/л. Подготовку имитатора ВАО для предварительного связывания изотопов цезия и его последующего отверждения проводили путем его

нейтрализации до pH $7,5 \pm 0,5$. Плотность полученного нейтрализованного высокосолевого имитатора ВАО и содержание солей в имитаторе составили 1250 г/л и 478 г/л, соответственно.

Также исследовали комбинированный способ связывания изотопов цезия, который включал осаждение цезия в подготовленном имитаторе ВАО согласно реакции (13) с использованием КВК (ООО «АО Реахим», Москва, Россия) с последующей сорбцией оставшегося в растворе цезия на природном цеолите Сокирнит, который также служит армирующей добавкой для повышения механической прочности компаунда [197].



Полученные смеси нейтрализованного имитатора ВАО с сорбентами перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут, что обеспечивало достижение сорбционного равновесия. Степень сорбции изотопов цезия S , [%], определяли по содержанию ^{137}Cs согласно уравнению (14), где A_0 и A где – начальная и равновесная активности радионуклида соответственно, Бк/мл.

$$S = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100 \quad (14)$$

При определении максимально достижимой в экспериментальных условиях степени сорбции ^{137}Cs в подготовленном высокосолевым имитаторе ВАО установлено, что ^{137}Cs сорбирован практически количественно (не менее 99,5 %) в случае образцов компаунда, содержащего ФЦКН и волластонит в количестве 23,3 масс.% (образец далее обозначен как МКФ-ФЦКН-В компаунд, таблица 5.1) [86,186].

Для получения образцов компаундов с цеолитами смеси связующих компонентов MgO и KH_2PO_4 вносили в подготовленный имитатор ВАО, содержащий природный и синтетический цеолиты, или комбинированный сорбент КВК с природным цеолитом с предварительно связанными изотопами цезия (далее компаунды обозначены как МКФ-Ц, МКФ-МОР и

МКФ-КВК-Ц компаунды, соответственно). Степень сорбции в случае компаунда МКФ-КВК-Ц составила около 99,1%, причем около 97% ^{137}Cs было связано при введении КВК в имитатор ВАО. Степень сорбции ^{137}Cs цеолитами для образцов МКФ-Ц и МКФ-МОР достигла 93,0 и 98,5% соответственно. В таблице 5.1 приведены данные о составе приготовленных МКФ компаундов

Таблица 5.1 – Состав синтезированных МКФ компаундов

Название компаунда	Сорбент (масс.%)	Наполнитель (масс.%)	Отвержденный имитатор ВАО (масс.%)	Связующие (масс.%)	
				MgO	KH ₂ PO ₄
МКФ-ФЦКН-В	1,5 *	23,3	34,0	10,3	30,9
МКФ-Ц	25,1	-	32,1	10,7	32,1
МКФ-МОР	25,1	-	32,1	10,7	32,1
МКФ-КВК-Ц	5,0	25,0	30,0	10,0	30,0

* в том числе 0,89 масс.% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0,61 масс.% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Установлено, что нагревание компаунда МКФ-ФЦКН-В (рисунок 5.7) в интервале (180-450) °С не приводит к снижению его прочности на сжатие, составляющей около 12–19 МПа (рисунок 5.8), что ниже требуемой прочности остеклованных ВАО [10].



(а)



(б)

Рисунок 5.7 – Фотографии исходных (а) и термообработанных (б) образцов МКФ-ФЦКН-В компаунда [196]

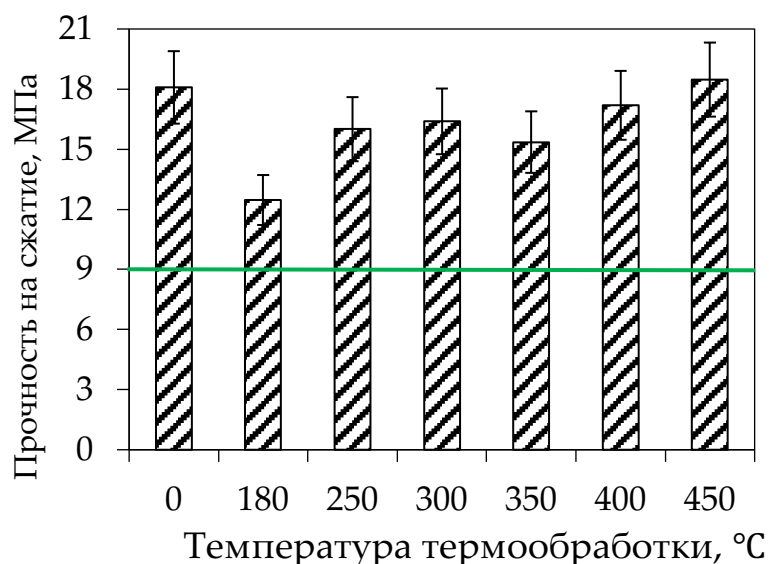


Рисунок 5.8 – Прочность на сжатие образцов МКФ-ФЦКН-В компаунда в зависимости от температуры его термообработки (**зеленая линия** – граница требований к прочности на сжатие к остеклованным ВАО) [196]

Показано, что МКФ-ФЦКН-В компаунд сохраняет высокую устойчивость к выщелачиванию ^{137}Cs по крайней мере до 250 °C (рисунок 5.9; в сводной таблице 5.2 приведены данные о скорости и степени выщелачивания ^{137}Cs на 28-е сутки контакта образцов с водой). Так, скорость выщелачивания ^{137}Cs из МКФ-ФЦКН-В компаунда, термообработанного до 250 °C, составляет $5,3 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки), что соответствует требованиям к остеклованным ВАО (не более $1,0 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сутки), см. таблицу 1.3), которые обычно достигаются на 14-21 сутки теста [59].

При этом при повышении температуры термообработки до ≥ 300 °C скорость выщелачивания ^{137}Cs из МКФ-ФЦКН-В компаунда значительно увеличивается: до значений $(1,2-3,3) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сутки). При этом интегральная степень выщелачивания ^{137}Cs при ≥ 300 °C составляет около 5% (таблица 5.2), что на порядок выше таковой при 250 °C. Очевидно, что при температуре ≥ 300 °C цезий в МКФ-ФЦКН-В компаунде переходит в состав значительно более растворимых соединений, чем ФЦКН. Это согласуется с условиями термического разложения ФЦКН в работе [198], где показано, что при температуре выше 250 °C происходит термическое разложение групп

CN, в диапазоне температур от 280 °С до 330 °С образуются промежуточные цианиды $K_3Fe(CN)_6$ и/или $K_3Ni(CN)_6$, от 250 °С до 400 °С - K_2CO_3 , NiO и $NiFe_2O_4$, а при дальнейшем повышении температуры выше 450 °С будут разлагаться промежуточные цианиды.

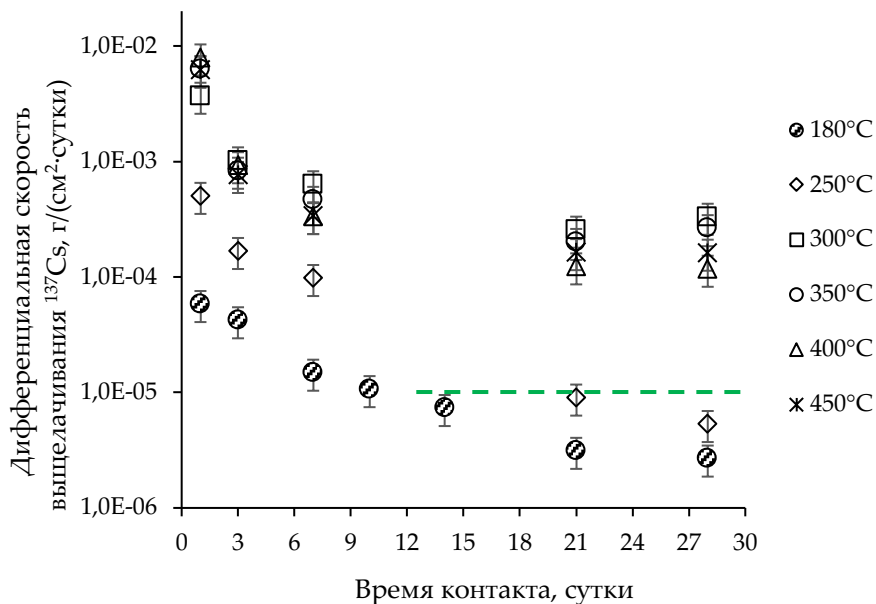


Рисунок 5.9 – Кинетические кривые скорости выщелачивания ^{137}Cs из образцов МКФ-ФЦКН-В компаунда в зависимости от температуры его термообработки [196] (**зеленая пунктирная линия** – граница требований к скорости выщелачивания ^{137}Cs для остеклованных ВАО [10])

Проведено уточнение максимальной температуры разогрева МКФ-ФЦКН-В компаунда в интервале (250-300) °С с шагом 10 °С (рисунок 5.10). Показано, что скорость выщелачивания ^{137}Cs из образца после термообработки до 270 °С удовлетворяет нормативным требованиям - не более $1 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут). Таким образом, МКФ компаунд, полученный после предварительного связывания цезия в ФЦКН и содержащий 23 масс.% волластонита, обладает термической устойчивостью до 270 °С, что позволяет использовать этот материал для отверждения ВАО, разогрев которых не будет превышать данной температуры.

Таблица 5.2 – Гидролитическая устойчивость образцов МКФ-ФЦКН-В компаунда на 28-е сутки контакта с водой [196]

Температура термообработки компаунда, °С)	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)	Интегральная степень выщелачивания, %
180	$2,7 \cdot 10^{-6}$	0,1
250	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,5
300	$3,3 \cdot 10^{-4}$	5,1
350	$2,6 \cdot 10^{-4}$	5,0
400	$1,2 \cdot 10^{-4}$	4,6
450	$1,6 \cdot 10^{-4}$	4,6

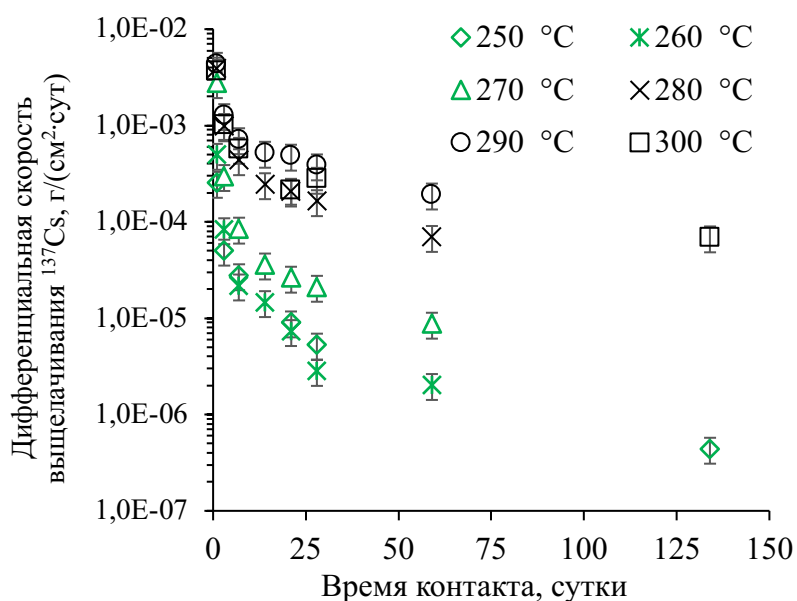


Рисунок 5.10 – Кинетические кривые скорости выщелачивания ¹³⁷Cs из образцов МКФ-ФЦКН-В компаунда в зависимости от температуры их термообработки от 250 до 300 °С

Данные о прочности на сжатие образцов МКФ-Ц, МКФ-МОР и МКФ-КВК-Ц компаундов представлены на рисунке 5.11. Также для сравнения на рисунке 5.11 приведена прочность МКФ-ВАО компаунда, не содержащего

сорбенты, из которых видно, что прочность компаунда после термообработки при 450 °С снижается в 3 раза: с 12–14 до 3–5 МПа, что не удовлетворяет требованиям (не менее 9 МПа) [10]. В то же время введение сорбентов и минеральных модификаторов увеличивает прочность на сжатие исходных компаундов до 40–50 МПа вне зависимости от использованного сорбента. При этом отмечена тенденция снижения прочности на сжатие образцов после термообработки при 180 и 450 °С, соответственно, однако требуемая прочность на сжатие сохраняется и составляет 10–25 МПа.

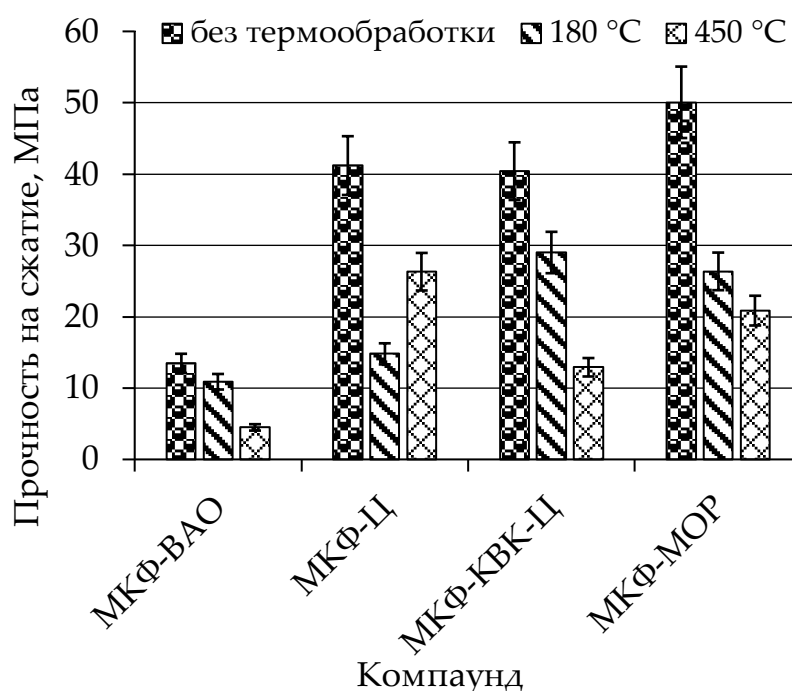


Рисунок 5.11 – Прочность на сжатие МКФ компаундов

Результаты изучения гидролитической устойчивости полученных образцов, в том числе после термообработки до 180 °С (для удаления воды из компаунда) и 450°С (как критическая температура в случае стеклоподобного компаунда) представлены на рисунке 5.12 (для сравнения рисунок также дополнен соответствующими данными для МКФ-ФЦКН-В компаунда). Из данных на рисунке 5.12 видно, что кинетика выщелачивания ^{137}Cs из МКФ-Ц, МКФ-МОР и МКФ-КВК-Ц компаундов имеет в целом схожий характер, мало зависящий от температуры термообработки. В то же время скорость

выщелачивания ^{137}Cs из этих компаундов после термообработки до $180\text{ }^\circ\text{C}$ превышает в 20-100 раз эту скорость в случае МКФ-ФЦКН-В компаунда (рисунок 5.12а). С другой стороны, повышение температуры термообработки до $450\text{ }^\circ\text{C}$ не влияет настолько критично на скорость выщелачивания ^{137}Cs из МКФ-Ц, МКФ-МОР и МКФ-КВК-Ц компаундов, как для МКФ-ФЦКН-В компаунда. При этом скорость выщелачивания ^{137}Cs из всех исследованных образцов после термообработки до $450\text{ }^\circ\text{C}$ при длительном выщелачивании стабилизируется в интервале $(9,8\text{--}25,6)\cdot 10^{-5}\text{ г}/(\text{см}^2\cdot\text{сут})$ (рисунок 5.12б).

В результате проведенных исследований определена термическая устойчивость МКФ компаундов, содержащих сорбенты различной природы. Установлено, что МКФ-ФЦКН-В компаунд является эффективной альтернативой промышленному стеклоподобному компаунду для отверждения ВАО, если разогрев компаунда за счет тепловыделения радионуклидов ВАО не будет превышать $270\text{ }^\circ\text{C}$, так как до этой температуры компаунд сохраняет высокую гидролитическую устойчивость к выщелачиванию ^{137}Cs .

В то же время показано, что термическая устойчивость МКФ-Ц, МКФ-МОР и МКФ-КВК-Ц компаундов не снижается и при более высоких температурах нагрева (до $450\text{ }^\circ\text{C}$), однако их устойчивость к выщелачиванию ^{137}Cs ниже в сравнении с стеклом, поэтому данные компаунды могут быть рассмотрены при отверждении САО, а также ВАО после выделения из них цезий-содержащей фракции.

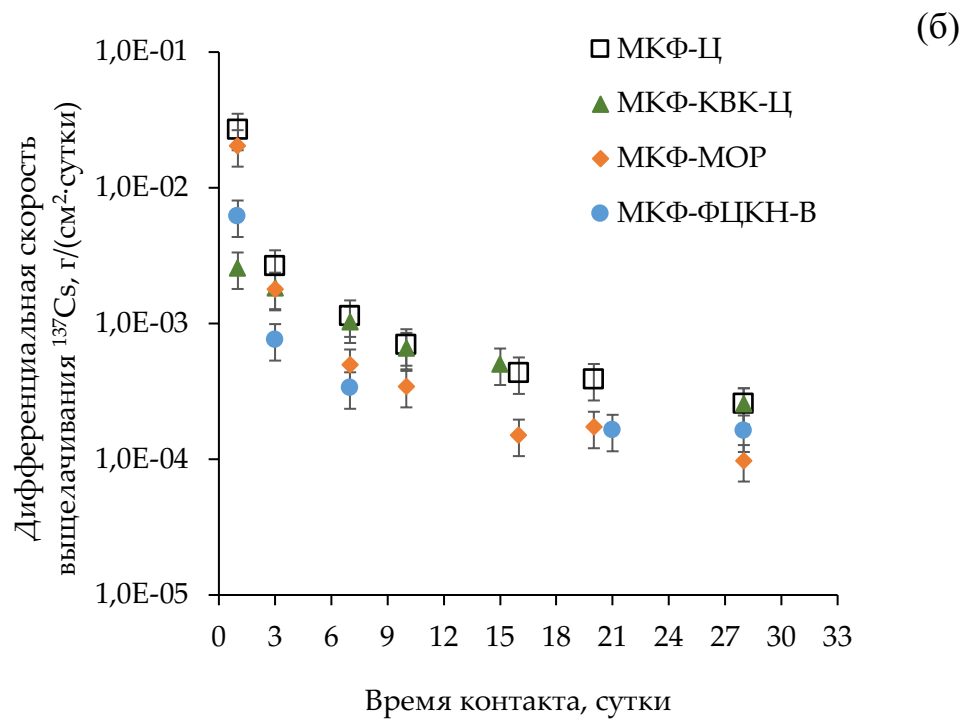
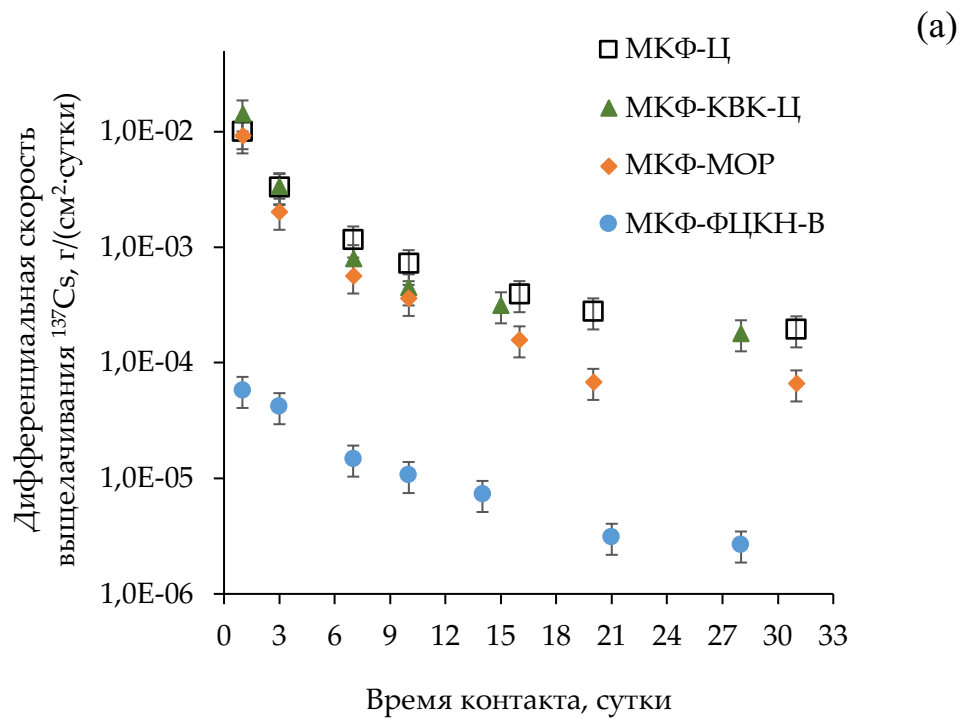


Рисунок 5.12 – Кинетические кривые скорости выщелачивания ^{137}Cs из компаундов после термообработки при 180 и 450 °С [196]

Данные о скорости выщелачивания радионуклидов из оптимального для иммобилизации ВАО МКФ-ФЦКН-В компаунда после термообработки при 180 °С для удаления из компаунда связанной воды (индекс «term»), приведены на рисунке 5.13. Установлено, что дифференциальные скорости выщелачивания ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu на 90-92 сутки контакта с водой сохраняются на низком уровне, соответствующем требованиям к стеклоподобному компаунду для иммобилизации ВАО [10].

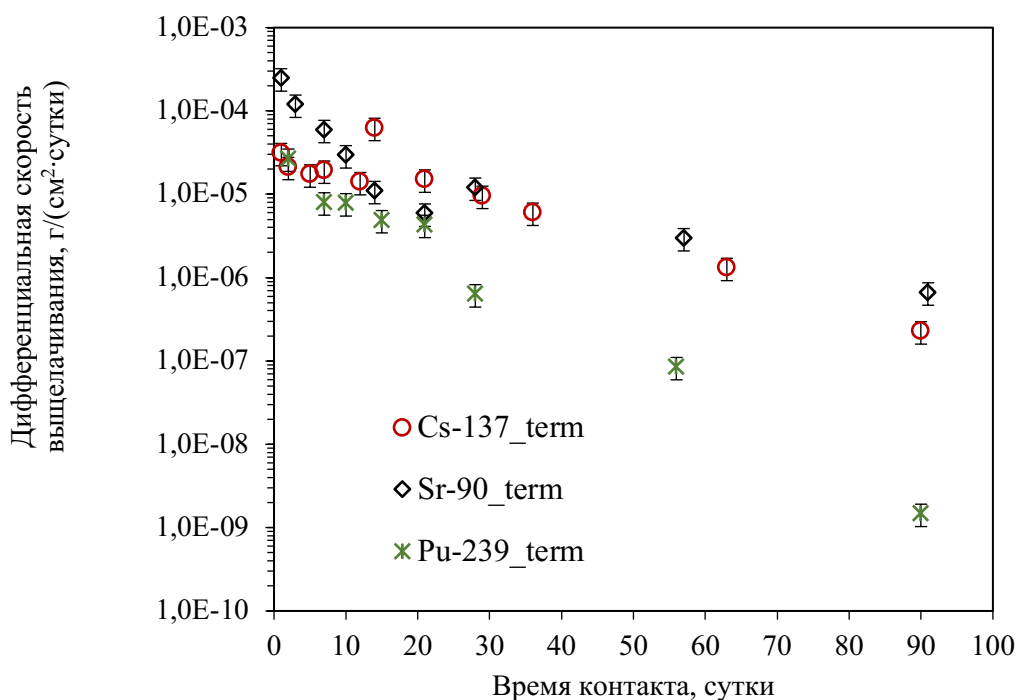


Рисунок 5.13 – Дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из МКФ-ФЦКН-В компаунда после удаления связанной воды (индекс «term»)

5.3 Влияние термообработки на прочность и гидrolитическую устойчивость компаунда, содержащего смесь хлоридов

Исследовали термическую устойчивость МКФ компаунда, полученного при отверждении раствора смеси хлоридов 1 в системе LiCl-KCl-CsCl и содержащего 28,6 масс.% цеолита (описание образцов в разделе 3.3). Образцы выдерживали при 180° С в течение 10 часов (при этом происходило удаление связанной воды МКФ матрицы) и при 450 °С в течение 4 часов

(далее компаунды обозначены МКФ-Ц_{180 °С} и МКФ-Ц_{450 °С} соответственно) [156].

Установлено, что прочность на сжатие исходного компаунда с цеолитом, составлявшая 17–26 МПа, снижалась после термообработки при 180 и 450 °С до 16–20 и 9–13 МПа соответственно (рисунок 5.14). Отмечено, что увеличение содержания хлоридов с 10 до 20 масс.% в компаунде не только не снижает прочность компаунда на сжатие, но и проявляет тенденцию к ее увеличению.

Для изучения влияния термообработки МКФ компаунда на выщелачивание макрокомпонентов и радионуклидов РАО также готовили образцы, содержащие 12 масс.% смеси хлоридов 2 (см. раздел 3.3) и 23 масс.% цеолита, а также ¹³⁷Cs с удельной активностью в отверждаемом растворе $6,9 \cdot 10^7$ Бк/л.

Исследована гидролитическая устойчивость полученного компаунда к длительному выщелачиванию (рисунок 5.15). Нагревание до 450 °С привело к повышению скорости выщелачивания структурообразующих компонентов компаунда. При выходе на стационарный диффузионный режим выщелачивания на 90 суток контакта с бидистиллированной водой дифференциальная скорость выщелачивания калия из образцов, термообработанных при 180 и 450 °С, составила $1,6 \cdot 10^{-4}$ и $4,1 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут) соответственно. При этом при длительном контакте с водой дифференциальные скорости выщелачивания магния и фосфора из образцов практически выравниваются, составляя значения в интервале $(7-11) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) (рисунок 5.17а).

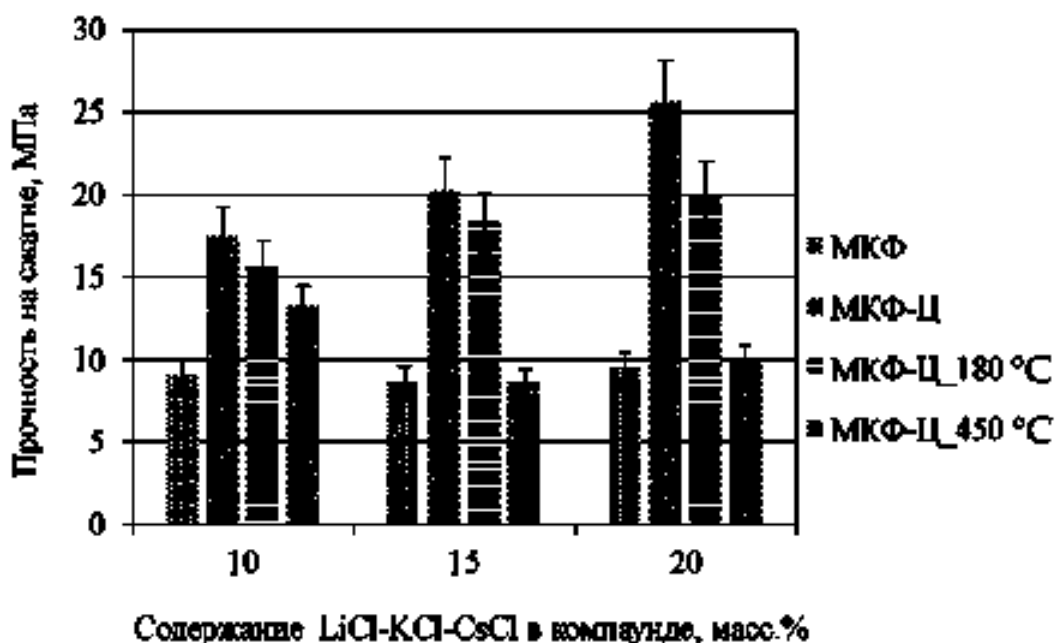


Рисунок 5.14 – Прочность на сжатие МКФ компаунда, содержащего LiCl-KCl-CsCl [156]

При исследовании поведения лантана особо отмечено, что скорость его выщелачивания из термообработанного при 450 °C образца значительно снизилась в сравнении с образцом после термообработки при 180 °C (рисунок 5.17б). Так, дифференциальная скорость лантана на 90 сутки теста снижается с $7,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,2 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут), что, вероятно, обусловлено происходящим при нагреве процессом упорядочения кристаллической структуры лантансодержащих соединений, образующихся при отверждении имитатора РАО с использованием МКФ матрицы.

Дифференциальная скорость выщелачивания ¹³⁷Cs из образцов компаунда на 28-е сутки контакта образцов с водой составляет около (2-3)·10⁻⁵ г/(см²·сут) (рисунок 5.16). Таким образом, при сравнении этих данных и результатов в разделе 4.3 можно заключить, что термообработка МКФ компаунда не приводит к снижению устойчивости к выщелачиванию радионуклидов отработавшего электролита.

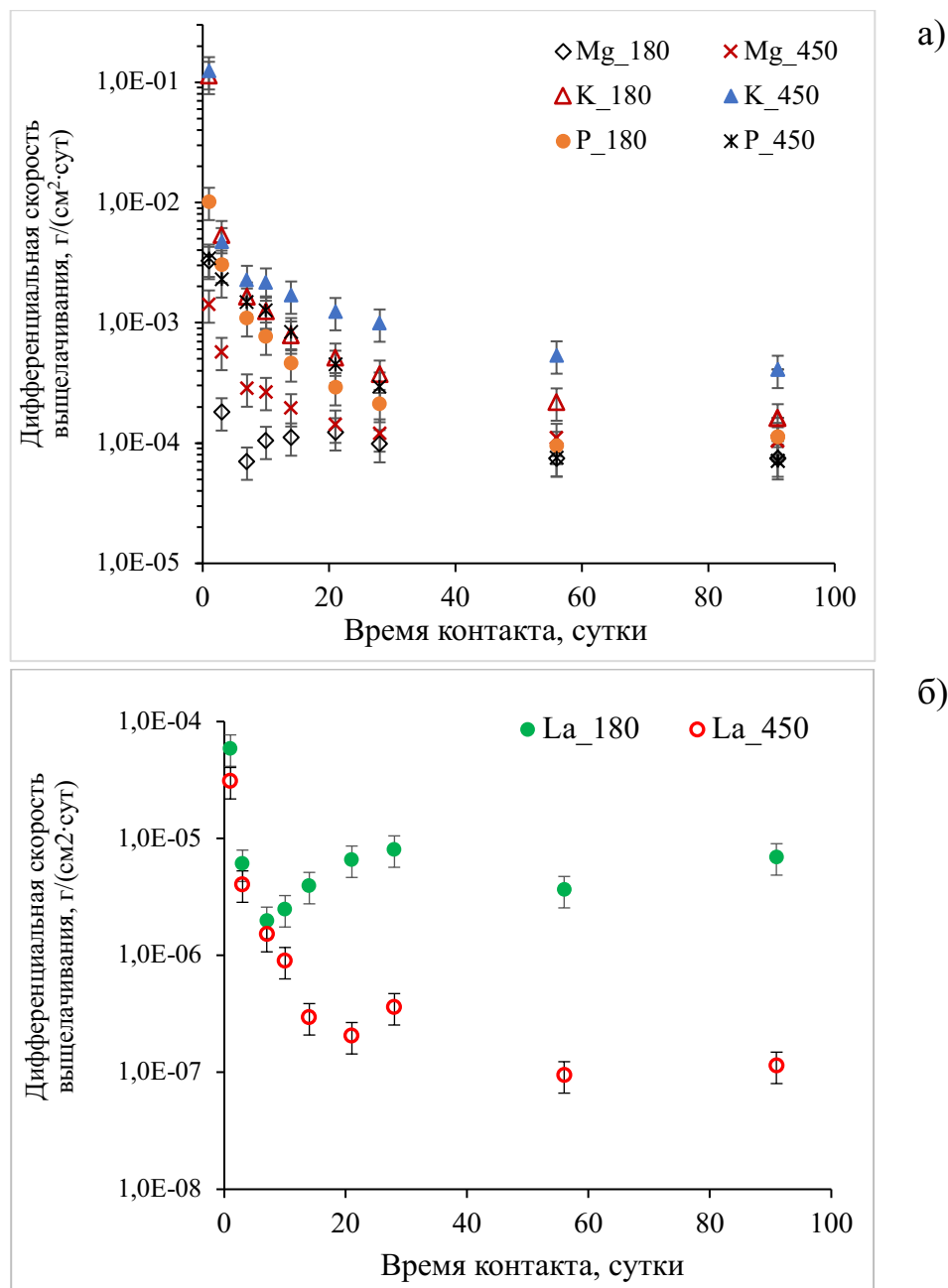


Рисунок 5.15 – Кинетические кривые скорости выщелачивания макрокомпонентов компаунда (а) и лантана (б) из термообработанных при 180 и 450 °С образцов компаунда, содержащего смесь хлоридов 2 и 23 масс.% цеолита

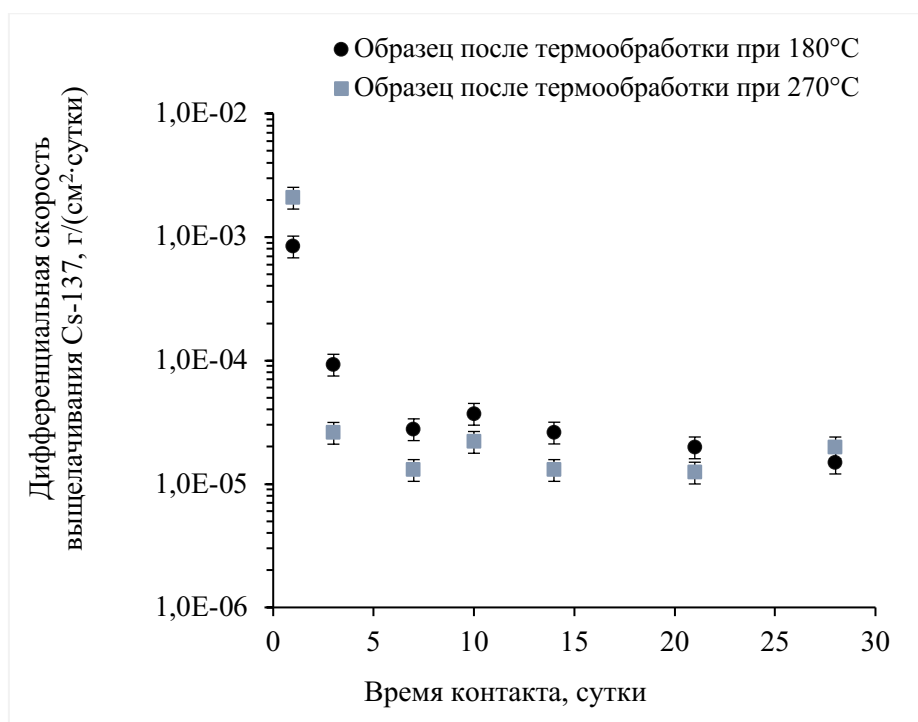


Рисунок 5.16 – Кинетические кривые скорости выщелачивания ^{137}Cs из МКФ компаунда, содержащего смесь хлоридов 2 и 23 масс.% цеолита, после его термообработки

5.4 Заключение к Главе 5

Установлена устойчивость МКФ компаунда как матрицы для САО к термическим циклам замораживания-оттаивания в диапазоне температур ($-40\dots+40$) °С. Подтверждено сохранение прочности на сжатие компаунда $13,1\pm 1,5$ МПа, что соответствует нормативным требованиям.

Исследовано поведение МКФ матрицы при нагревании в связи с возможным значительным разогревом компаунда за счет тепловыделения иммобилизованных радионуклидов ВАО. Установлено, что термическое воздействие приводит к дегидратации матрицы, а максимум эндотермического эффекта соответствует температуре около 120 °С. При этом введение в состав компаунда минеральных добавок волластонита (23–29 масс.%) или цеолита (17–23 масс.%) позволяет сохранять высокую прочность на сжатие компаунда 15–20 МПа при нагревании до 450 °С. Коэффициенты термического расширения и теплопроводности

дегидратированного МКФ-ВАО компаунда, содержащего волластонит, составляют в среднем $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ и $0,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Показано, что МКФ-ВАО компаунд, полученный после предварительного связывания цезия в ФЦКН и содержащий 23 масс.% волластонита, обладает термической устойчивостью до $270 \text{ }^\circ\text{C}$, что позволяет использовать матрицу для отверждения ВАО, разогрев которых не будет превышать этой температуры. Скорость выщелачивания ^{137}Cs в тесте ГОСТ Р 52126-2003 удовлетворяет нормативным требованиям к отвержденным ВАО - не более $1 \cdot 10^{-5} \text{ г/(см}^2\cdot\text{сут)}$. Дифференциальные скорости выщелачивания ^{90}Sr , ^{239}Pu из дегидратированного МКФ-ВАО компаунда также сохраняются на необходимом низком уровне.

Введение в состав МКФ компаунда природных или искусственных цеолитов позволяет сохранить требуемую прочность на сжатие 10–25 МПа при нагревании компаунда до $450 \text{ }^\circ\text{C}$, однако скорость выщелачивания ^{137}Cs в среднем на порядок выше данной величины для стекла, поэтому МКФ компаунд с цеолитами может быть перспективным для отверждения САО и ВАО после выделения из них цезий-содержащей фракции.

Установлено, что прочность на сжатие исходного компаунда, содержащего до 20 масс.% смеси LiCl-KCl-CsCl как имитатора отработавшего электролита и 28,6 масс.% цеолита, составляет около 20 МПа, а после термообработки компаунда при 180 и $450 \text{ }^\circ\text{C}$ – 16–20 и 9–13 МПа соответственно. Дифференциальная скорость выщелачивания ^{137}Cs из образцов компаунда на 28-е сутки контакта образцов с водой составляет около $(2-3) \cdot 10^{-5} \text{ г/(см}^2\cdot\text{сут)}$, что подтверждает сохранение водоустойчивости компаунда при нагревании.

ГЛАВА 6. РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МКФ КОМПАУНДА

Радиационная устойчивость определяет способность компаунда сохранять свои свойства при воздействии облучения дозами, которые имитируют воздействие на компаунд в условиях длительного хранения отвержденных РАО. В настоящей главе⁶ представлены результаты исследований радиационной устойчивости образцов МКФ компаунда с иммобилизованными имитаторами РАО, которую определяли согласно действующим требованиям [10] (см. таблицу 1.3) по данным изменения их механической прочности, структуры и водоустойчивости после облучения ускоренными электронами, гамма-облучения, а также внутреннего облучения альфа-частицами.

Радиационную стойкость цементного компаунда как матрицы для САО оценивают по его механической прочности, которая должна сохраняться не менее 50 кгс/см² после облучения с поглощенной дозой 1 МГр. При этом матрица для ВАО – стеклоподобный компаунд – характеризуется радиационной стойкостью при условии соответствия своих характеристик, прежде всего механической прочности и устойчивости к выщелачиванию, после воздействия ионизирующего бета- и гамма-излучения с дозой не менее 10⁸ Гр, что является прогнозируемой поглощенной дозой за период захоронения отходов 10 000 лет.

⁶ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие основные публикации, выполненные автором лично или в соавторстве:

Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyunchev O.M., Rovnyi S.I., Myasoedov B.F. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices // *Journal of Nuclear Materials*. 2009. V. 385. N 1. P.189-192

Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Ваг А.С., Мэлони М.Д., Мясоедов Б.Ф. Магний-калий-фосфатные матрицы для иммобилизации жидких высокоактивных отходов // *Радиохимия*. 2009. Т. 51. № 1. С.56–62.

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 магний-фосфатной матрицы для иммобилизации ¹⁴C // *Радиохимия*. 2020. Т. 62. № 1. С.79–86.

Kulikova S.A., Danilov S.S., Matveenko A.V., Frolova A.V., Belova K.Y., Petrov V.G., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. Perspective Compounds for Immobilization of Spent Electrolyte from Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuel // *Appl. Sci*. 2021. V. 11. N 23. 11180.

6.1 Прочность на сжатие облученного компаунда

Учитывая вышесказанное, радиационную устойчивость МКФ-САО компаунда (см. раздел 2.2.1) оценивали по данным изменения его прочности на сжатие после облучения на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10-С70 (ИФХЭ РАН) с энергией 8 МэВ. Облучали образцы компаундов толщиной до 1 см. Для расчета поглощенной дозы использовали пластинки из сополимера с феназиновым красителем (СО ПД (Ф)Р – 5/50); дозу определяли по оптической плотности облученной и необлученной пластинок, измеренной на спектрофотометре при 512 нм [5].

Установлено, что прочность на сжатие образцов МКФ-САО компаунда после облучения ускоренными электронами с поглощенной дозой 1 МГр сохраняется не ниже 10 МПа [5].

Радиационную устойчивость компаундов с отвержденными имитаторами «исторических» ЖРО – декантата и шлама (см. раздел 4.1) оценивали после облучения в течение месяца на установке КПУ-90 с источником ^{60}Co , суммарная поглощенная доза составила 2,8 МГр. Испытания на механическую прочность полученных образцов проводили на гидравлическом прессе, развивающим усилие 100 т; разрушающую нагрузку фиксировали измерительной системой СИ-2-100-УХЛ 4.2. При этом установлено, что прочность на сжатие облученных образцов не отличалась от прочности контрольных образцов компаунда.

Полученные данные подтверждаются результатами исследований других авторов. Например, в работе [199] была показана стабильность физических и механических свойств, а также фазового состава и микроструктуры МКФ матрицы с иммобилизованным имитатором ЖРО АЭС после имитации γ -облучением до поглощенной дозы 1 МГр. В работе [200] при изучении влияния гамма-излучения МКФ матрицы до дозы $1,35 \cdot 10^5$ Гр показано, что фазовый состав образца существенно не меняется, и при этом происходит кристаллизация аморфного фосфата и структурное упорядочение матричной фазы – аналога К-струвита [5].

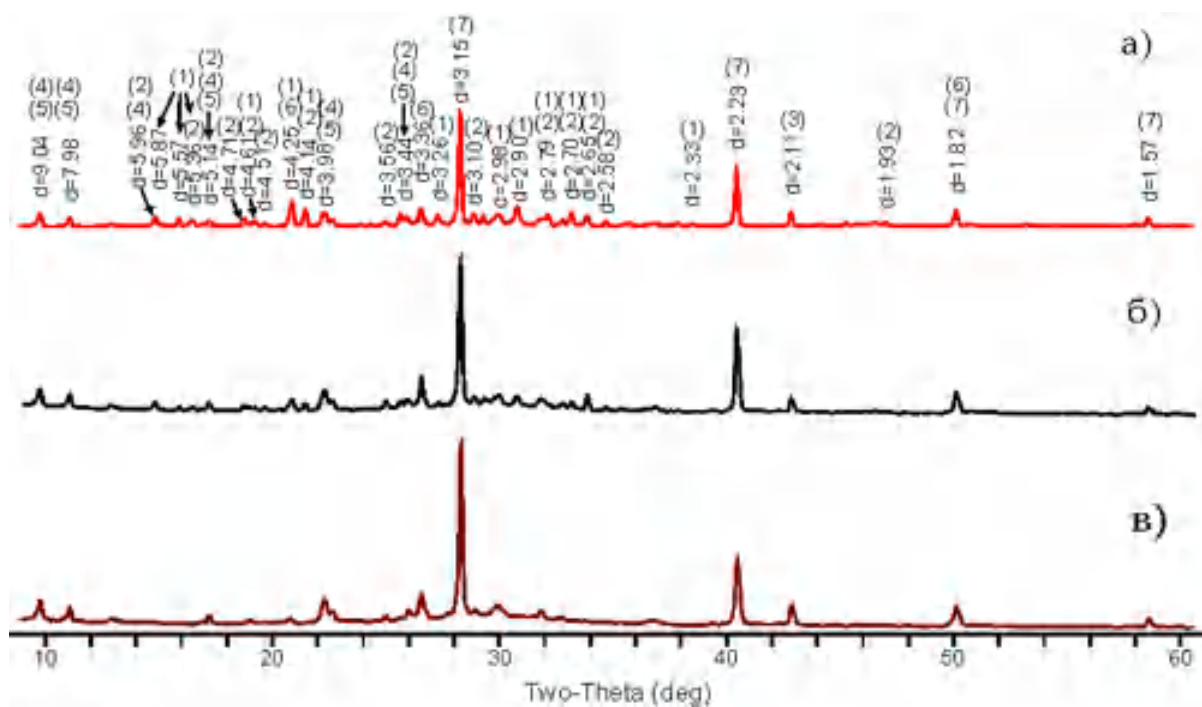
6.2 Фазовый состав и структура облученных компаундов

Облучение образцов компаунда с иммобилизованным имитатором отработавшего электролита на примере смеси хлоридов 2 (см. разделы 3.3 и 5.3) и МКФ-ВАО компаунда (см. раздел 3.2.4) проводили в НИИЯФ МГУ на ускорителе электронов непрерывного действия УЭЛР-1-25-Т-001 при энергии электронов 1 МэВ. Во время облучения образцов контролировали температуру, охлаждение образцов осуществлялось с помощью вентилятора. Во время облучения образцов в течение 102 минут средний ток пучка на пластине составлял 120 мкА; суммарный заряд, набранный на пластине $0,734 \pm 0,008$ Кл, что соответствует поглощенной дозе $10,00 \pm 0,11$ МГр. Во время облучения образцов компаунда в течение 816 минут средний ток пучка на пластине составлял 150 мкА; суммарный заряд, набранный на пластине, составил $7,34 \pm 0,08$ Кл, что соответствует поглощенной дозе $100,0 \pm 1,1$ МГр. Измеренная температура во время сеансов облучений не превышала 49 и 55 °С соответственно.

При исследовании облученных до дозы 10^7 Гр образцов компаунда, содержащих 12 масс.% смеси хлоридов 2 и цеолита, установлено, что их фазовый состав аналогичен исходным образцам (рисунок 6.1а и 6.1б, соответственно). На полученных дифрактограммах выделены целевая кристаллическая фаза $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, а также фазы ньюбериита $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (основные рефлексy при 5,96 и 3,10 Å), KCl (основные рефлексy при 3,15 и 2,23 Å) и цеолита. К основным минеральным фазам цеолита относятся фазы: гейландита (основные рефлексy при 9,04 и 3,98 Å), клиноптилолита-Na (основные рефлексy при 9,04 и 7,98 Å) и кварца (основные рефлексy при 4,26 и 3,36 Å), входящих в состав цеолита (74% и 12%, соответственно).

В то же время при облучении образцов до 10^8 Гр обнаружено, что происходит потеря их массы, очевидно, вследствие радиолиза связанной воды, что приводит к аморфизации фазы матрицы. Так, на дифрактограмме идентифицированы только кристаллические фазы цеолита и KCl (рисунок

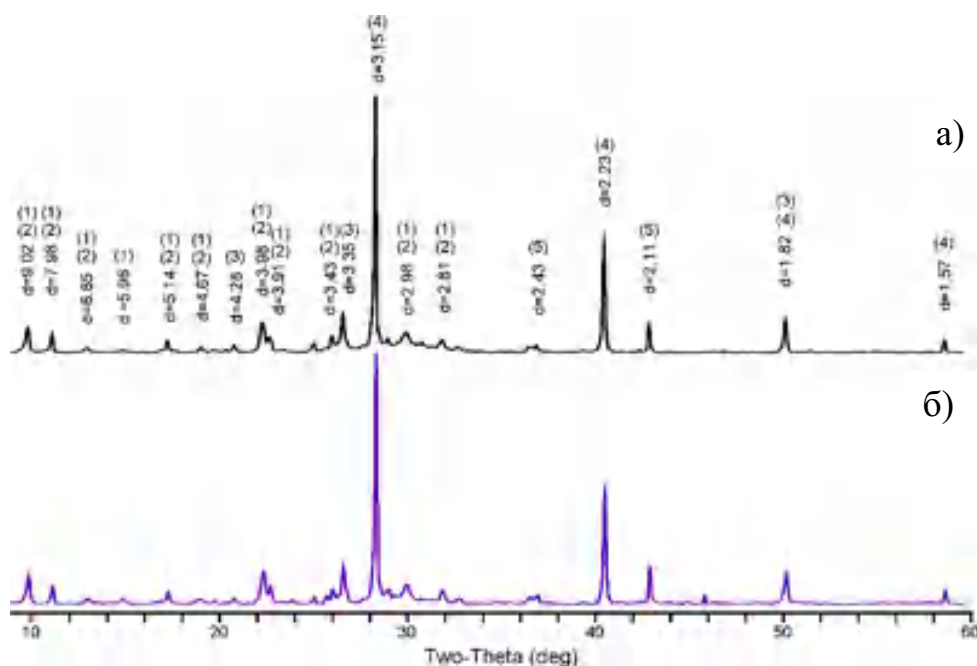
6.1в). Такой же эффект наблюдали в работе [199], где была отмечена аморфизация МКФ матрицы в результате облучения высокоэнергетическими электронами до поглощенной дозы 10^8 Гр.



1 - $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (К-струвит); 2 – $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (ньюберит); 3 – MgO (периклаз); 4 – $(Na, K, Ca)_5Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 18H_2O$ (клиноптилолит-Na); 5 – $Ca_{3.6}K_{0.8}Al_{8.8}Si_{27.4}O_{72} \cdot 26,1H_2O$ (зейландит); 6 – SiO_2 (кварц); 7 – KCl (сильвит)

Рисунок 6.1 – Рентгеновские дифракционные картины МКФ компаунда с иммобилизованной смесью хлоридов 2 (а) и после облучения ускоренными электронами до поглощенных доз 10^7 (б) и 10^8 Гр (в)

При этом рентгendifракционные картины предварительно дегидратированных при нагревании образцов МКФ компаунда и этих образцов после облучения электронами до дозы 10^8 Гр имели аналогичный вид (рисунок 6.2). Отсутствие новообразованных фаз (по крайней мере в количестве, которое возможно идентифицировать методом РД) указывает на то, что при облучении не происходит деструкции безводной фазы $MgKPO_4$.



- 1 – $(Na, K, Ca)_5Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 18H_2O$ (клиноптилолит-Na);
 2 – $Ca_{3.6}K_{0.8}Al_{8.8}Si_{27.4}O_{72} \cdot 26,1H_2O$ (зейландит); 3 – SiO_2 (кварц);
 4 – KCl (сильвит); 5 – MgO (периклаз)

Рисунок 6.2 – Рентгеновские дифракционные картины обезвоженного МКФ компаунда с иммобилизованной смесью хлоридов 2 (а), в том числе после облучения электронами до дозы 10^8 Гр (б)

Облучение МКФ компаундов, содержащих $CaCO_3$ как имитатор РАО с ^{14}C (см. раздел 2.2.2), проводили на площадке АО «НИИАР» при использовании импульсного линейного ускорителя электронов ИЛУ-6 с энергией до 2,5 МэВ [111]. Время экспозиции для достижения поглощенных доз до 10^8 Гр определяли по калибровке пленочных дозиметров СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000), расположенных на различном расстоянии от центра пучка. Мощность поглощенной дозы составляла $(1,1-2,5) \cdot 10^3$ Гр/с в зависимости от расположения образца на ускорителе от центра пучка электронов. Величину поглощённой дозы рассчитывали из спектров поглощения облученной пленки дозиметра при 513 нм, полученных с использованием сканирующего спектрофотометра СФ-56 [109,111].

При изучении фазового состава образцов, содержащих до 40 масс.% $CaCO_3$, после облучения до дозы до 10^7 Гр отмечено, что все образцы

компаунда состоят из фаз $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кубического MgO и тригонального CaCO_3 (например, дифрактограмма исходного образца представлена на рисунке 3.23 в разделе 3.3). При этом при увеличении дозы облучения компаундов до 10^8 Гр дифракционные рефлексы фазы $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не были идентифицированы. Как и было отмечено выше, такое изменение на дифрактограмме, очевидно, связано с удалением связанной воды и образованием слабозакристаллизованного фосфата MgKPO_4 . На дифрактограмме кроме фаз CaCO_3 и MgO также идентифицированы фаза моноклинного пирофосфата магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и минорная фаза $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Таким образом показано, что в результате облучения может происходить частичное разложение фазы MgKPO_4 и кристаллизация термодинамически устойчивых фосфатных соединений [111,109].

Определение радиолитического выхода водорода. При радиолизе воды, содержащейся в компаунде с иммобилизованными РАО, происходит образование водорода, что необходимо учитывать для обеспечения пожаро- и взрывобезопасности при хранении или захоронении отвержденных отходов. Для определения выхода радиолитического водорода при облучении альфа-частицами приготовили МКФ компаунд, содержащий имитатор шлама (см. раздел 4.1), массой 24,7 г (объем 14,5 см³, плотность 1,7 г/см³), содержащий 1,1 масс.% ^{239}Pu и примесь ^{241}Am в количестве 0,1 масс.% от содержания ^{239}Pu [175,176].

Образец помещали в стеклянную установку с внутренним объемом 69,2 мл, которая затем продувалась гелием в течение 2 минут для удаления атмосферного воздуха и закрывалась герметично крышкой. Сразу же после продувки установки гелием снималась нулевая точка для анализа остаточного количества воздуха в системе. Анализ выделившихся газов проводили с интервалом 1, 2, 3 и 4 недели после начала эксперимента; каждый раз после анализа установка вновь продувалась гелием и закрывалась герметично. Пробы на хроматографический анализ объемом 4 мл отбирались при помощи шприца путем прокалывания шланга из вакуумной резины. Газы

и летучие компоненты, выделившиеся в процессе отверждения и последующей выдержки компаунда, анализировали на газо-жидкостном хроматографе (носитель – гелий); использовали два вида хроматографических колонок (с порпаком-Q и молекулярными ситами с размером пор 5Å); анализ выполняли при температуре колонок 25 и 80°C. Образующуюся газовую фазу дополнительно анализировали методом ИК-спектрометрии, измерения проводили на спектрометре Specord-M 80, оборудованного специальной ячейкой для измерения спектров в газовой фазе. Установлено, что состав газовой фазы при отверждении имитатора ВАО отвечал составу воздуха окружающей среды, но по мере выдержки компаунда состав газовой фазы изменялся (таблица 6.1).

Таблица 6.1 - Изменение состава газовой фазы, об.%, в зависимости от выдержки образца МКФ компаунда, содержащего ^{239}Pu и ^{241}Am

газ	Исходная точка	1 неделя	2 недели	3 недели	4 недели
H ₂	-	0,72	0,65	0,55	0,91
O ₂	21,02	20,82	23,13	22,51	22,08
N ₂	78,22	76,21	73,29	73,42	72,61
CO ₂	0,18	0,50	0,54	1,11	1,61
H ₂ O	0,58	1,75	2,39	2,41	2,79

Мощность поглощенной дозы от иммобилизованных альфа-излучателей, Гр/с, рассчитанная по уравнению (15), составила 0,023 Гр/с. Таким образом, поглощенная доза за 4 недели выдержки образца составила $5,5 \cdot 10^4$ Гр.

$$P = 1.6 * 10^{-10} * A_{уд} * E \quad (15),$$

где $A_{уд}$ – удельная активность, Бк/г, E – энергия распада, МэВ/распад.

Химический выход реакции образования радиолитического водорода, моль/Дж (таблица 6.2), рассчитывали по уравнению (16):

$$G(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) / (D \cdot m) \quad (16),$$

где $n(\text{H}_2)$ – количество образованного водорода, моль; D – поглощенная доза, Гр; m – масса облученного образца, кг.

Таблица 6.2 – Радиолитический выход водорода из образца МКФ компаунда, содержащего ^{239}Pu и ^{241}Am

Поглощенная доза $\times 10^{-4}$, Гр	Выход H_2 , мл	Выход $\text{H}_2 \times 10^5$, моль	Выход $\text{H}_2 \times 10^{-18}$, молекул	$G(\text{H}_2) \times 10^8$, моль/Дж	$G(\text{H}_2)$, молекул /100 эВ
1,4	0,33	1,47	8,9	4,3	0,42
2,8	0,64	2,87	17,3	4,1	0,40
4,1	0,87	3,89	23,4	3,8	0,37
5,5	1,09	4,90	29,5	3,6	0,35

Из данных в таблице 6.2 видно, что происходит монотонное снижение радиолитического выхода водорода из образца МКФ компаунда в зависимости от поглощенной дозы. Так, при поглощенной дозе $5,5 \cdot 10^4$ Гр за 4 недели выдержки образца выход водорода составил $3,6 \cdot 10^{-8}$ моль/Дж (или 0,35 молекул / 100 эВ).

Существенное снижение радиолитического выхода водорода от времени выдержки отмечено также в работах [201,202] при изучении радиационной стойкости матрицы $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ньюбериит) [5, 203]. Было показано, что при достижении поглощенной дозы 4-5 МГр выход водорода становится стационарным и составляет $0,055 \pm 0,005$ молекул $\text{H}_2/100$ эВ. При этом образование водорода не приводило к набуханию образцов матрицы и не влияло на их механическую прочность.

Уравнение кривой зависимости выхода водорода в молекулах из исследованного образца МКФ компаунда от энергии облучения в эВ (см. рисунок 6.3) можно представить в виде уравнения (17):

$$G [\text{молекул } \text{H}_2] = 3,17 \cdot 10^{-4}x + 8,23 \cdot 10^{17} \quad (17)$$

При условии сохранения зависимости (17) и при более высокой поглощенной дозе облучения возможно оценить радиолитический выход водорода из образца МКФ компаунда, например, до требуемой к отвержденным САО поглощенной дозы 1 МГр. Тогда в случае исследованного нами образца, содержащего ^{239}Pu и ^{241}Am , энергия облучения составит $1,7 \cdot 10^{24}$ эВ, выход H_2 - $5,1 \cdot 10^{20}$ молекул, а выход водорода снизится на порядок до значений около 0,03 молекул $\text{H}_2/100$ эВ, что сравнимо с вышеприведенными результатами для матрицы на основе ньюбериита.

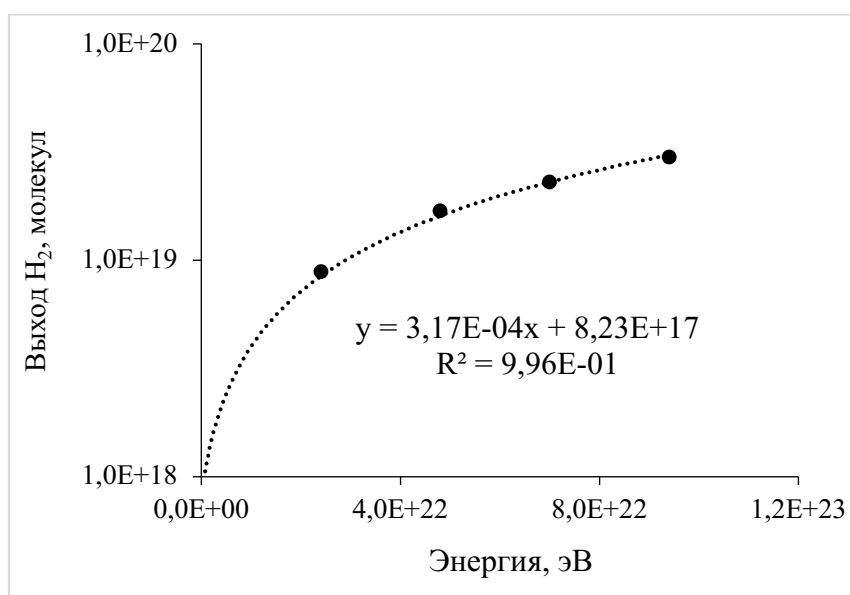


Рисунок 6.3 – Зависимость выхода радиолитического водорода из МКФ компаунда от энергии внутреннего облучения альфа-частицами

Следует отметить, что полученные нами значения радиолитического выхода водорода соответствуют данным, приведенным в недавнем обзоре [204], в котором также особо отмечено, что выход H_2 при облучении альфа-частицами различных образцов МКФ компаунда оказывается в 2–3 раза меньше, чем для портландцемента.

При этом выделение водорода при хранении/захоронении МКФ компаунда можно дополнительно снизить путем введения в состав компаунда соответствующих поглотителей H_2 или его минимизировать путем предварительной дегидратации компаунда при нагревании до температуры не менее 120°C , как показано в разделе 5.1.

6.3 Гидролитическая устойчивость облученных образцов компаунда

При определении радиационной устойчивости МКФ компаунда также исследовали его устойчивость к выщелачиванию и сравнивали полученные величины скорости выщелачивания с необлученными образцами компаунда, а также нормативными требованиями к отвержденным отходам.

Образцы МКФ-САО компаунда подвергали облучению ускоренными электронами (на ускорителе ИФХЭ РАН, см. раздел 6.1) с поглощенной дозой 1 МГр. Сохранение устойчивости облученного компаунда к выщелачиванию в сравнении с исходным образцом (см. раздел 2.2.1) оценивали при выполнении теста РСТ [59]. Установлено, что скорость выщелачивания структурообразующих компонентов из размолотых образцов облученного МКФ-САО компаунда сохраняется на низком уровне (рисунок 6.4). Из данных на рисунке 6.4 видно, что скорость выщелачивания магния, калия и фосфора составляла около $(3-5) \cdot 10^{-11}$, $(9-14) \cdot 10^{-8}$ и $(3-5) \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сутки), соответственно.

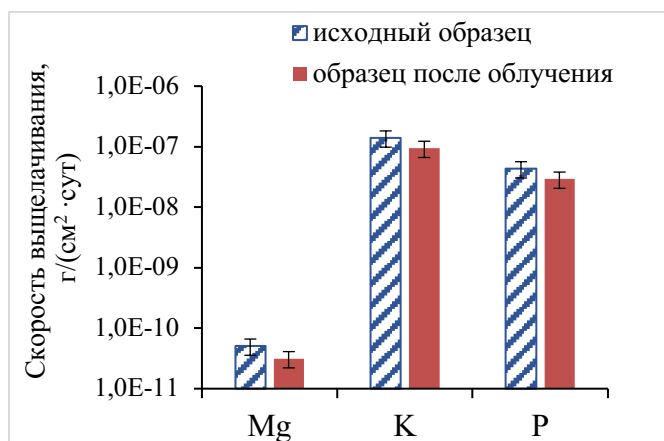


Рисунок 6.4 – Водостойчивость МКФ-САО компаунда, в том числе после его облучения ускоренными электронами дозой 1 МГр, согласно теста РСТ

Гидролитическую устойчивость предварительно дегидратированных и облученных ускоренными электронами до дозы 100 МГр (на ускорителе НИИЯФ МГУ, см. раздел 6.2) образцов МКФ-ВАО компаунда, содержащего 23 масс.% волластонита, исследовали в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003

[59]. Установлено, что выщелачивание как макрокомпонентов (Mg, K, P и Na) (рисунок 6.5), так и компонентов отходов (Sr, Ni, Fe, Mo) (рисунок 6.6) из образцов компаунда после его облучения электронами сохраняется на том же низком уровне, как и для исходных образцов. Так, дифференциальная скорость выщелачивания Mg, K и P составляет $(1,0-3,1) \cdot 10^{-5}$, $(1,4-2,6) \cdot 10^{-4}$ и $(3,1-8,7) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), соответственно, а Sr, Ni, Fe, Mo – около $2,5 \cdot 10^{-8}$, $(0,6-1,7) \cdot 10^{-7}$, $(1,0-2,5) \cdot 10^{-6}$, около $4,6 \cdot 10^{-6}$ и $(0,7-1,3) \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), соответственно.

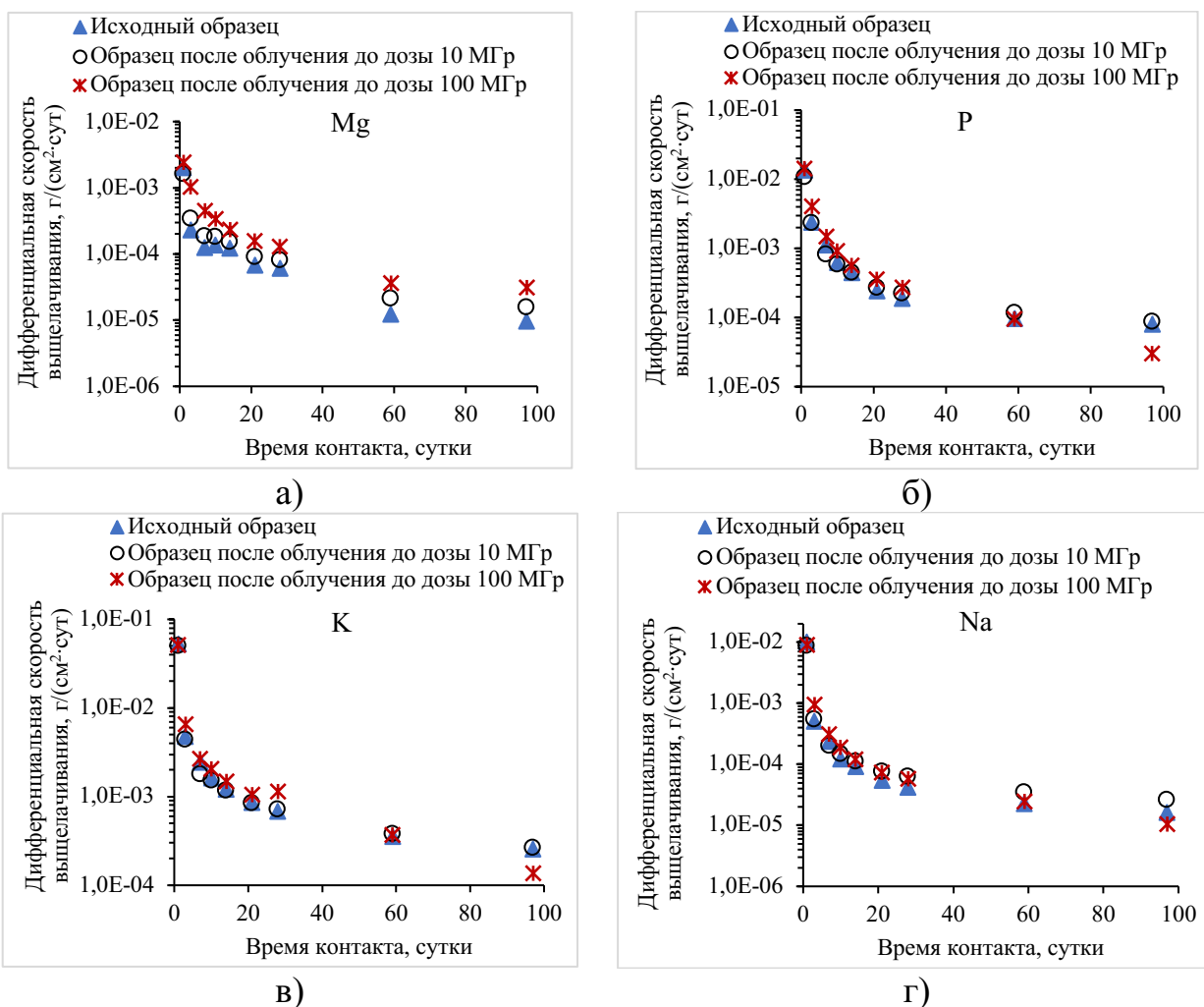
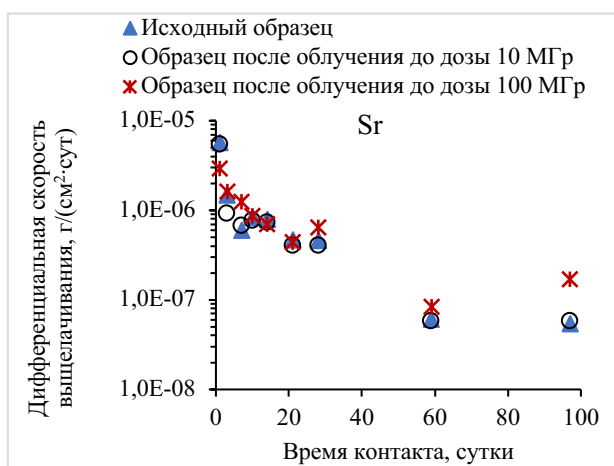
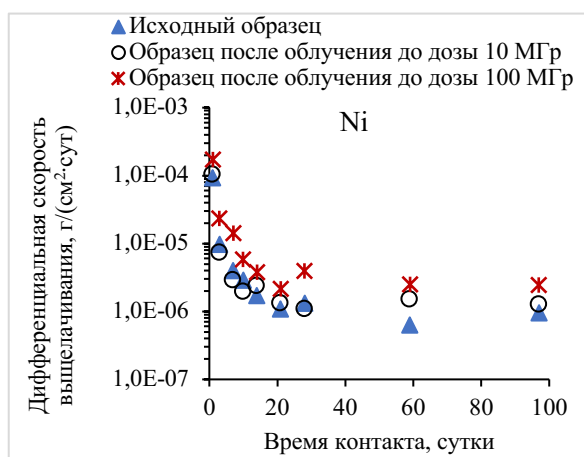


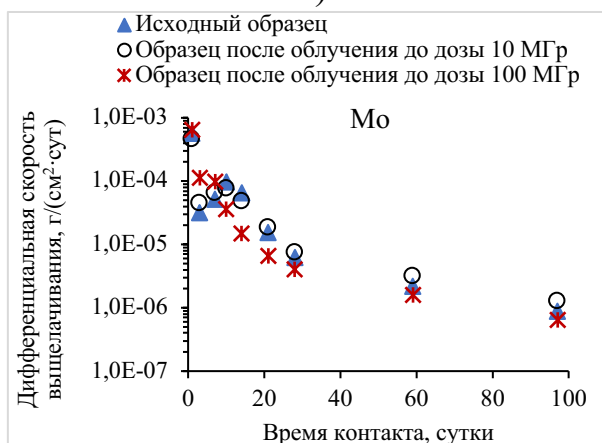
Рисунок 6.5 – Кинетические кривые выщелачивания макрокомпонентов из образцов МКФ-ВАО компаунда, в том числе после его облучения до доз 10 МГр и 100 МГр



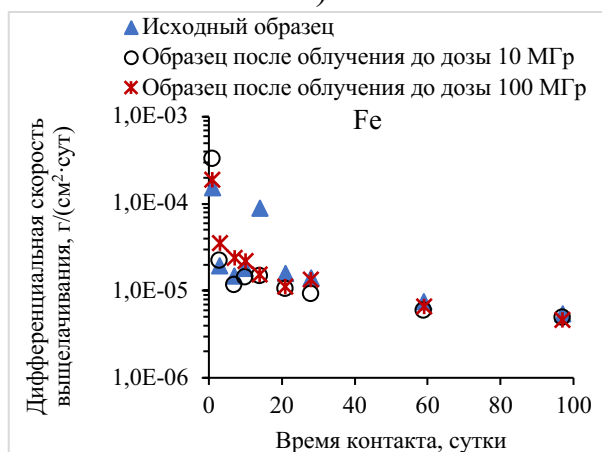
а)



б)



в)



г)

Рисунок 6.6 – Кинетические кривые выщелачивания компонентов имитатора ВАО из МКФ-ВАО компаунда после удаления связанной воды, в том числе после его облучения до доз 10 МГр и 100 МГр

Гидролитическую устойчивость облученных образцов компаунда, содержащего 12 масс.% смеси хлоридов 2 и 23 масс.% цеолита (см. раздел 3.3), исследовали в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [59]. Из полученных данных на рисунке 6.7 видно, что скорость выщелачивания Mg, K и P сохраняется на низком уровне. Так, дифференциальная скорость выщелачивания Mg, K и P на 90-е сутки теста составляет около $2,1 \cdot 10^{-5}$, $9,3 \cdot 10^{-5}$ и $5,1 \cdot 10^{-5}$ г/(см² сутки), соответственно.

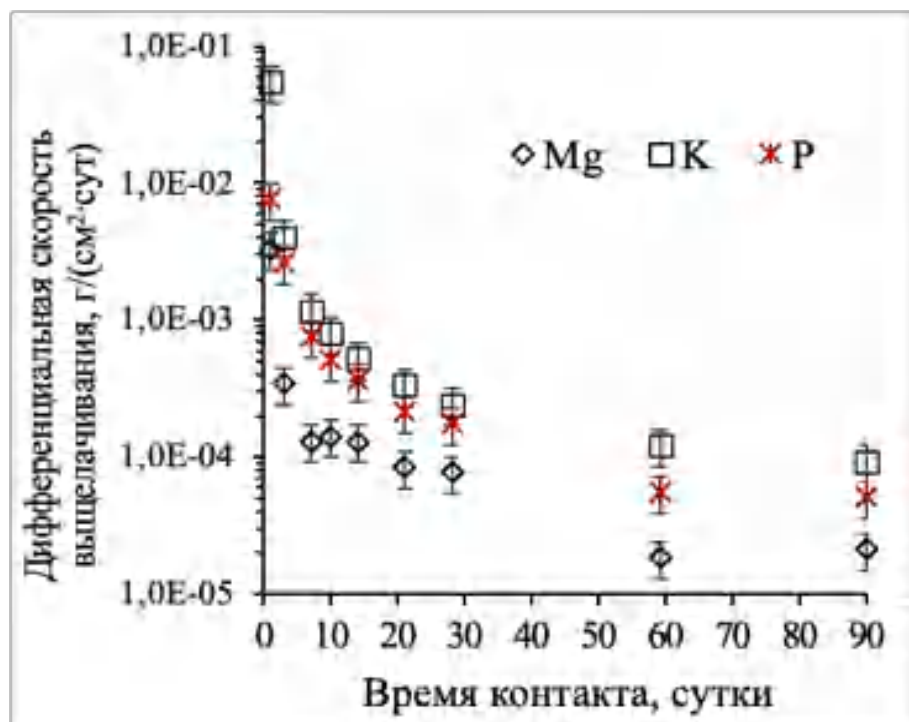


Рисунок 6.7 – Кинетические кривые выщелачивания макрокомпонентов из МКФ компаунда с иммобилизованным имитатором электролита после облучения до дозы 10^8 Гр

Образцы компаундов с иммобилизованным имитатором отработавшего электролита подвергли тесту ГОСТ Р 52126-2003 [59] при (25 ± 3) °С, однако в качестве контактного раствора использовали растворы пероксида водорода H_2O_2 (ТУ 2123-002-25665344-2008, «РусХим», Россия) как имитатора продуктов радиолиза подземных вод. Содержание пероксида водорода рассчитывали, исходя из ряда допущений: энерговыделение ВАО составляет 3,0 кДж/(с·т); радиационно-химический выход перекиси водорода при радиолизе воды 0,075 мкмоль/Дж; рабочий объем контейнера с отвержденными ВАО 0,2 м³; предельный объем контактного раствора, который может оказаться вблизи контейнера с отвержденными ВАО, принят равным отношению объема контактного раствора к площади открытой геометрической поверхности образца от 3 до 10; энергия излучения полностью поглощается контактным раствором и приводит к образованию H_2O_2 . Учитывая эти допущения, рассчитали максимальное содержание

перекиси водорода в контактном водном растворе через 10 и 100 лет, составившее 0,7 и 7 масс.% H_2O_2 соответственно. После выдержки в течение 28 суток в этих растворах поверхность исследованных образцов МКФ компаунда существенно изменилась (рисунок 6.8).

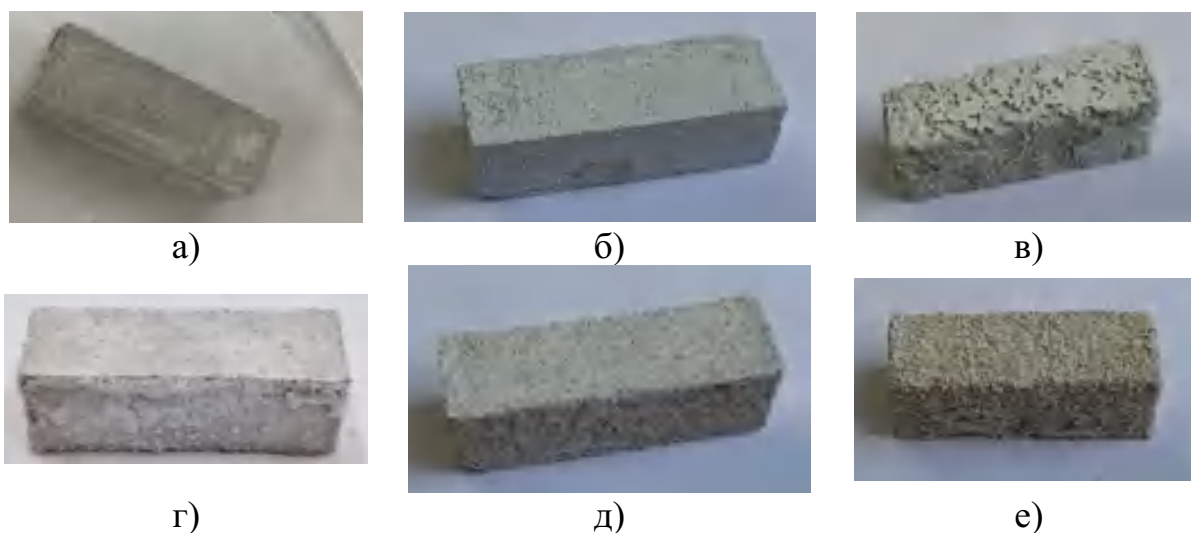
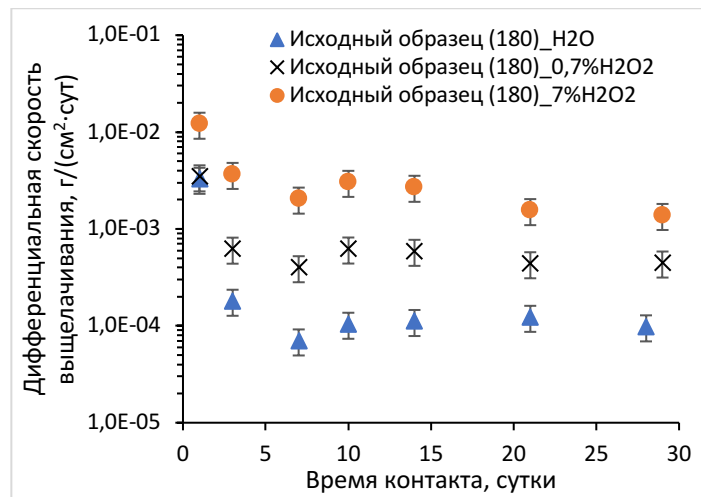
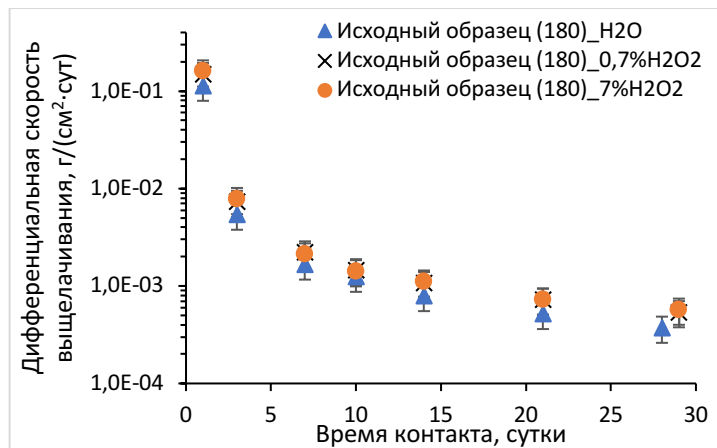


Рисунок 6.8 – Фотографии МКФ компаунда после его термообработки при 180 и 450°C (а, г), в том числе после выдержки в растворах перекиси водорода 0,7 масс.% (б, д) и 7 масс.% (в, е)

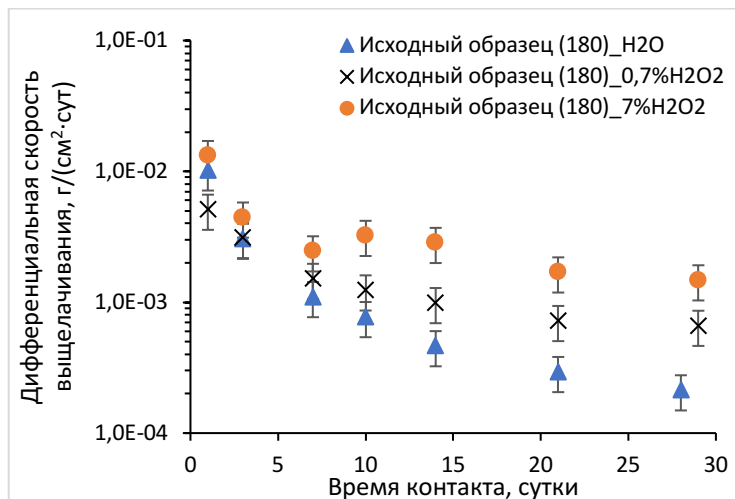
Установлено, что содержание перекиси водорода в контактном растворе практически не влияет на устойчивость компаунда к выщелачиванию калия, однако приводит к существенному росту скорости выщелачивания магния и фосфора (рисунок 6.9). Так, дифференциальная скорость магния и фосфора относительно результатов контакта в бидистиллированной воде увеличивается до 4 раз и на порядок при содержании перекиси водорода в растворах 0,7 и 7 масс.% соответственно. Таким образом, при обосновании радиационной безопасности захоронения отвержденных РАО следует учитывать фактор негативного влияния накопления перекиси водорода в природной воде как продукта ее радиолиза на гидролитическую устойчивость компаунда.



а)



б)



в)

Рисунок 6.9 – Кинетические кривые выщелачивания Mg (а), К (б) и Р (в) из МКФ компаунда в зависимости от содержания перекиси водорода в контактном растворе

6.4 Заключение к Главе 6

В настоящей главе приведены данные исследования состава и свойств различных образцов МКФ компаунда после облучения ускоренными электронами, гамма-облучения и внутреннего облучения альфа-частицами, подтверждающие радиационную устойчивость компаунда в соответствии с действующими требованиями к отвержденным РАО. Основные выводы приведены ниже.

Установлено, что образцы МКФ компаунда с иммобилизованным имитатором САО, облученные на линейном ускорителе электронов с поглощенной дозой 1 МГр, а также компаунда с иммобилизованными имитаторами декантата и шлама из хранилищ ВАО после облучения источником ^{60}Co с поглощенной дозой 2,8 МГр сохраняют высокую прочность на сжатие - не менее 10 МПа.

Показано, что при облучении с поглощенной дозой до 10 МГр не изменяется фазовый состав компаунда с иммобилизованными имитаторами различных РАО, однако при облучении с поглощенной дозой до 100 МГр происходит радиолитический разрыв связанной воды матрицы и образование слабокристаллического безводного фосфата на основе MgKPO_4 , а также возможно частичное разложение этой фазы и образование других кристаллических фосфатных соединений.

Установлено, что радиолитический выход водорода при внутреннем облучении альфа-частицами образца МКФ компаунда, содержащего 1,1 масс.% ^{239}Pu и 0,001 масс.% ^{241}Am , при поглощенной дозе $5,5 \cdot 10^4$ Гр составил 0,35 молекул H_2 / 100 эВ. При этом из уравнения зависимости выхода водорода от поглощенной дозы рассчитано, что при дозе 1 МГр выход водорода может снизиться на порядок величины. Отмечено, что выделение водорода при хранении и захоронении МКФ компаунда с иммобилизованными РАО можно минимизировать путем предварительной дегидратации компаунда.

Показано, что МКФ компаунд с иммобилизованными имитаторами РАО сохраняет высокую устойчивость к выщелачиванию макрокомпонентов и компонентов отходов при облучении до поглощенной дозы 100 МГр, что соответствует действующим требованиям к отвержденным ВАО.

Установлено, что увеличение содержания перекиси водорода в контактной воде как продукта ее радиолиза приводит к снижению гидролитической устойчивости компаунда при контакте с таким водным раствором. Так, при имитации накопления перекиси водорода в природной воде до 0,7 и 7,0 масс.% при размещении отвержденных ВАО показано, что скорость выщелачивания калия не изменяется, однако для магния и фосфора увеличивается примерно до 4 и до 10 раз соответственно.

ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ МКФ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В настоящей главе⁷ рассмотрены основные результаты апробации МКФ матрицы, ее опытных и опытно-промышленных испытаний, выполненных и проводимых в настоящее время на предприятиях атомной отрасли, в том числе при научном сопровождении и участии автора диссертационной работы, а также приведены примеры практического использования для иммобилизации РАО различной природы.

В протоколе заседания рабочего совещания при Дирекции по государственной политике в области РАО, ОЯТ и ВЭ ЯРОО Госкорпорации «Росатом» № 1-2/27-Пр от 27.10.2020 по теме «Опыт изучения и использования МКФ матрицы в условиях предприятий Госкорпорации «Росатом» отметили следующее:

«Фундаментальные и прикладные исследования магний-калий-фосфатной (далее – МКФ) матрицы как материала для кондиционирования РАО (НАО, САО, долгоживущие отходы) в последние годы получили широкое развитие в России и мире (во Франции, США, Китае, Украине и др.) для кондиционирования различных РАО.

1. Накоплен большой опыт исследований, говорящий о перспективности использования МКФ для отверждения РАО различных составов. В том числе имеются проработки для использования МКФ:

⁷ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие основные публикации, выполненные автором лично или в соавторстве:

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

Винокуров С.Е., Куликова С.А., Мясоедов Б.Ф. Кондиционирование РАО с использованием МКФ матрицы // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2021. Вып. 2(108). С.38–50.

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

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

- а. при отверждении РАО от текущей деятельности предприятий (в том числе «проблемные» ЖРО): ВАО (ГЕОХИ, ГХК); САО сложного состава ВАО (ГЕОХИ, ПО «Маяк»); ОИОС для аффинажа Pu (ГХК); РАО с С-14, карбонат кальция (ГЕОХИ, ВНИИХТ, НИИАР, ВНИИНМ, для ПН «Прорыв»); Тритиевые ЖРО (РФЯЦ-ВНИИЭФ); Отработавший электролит (ГЕОХИ, для ПН «Прорыв»); ЖРО после переработки регенерированного урана (СХК, ФЦ ЯРБ, ВНИИХТ); ГШП (ПО «Маяк»); Шлаки после сжигания ОИОС (Радон).
- б. Кондиционирование РАО при ВЭ ЯРОО:
«Исторические» РАО (ГЕОХИ, ПО «Маяк», Хенфорд); Органические РАО (ПО «Маяк»); Илы из бассейнов выдержки (ОДЦ УГР, ИФХЭ РАН); ОИОС из бассейнов (ГХК); Отверждение иловых отложений на месте (ГХК); ТРО завода по производству плутония (Ок Ридж, США); Различные ЖРО, шламы, смолы, зола (Роки Флэтс, Саванна Ривер, США)...».

Ниже кратко приведены сведения и результаты основных работ, которые упоминаются в вышеуказанном протоколе.

7.1 Отверждение среднеактивных отходов

Исследование возможности применения разработанного метода отверждения САО при использовании МКФ матрицы выполнено специалистами ФГУП «ПО «Маяк» на реальном образце отходов – азотнокислом рафинате нептуния и плутония радиохимического производства [205,206]. Раствор САО для иммобилизации в МКФ матрицу имел плотность 1,26 г/см³, содержал соли в общем количестве 748,1 г/л. Проведена подготовка раствора, включающая упаривание раствора, корректировку его химического состава и его нейтрализацию раствором гидроксида натрия до рН~2,0 согласно разработанной методики иммобилизации раствора САО в МКФ матрицу.

В результате получены образцы компаунда с иммобилизованным подготовленным раствором САО с удельной активностью альфа-излучающих нуклидов - $1,6 \cdot 10^8$ Бк/л ($9,3 \cdot 10^7$ Бк/кг), бета-излучающих нуклидов – $9,0 \cdot 10^8$ Бк/л ($5,1 \cdot 10^8$ Бк/кг). Плотность полученных образцов – $1,76 \pm 0,02$ г/см³; прочность на сжатие – $12,4 \pm 1,5$ МПа, что соответствует прочности лабораторных образцов с иммобилизованным имитатором САО (см. раздел 2.2.1).

При исследовании гидролитической устойчивости полученных образцов компаунда с иммобилизованным реальным образцом САО определяли удельную активность в растворах после выщелачивания [206]:

- суммы альфа- и бета-излучающих нуклидов на радиометре типа РИБ-МФ методом прямого измерения скорости счета импульсов внешнего излучения, испускаемого в геометрии 2π с активной части рабочей поверхности открытого плоского источника в соответствии со стандартом ФГУП «ПО «Маяк» [207], и на радиометре типа S5 XLB Tennelec в соответствии с руководством по эксплуатации [208];

- гамма-излучающих нуклидов - при помощи спектрометра энергий гамма-излучения с полупроводниковым детектором типа СЕГ 01 ППД в ходе прямого измерения проб в соответствии с инструкцией ФГУП «ПО «Маяк» [209].

Содержание ионов аммония в растворах после выщелачивания определяли фотометрическим методом по изменению оптической плотности раствора комплекса ионов аммония с реактивом Несслера с использованием градуировочной зависимости согласно методике [210]. Содержание сульфат-ионов определяли турбидиметрическим методом по интенсивности света, рассеянного частицами сульфата бария, образующимися после добавления хлористого бария к анализируемому раствору согласно [211]. Содержание железа определяли фотометрическим методом по изменению окраски комплексного соединения железа(III) с роданидом аммония согласно [212]. Содержание азотной кислоты определяли методом потенциометрического

титрования [213]. Влияние гидролизующихся ионов устраняли предварительным связыванием в комплексы с помощью оксалат- и фторид-ионов.

Результаты определения гидролитической устойчивости образцов МКФ компаундов, полученных при иммобилизации реального образца САО, на 90 сутки контакта с водой приведены в таблице 7.1. Из данных таблицы 7.1 видно, что подтверждается соответствие устойчивости к выщелачиванию исследованного компаунда требованиям НП-019-15 к цементному компаунду (см. таблицу 1.3). При этом показано, что устойчивость компаунда с реальными САО превышает устойчивость ранее рассмотренных образцов МКФ-САО с иммобилизованным имитатором САО. Так, дифференциальная и интегральная скорость выщелачивания ^{137}Cs на 90-е сутки контакта с водой оказалась на 2 порядка ниже - $2,4 \cdot 10^{-6}$ и $7,0 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут) соответственно, что соответствует степени выщелачивания – 0,1%. Также можно отметить более высокую устойчивость компаунда к выщелачиванию ионов аммония, что в конечном итоге привело к сокращению их степени выщелачивания – 4,4% за 90 суток.

Таблица 7.1 – Скорость выщелачивания радионуклидов и ионов аммония из МКФ компаунда с иммобилизованными САО ФГУП «ПО «Маяк»

Компоненты САО	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)	
	дифференциальная	интегральная
^{137}Cs	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma\beta$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
$\Sigma\alpha$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
NH_4^+	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$

Исследование возможности масштабирования разработанного метода отверждения сильнокислых САО до объема компаунда 200 л с

использованием МКФ матрицы на ПО «Маяк» [214] проводили на модельном растворе (таблица 7.2), рН которого также корректировали раствором гидроксида натрия до $2,0 \pm 0,1$. При синтезе компаунда объемом 20 л температуру процесса в течение двух суток контролировали при помощи термодатчика и регистратора «Термодат».

Таблица 7.2 – Состав модельного раствора САО [214]

Содержание компонентов, г/л					Плотность, г/см ³
NaNO ₃	NaSO ₄	NH ₄ NO ₃	Fe(NO ₃) ₃	Минерализация	
216	95	250	39	600	1,26

Отмечено, что смесь потеряла вязкость и схватилась в течение первых 60–70 минут после дозировки MgO. В течение следующего часа компаунд, будучи уже твердым, оставался еще пластичным. Графики температурного профиля приведены на рисунке 7.1. Рост температуры наблюдался при корректировке рН раствором щелочи, при введении MgO и с началом реакции синтеза. После введения MgO температура в течение 30 мин выросла с 13 до 50 °С, а затем рост температуры замедлился. Монотонный рост температуры в центре образца продолжался и достиг максимума 67 °С через 13 часов от начала эксперимента. В течение следующих 2 часов температура держалась на максимальных отметках, а затем начала монотонно снижаться со скоростью около 1 °С/час [214].

Компаунд затвердел через 5 часов после дозировки MgO. Газовыделения в процессе синтеза МКФ компаунда не отмечено. Через месяц после отверждения образец компаунда объемом 20 л (рисунок 7.2) был извлечен из формы для измерения его физических характеристик. Данные о количестве раствора-имитатора САО и использованных связующих реагентов для синтеза МКФ матрицы, а также физические характеристики полученного образца МКФ компаунда приведены в таблице 7.3.

Разработанный метод отверждения САО с использованием МКФ матрицы успешно апробирован в объеме до 200 л (рисунок 7.3). Для отверждения имитатора САО использовали модифицированный контейнер ФГУП «ПО «Маяк» для стеклоподобного фосфатного компаунда.

Таким образом, на основе полученных в работе результатов показано, что отверждение САО сложного химического состава, содержащих актиниды и нитрат аммония, с использованием низкотемпературной МКФ матрицы обеспечивает получение компаунда, характеристики которого соответствуют требованиям НП-019-15.

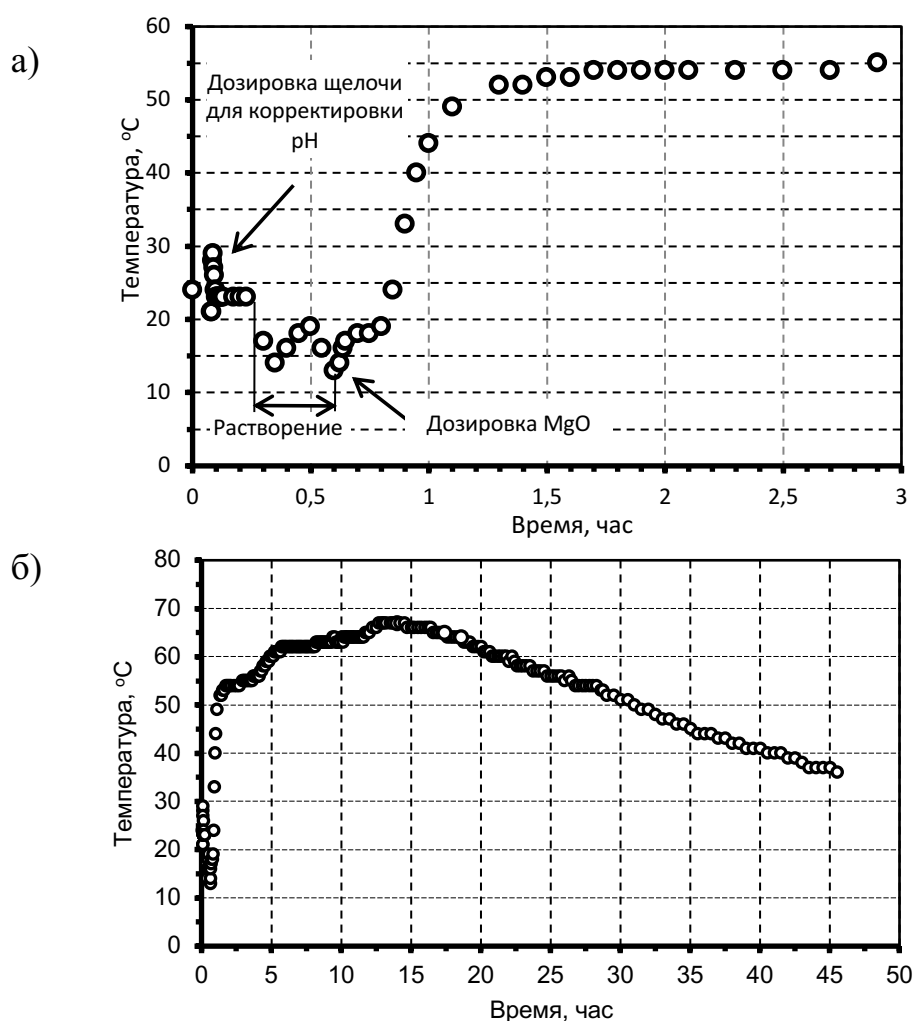


Рисунок 7.1 – Температурный профиль синтеза МКФ компаунда объемом 20 л при иммобилизации модельного раствора САО в первые 3 часа (а) и в течение 46 часов (б) [214]

Таблица 7.3 – Состав и характеристика образца МКФ компаунда объемом 20 л после иммобилизации модельного раствора САО [214]

Объем модельного раствора САО, дм ³	Связующие компоненты, кг			Время схватывания, мин	Физические характеристики образца				
	MgO	KH ₂ PO ₄	H ₃ BO ₃		M, кг	D, см	H, см	V, л	ρ, кг/дм ³
12,5	5,0	15,0	0,35	60	36,1	32	25	20	1,80

M – масса образца; *D* – диаметр образца; *H* – высота образца; *V* – объем образца; *ρ* – плотность образца

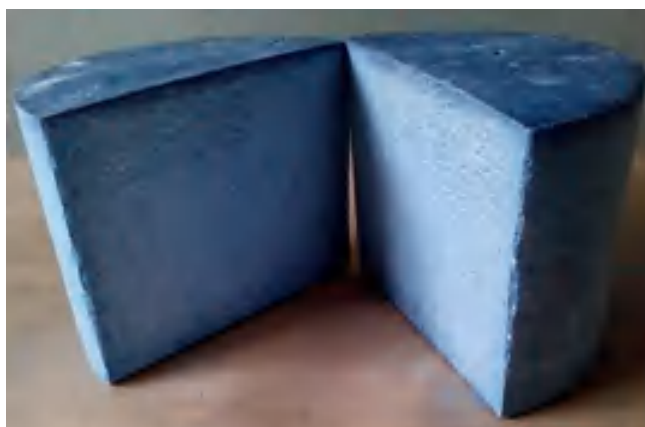


Рисунок 7.2 – Внешний вид образца МКФ компаунда с иммобилизованным модельным раствором САО, объем образца 20 л [214]



Рисунок 7.3 – Масштабирование технологии отверждения САО с использованием МКФ матрицы в объеме до 200 л [214]

При этом также отмечена более высокая в сравнении с цементом плотность получаемого компаунда ($1,8 \text{ г/см}^3$) при оптимальной степени его наполнения солями ЖРО около 21 масс.%, что может позволить до 2 раз снизить объем отвержденных форм отходов в сравнении с цементированием. Это подтверждает несомненную перспективность ее промышленного применения. Сделано заключение, что, учитывая полученные результаты исследований (см. также разделы 2.2.1 и 3.2.3), для решения задачи обращения с наиболее опасными САО на примере азотнокислого рафината нептуния и плутония, содержащим большое количество актинидов и ионов аммония, использование МКФ матрицы представляется безальтернативным [214].

Следует также отметить другие результаты апробации МКФ матрицы на ФГУП «ПО «Маяк». Проведено отверждение низкосолевого среднеактивной пульпы гидроксида железа(III) гидрометаллургического завода с суммарной активностью по альфа-излучателям $\sum\alpha 1,3 \cdot 10^5 \text{ Бк/л}$. Получали образцы гомогенных компаундов объемом до 200 л (рисунок 7.4) с плотностью около $1,7 \text{ г/см}^3$ и прочностью на сжатие не менее 25 МПа.



Рисунок 7.4 – Отверждение имитатора среднеактивной пульпы гидроксида железа(III) (без радионуклидов) в объеме 200 л [176]

В работах [215,216] приведены результаты работ ФГУП «ПО «Маяк» по отверждению с использованием МКФ матрицы в объемах до 200 л модельной и реальной гидратно-шламовой пульпы (ГШП) химико-металлургического производства и α -содержащей пульпы диоксида марганца. Скорость выщелачивания ^{137}Cs в случае отверждения пульпы MnO_2 (100 г/л) составляла $(1-4)\cdot 10^{-4}$ г/(см²·сутки) [215]. Скорость выщелачивания α -излучающих нуклидов из компаунда, полученного при отверждении ГШП, составила на 90 суток $(3-10)\cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки), а прочность на сжатие - 7-9 МПа. Предложены варианты концентрирования ГШП при упаривании в 4-10 раз, и тем самым повышения степени наполнения компаунда такими отходами.

7.2 Иммобилизация высокоактивных отходов радиохимических предприятий

Перспективы применения МКФ матрицы для иммобилизации ВАО обусловлены тем, что не требуется создания дорогостоящих электропечей или специальных плавителей для высокотемпературных технологий кондиционирования ВАО, ликвидация которых после окончания срока эксплуатации представляет особую радиоэкологическую проблему.

Для обоснования эффективности предлагаемой технологии провели отверждение щелочного высокоактивного раствора - имитатора из хранилищ накопленных ВАО ПО «Маяк» с плотностью 1,28 г/см³, содержащего 450 г/л солей. Содержание основных компонентов в имитаторе, г/л: NO_3^- - 99, NO_2^- - 38, Na^+ - 295,5, OH^- - 90,5, Al^{3+} - 8, Cl^- - 6, SO_4^{2-} - 13, CrO_4^{2-} - 7. Активность составляла, Бк/л: ^{137}Cs - $5,8\cdot 10^{10}$, ^{134}Cs - $3,4\cdot 10^7$, ^{90}Sr - $1,6\cdot 10^6$, ^{129}I - $2,3\cdot 10^6$, $\Sigma\alpha$ $2,0\cdot 10^4$. Как и в случае имитатора декантата ВАО (см. разработанную методику в разделе 4.1), раствор нейтрализовали до pH~8, а для повышения связывания Cs вносили реагенты для получения ФЦКН [217].

При исследовании фазового состава полученных компаундов независимо от их объема подтверждено, что их основу составляет целевая

фаза $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также фазы гидратированных нитратов компонентов отходов. При анализе дифрактограмм установлено искажение кристаллической решетки исходного матричного материала $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при отверждении растворов с высоким содержанием натрия, что, очевидно, связано с образованием кристаллической фазы $\text{MgNa}_x\text{K}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, как было показано в главе 3.

Индекс выщелачивания ^{137}Cs и ^{90}Sr из полученного компаунда в стандартном тесте ANS 16.1 [61] составил 13,3 и 11,1 соответственно, что оказалось даже выше, чем в случае предварительной разработки метода (см. раздел 4.1). Так, указанный индекс выщелачивания ^{137}Cs соответствует скорости выщелачивания $6,1 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сутки), что отвечает требованиям к остеклованным ВАО (см. таблица 1.3).

Особую актуальность в настоящее время приобретает задача иммобилизации ВАО Опытного-демонстрационного центра ФГУП «ГХК» для обеспечения долговременной экологической безопасности при хранении/захоронении отходов. В 2016-2017 гг. была проведена работа «Адаптация технологии иммобилизации ВАО в низкотемпературную минералоподобную магний-калий-фосфатную матрицу для кондиционирования ВАО ФГУП «ГХК» [218, 219], договор от 17.10.2016 № 24-16-975/8759/1084 между ФГУП «ГХК» и ГЕОХИ РАН. На имитаторе ВАО испытана технология их иммобилизации в МКФ матрицу в лабораторном масштабе и проведено изучение фазового состава, структуры и физико-химических свойств (плотность, прочность на сжатие, термическая и радиационная устойчивость), а также водостойкости приготовленных образцов МКФ компаунда к выщелачиванию структурообразующих элементов и компонентов ВАО; выполнена оценка мощности экспозиционной дозы от компаунда объемом 0,2 м³ с включенными ВАО; разработаны предложения по корректировке действующей нормативной документации НП-019-15 [10].

При продолжении этих работ (договоры от 11.09.2018г. № 24-18-569/12120/1048 и от 14.11.2019г. № 24-19-997/13914/1195 между ФГУП «ГХК» и ГЕОХИ РАН) проведены аналитические и экспериментальные исследования в обоснование разработки технологии отверждения ВАО с использованием МКФ матрицы, в том числе разработана методика апробации метода отверждения ВАО ФГУП «ГХК» в МКФ матрицу в условиях горячей камеры.

В развитие вышеуказанных работ в настоящее время ГЕОХИ РАН разрабатывает технологию отверждения ВАО ФГУП «ГХК» в рамках проекта «Разработка технологии отверждения ВАО с использованием низкотемпературной минералоподобной матрицы» (головной исполнитель - ФГУП «ГХК») Единого отраслевого тематического плана Госкорпорации «Росатом» (код проекта ЕОТП-ТЦПМ-00). Решаемая проблема в проекте - отсутствие эффективной низкотемпературной технологии отверждения ВАО, характеризующейся оптимальным соотношением цена/качество в сравнении с высокотемпературной технологией остекловывания ВАО в «холодном» тигле с учетом известных рисков технологии остекловывания.

В рамках указанного проекта к середине 2024 года должна быть оптимизирована технология отверждения ВАО и проведена ее апробация для реальных ВАО в лабораторном масштабе; разработана конструкторская документация на опытную установку отверждения отходов, включая разработку унифицированного контейнера под размещение ВАО объемом до 100 л; создана опытная установка отверждения отходов и проведены испытания технологии на имитаторах ВАО, в том числе содержащих радионуклиды; разработан проект технического задания на изготовление опытно-промышленной установки отверждения ВАО с использованием МКФ матрицы.

7.3 Отверждение радиоактивных отходов, содержащих летучие радионуклиды, обработавших ионообменных смол и донных иловых отложений

Отверждение отходов ^{14}C . Использование низкотемпературной МКФ матрицы для решения проблемы кондиционирования РАО, содержащих летучие радионуклиды, представляется крайне перспективным. Так, например, в патенте [220] предложен способ отверждения водных тритийсодержащих растворов. Установлено, что через 7,5 лет хранения полученного компаунда в герметичном контейнере водород в объеме контейнера не был обнаружен.

Высокую актуальность имеет задача кондиционирования РАО с радиоуглеродом (см. раздел 2.2.2), учитывая реализуемое направление «Прорыв» Госкорпорации «Росатом», включающее переработку СНУП ОЯТ реакторной установки БРЕСТ-ОД-300. С учетом особенностей отверждения пульпы с ^{14}C в МКФ матрицу разработаны следующие рекомендации и исходные данные к опытно-промышленной установке отверждения таких отходов [221]:

- МКФ матрица формируется при массовом соотношении компонентов $\text{MgO} : \text{H}_2\text{O}$ (в пульпе карбоната кальция с ^{14}C) : $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 1 : 2 : 3$. Для снижения скорости реакции вносить в смесь связующих компонентов замедлитель, например, борную кислоту (H_3BO_3) или тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) из расчета содержания замедлителя в компаунде 1,2-1,5 масс. %.

- На отверждение подавать водную пульпу с рН 7-10, содержащую карбонат кальция в соотношении 298 г/1 кг воды в пульпе карбоната кальция.

- Для отверждения отходов следует применять MgO , предварительно прокаленный при 1300°C в течение не менее 3 часов, с размером частиц не более 50 мкм. В качестве фосфатного связующего использовать реактив калий фосфорнокислый 1-замещенный, KH_2PO_4 (ГОСТ

4198-75) с содержанием $\text{KН}_2\text{PО}_4$ – не менее 98% (при необходимости предварительно размолотый до размера частиц не более 0,25 мм).

– Установка иммобилизации высокоактивной пульпы карбоната кальция с ^{14}C в МКФ матрицу должна быть размещена в горячей камере, включать узел приемки и подготовки исходных связующих компонентов MgO и $\text{KН}_2\text{PО}_4$ и замедлителя скорости реакции, а также должно быть предусмотрено временное хранилище для контейнеров с компаундами. В помещении приемки и подготовки исходных вяжущих материалов, которое находится в чистой части, готовятся контейнеры с сухими компонентами связующих с размещенной в нем мешалкой, которые затем передаются в горячую камеру. Помещение приемки и подготовки исходных вяжущих материалов должно быть оснащено оборудованием для измельчения и гомогенизации компонентов. Часть помещения должна быть выделена для хранения контейнеров для последующего использования при отверждении пульпы карбоната кальция с ^{14}C .

– Горячая камера для отверждения высокоактивной пульпы карбоната кальция с ^{14}C должна иметь следующие узлы: устройство подачи контейнера с подготовленными порошками связующих компонентов и размещенной в нем мешалкой из относительно чистой зоны в камеру; устройство подачи пульпы карбоната кальция в контейнер; устройство для перемешивания пульпы с вяжущими материалами; платформа для вибрационного уплотнения компаунда с иммобилизованными отходами; пирометр или термопару для контроля температуры затвердевающей массы; устройство передачи контейнера с размещенным компаундом из горячей камеры во временное хранилище для набора прочности полученных компаундов; отходящая газовая фаза, которая может содержать углекислый газ с ^{14}C , должна быть также направлена в абсорбционную колонну, которая орошается водным раствором гидроксида натрия.

– Производительность опытной установки должна составить около 116 кг пульпы за одну операцию с учетом объема получающегося компаунда 175 л. Продолжительность одной операции около 3 часов.

– Контейнер для компаунда должен быть снабжен перемешивающим устройством, штуцерами для дозирования ЖРО и сухой смеси связующих, захватом для транспортировки. Объем контейнера около 200 л, обеспечивающий вмещение компаунда объемом около 175 л. Контейнер должен быть оборудован встроенной «потерянной» мешалкой.

– После остановки перемешивания твердеющей смеси рекомендовано предусмотреть внешнюю вибрацию (встряхивание) контейнера для равномерного заполнения объема контейнера и уплотнение компаунда.

В соответствии с существующими нормами [6] окончательная форма отвержденных РАО, содержащих ^{14}C , относится к долгоживущим РАО 2 класса (см. Глава 1, таблица 1.2). При этом масса карбоната кальция при расчете на производительность 10 т ОЯТ/год составит 900 кг/год [222]. В технической справке [222] указано, что для приемлемого снижения объема образующихся РАО массовое содержание ^{14}C в компаунде на основе МКФ матрицы должно составлять $4,2 \cdot 10^{10}$ Бк/кг. Таким образом, при активности 1 кг карбоната кальция, образующегося при очистке газовых потоков от ^{14}C , около $4,7 \cdot 10^{11}$ Бк загрузка компаунда по сухому карбонату кальция должна составлять около 89 г/кг компаунда (или 8,9 масс.%). Общая масса отвержденных РАО с ^{14}C будет составлять около 10,1 т, что при плотности компаунда $1,7 \text{ кг/дм}^3$ составит около $5,9 \text{ м}^3$.

Размещение металлических контейнеров объемом 200 л с компаундом с иммобилизованными отходами возможно в контейнере типа НЗК-1,5П (по 4 штуки в контейнер), промежутки между ними заполняются буферным материалом на основе бентонитовой глины. Всего будет получено 32 металлических контейнера (бидона) общим объемом 200 л в 8 контейнерах типа НЗК-1,5П.

Полученные результаты исследований позволили оценить время хранения МКФ компаунда, содержащего отходы с ^{14}C , на примере исследованного образца с загрузкой 20 масс.% CaCO_3 (см. раздел 6.2) [111]. По данным расчетов при переработке ОЯТ на операции волоксидации СНУП ОЯТ образуется 1,28 кг ^{14}C в год с общей активностью $6,9 \cdot 10^{14}$ Бк. После улавливания ^{14}C и отверждения образуется около 682 кг CaCO_3 из абсорбционной колонны и, соответственно, МКФ компаунд массой 3410 кг с содержанием 20 масс.% CaCO_3 . Удельная активность компаунда составит $2,02 \cdot 10^{11}$ Бк/кг. Показано, что при дозе 10^8 Гр структура матрицы может быть подвергнута деструкции за счет радиолиза связанной воды. При этом облучение до дозы 10^8 Гр компаунда не приводит к изменению гидролитической устойчивости компаунда. Период полураспада ^{14}C составляет 5730 лет, а энергия одного β^- -распада ^{14}C – 156,47 кэВ, то компаунд с содержанием 20 масс.% CaCO_3 накопит дозу 10^8 Гр приблизительно за 2,3 тысячи лет. Следует подчеркнуть, что это может быть справедливо только лишь при условии того, что вся энергия, выделившаяся при β^- -распаде ^{14}C будет поглощена матрицей.

При этом нужно учитывать, что в практике наполнение компаунда по отходам будет ниже. Так, максимальное согласно действующим нормативным ограничениям рассчитанное наполнение компаунда по сухому карбонату кальция 8,9 масс.% (см. раздел 2.2.2) позволяет рассчитывать на стабильность структуры матрицы по крайней мере в течение 5,2 тысячи лет. При этом особо отмечается, что гидролитическая устойчивость сохранится на необходимом высоком уровне, обеспечивающем минимизацию выхода радионуклидов в окружающую среду [109,111].

Разработанные исходные данные и рекомендации учтены в работе [223] при расчете объемов среднеактивных РАО, отвержденных в цементную или МКФ матрицу. Представлены алгоритмы оценки класса получаемых РАО для использования при выборе и оптимизации технологии кондиционирования РАО. Проведены тестовые расчеты объемов

отвержденных среднеактивных РАО, получаемых при переработке ОЯТ ВВЭР-1000 (технология ОДЦ) и ОЯТ БРЕСТ-ОД-300 (технология ОДЭК). Показано существенное сокращение объема отвержденных РАО – в различных вариантах до 45% (таблица 7.4) - в случае применения МКФ матрицы в сравнении с цементом.

Таблица 7.4 – Результаты расчета массы отвержденных САО [223]

Вариант отверждения	Масса отвержденных РАО, кг/т ОЯТ	
	ВВЭР-1000 (технология ОДЦ)	БРЕСТ-ОД-300 (технология ОДЭК)
МКФ матрица	1125	715
Цемент (стандартный портландцемент)	1134	910
МКФ матрица с дегидратацией	985	645
Цемент с пониженным водоцементным соотношением	1820	973

Способ кондиционирования ОИОС. МАГАТЭ определяет ОИОС как «проблемный вид РАО» – отходы, для которых отсутствуют эффективные методы переработки, поэтому разработка эффективной технологии их омоноличивания является актуальной задачей атомной энергетики. ФГУП «ГХК» при научном сопровождении ГЕОХИ РАН в рамках вышеуказанного проекта ЕОТП-ТЦПМ-00 (см. раздел 7.2) проводит разработку технологии кондиционирования ОИОС [224], которые использовались при переработке жидких нетехнологических отходов и находятся в емкостях - хранилищах ЖРО. Для ионообменной очистки на ФГУП «ГХК» использовали катионит марки КУ-2-8 и анионит марки АВ-17-8. Отработавшие иониты собираются на хранение в резервуары, после завершения эксплуатации которых

требуется перевести накопленные в них отходы в форму, соответствующую требованиям [10].

Известно, что в настоящее время не существует рекомендованного к применению метода переработки ОИОС, содержащих радионуклиды. Для их кондиционирования используют различные технологические приемы (в том числе цементирование, битумирование, сжигание), которые наряду с некоторыми достоинствами имеет ряд серьезных недостатков (см. раздел 3.4). Одним из направлений, разрабатываемом на ФГУП «ГХК», является предварительное растворение ОИОС и последующая иммобилизация раствора в состав МКФ компаунда [225]. Так, растворение ионитов проводят в смеси концентрированных кислот H_3PO_4 и HNO_3 при нагревании и добавлении окислителя $Na_2Cr_2O_7$. Перед омоноличиванием полученного раствора его требуется нейтрализовать, что приводит к повышению содержания. При этом степень включения ОИОС при этих условиях составила менее 2 масс. %.

В проекте проведен комплекс лабораторных исследований, позволяющий увеличить объем включаемых в МКФ матрицу отходов, которые получены при растворении ОИОС [224], в том числе определены условия для полного растворения ОИОС и установлены физико-химические и технологические свойства полученных компаундов и подобрана его оптимальная рецептура. Сделано заключение о перспективности использования МКФ матрицы для иммобилизации ОИОС.

Кондиционирование донных иловых отложений. В процессе вывода из эксплуатации объектов реакторного производства одной из задач, требующей первоочередного решения, является утилизация донных отложений из бассейнов выдержки и перегрузки твэлов [226]. Практически все радионуклиды, попавшие в воду бассейнов, из-за высокой сорбционной способности ила концентрируются в донных отложениях, а общее количество донных отложений достаточно велико.

Для кондиционирования радиоактивных донных отложений предложена МКФ матрица [227] с модификатором – фосфопаг ПГМГ для повышения прочности и абиотических свойств. Показаны более низкие, чем для цемента, низкие скорости выщелачивания радионуклидов из компаунда после месяца выдержки в воде. В течение 1 года выдержки компаунда не обнаружили его разрушения и растворения.

В работе [228] также отмечено, что применение МКФ матрицы без биоцидных добавок в случае отверждения подобных типов отходов может приводить к интенсификации микробных процессов. Показано, что максимальный эффект снижения микробной активности наблюдается при добавлении 0,5 масс. % аурипигмента и тетрафенилфосфония хлорида. Важно добавить, что добавление аурипигмента приводит еще и к двукратному повышению прочности образцов матрицы

Была разработана установка для кондиционирования донных отложений [229]. Результатом практического использования МКФ матрицы явилось кондиционирование около 300 м³ донных иловых отложений (рисунок 7.5) [230].



Рисунок 7.5 – Отбор проб образцов МКФ компаунда с включениями и без включений ила [230]

7.4 Заключение к Главе 7

На основании представленных в настоящей главе сведений можно заключить, что результаты выполненных исследований в рамках настоящей диссертационной работы широко используются предприятиями атомной отрасли, в том числе при научном сопровождении ГЕОХИ РАН, для создания технологической базы кондиционирования РАО, в том числе средне- и высокоактивных отходов после переработки оксидного и нитридного ОЯТ, в том числе содержащих ^{14}C , а также отходов при выводе их выводе из эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов, в том числе накопленных отходов, ОИОС и донных иловых отложений промышленных бассейнов. В настоящее время в российских организациях накоплен уникальный, не имеющий аналогов в мире опыт использования МКФ матрицы для отверждения ЖРО различного химического состава и уровня активности.

ВЫВОДЫ

1. Проведены теоретические и экспериментальные исследования низкотемпературной МКФ матрицы - аналога природного минерала К-струвит - для решения проблем отверждения РАО. Установлены оптимальные условия получения МКФ матрицы и компаундов на ее основе с отвержденными имитаторами РАО, в том числе: оптимальные характеристики оксида магния - размер частиц не более 50 мкм и предварительная термообработка; соотношение связующих компонентов и воды в отверждаемых жидких РАО $MgO : H_2O : K_2HPO_4 = 1 : 2 : 3$; введение замедлителя реакции синтеза матрицы (1-2 масс.% борной кислоты) и минеральных наполнителей (23–29 или 17–23 масс.% волластонита или цеолита соответственно); наполнение компаунда по отверждаемым отходам - до 21 масс.% нитратов, хлоридов и катионита и до 50 масс.% карбоната кальция.

2. Детально исследованы фазовый состав, структура и физико-химические свойства МКФ матрицы и образующихся компаундов для иммобилизации РАО. При отверждении имитаторов и реальных образцов РАО различного химического и радионуклидного состава и уровня активности подтверждено формирование целевой устойчивой минералоподобной фазы матрицы $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$. Показано, что при отверждении растворов – имитаторов РАО компоненты отходов, в том числе на примере весовых количеств цезия, стронция, РЗЭ, урана, натрия, аммония, находятся в компаунде в форме равномерно распределенных, устойчивых фосфатных соединений со струвитоподобной структурой в системе $(Mg, K, Cs, Sr, PZЭ \dots)PO_4 \cdot xH_2O$, ортофосфатов элементов, а также фаз со структурой рабдофана и метаанколеита.

3. Установлены показатели механической прочности компаундов - прочность на сжатие не менее 10 МПа, модуль Юнга и микротвердость около 3 и 26 ГПа соответственно; характеристики устойчивости к 30 термическим циклам в интервале $(-40 \dots +40) ^\circ C$ и термической стойкости (в том числе

коэффициенты термического расширения и теплопроводности $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ и около $0,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ соответственно) компаундов с учетом различных условий временного или окончательного размещения отвержденных отходов.

4. Установлена высокая гидролитическая устойчивость МКФ матрицы и образующихся компаундов для иммобилизации РАО различной природы, в том числе на примере имитаторов водных растворов нитратов, сульфатов и хлоридов, а также суспензий карбоната кальция и отработавших ионообменных смол, в соответствии с российским (ГОСТ Р 52126-2003) и международными (PCT, ANS 16.1, TCLP) стандартными тестами при (23 ± 2) и $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$. Определены скорости и степени выщелачивания макрокомпонентов компаунда (Mg, K, P), радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{99}Tc , ^{131}I и других компонентов отходов; оценены механизмы выщелачивания компонентов компаундов. Так, скорость выщелачивания ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{239}Pu из компаунда для иммобилизации ВАО в тесте ГОСТ Р 52126-2003 составила $4,6 \cdot 10^{-7}$, $9,6 \cdot 10^{-7}$ и $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сутки)}$ соответственно, что соответствует нормативным требованиям.

5. Показана радиационная устойчивость компаунда для иммобилизации РАО после облучения ускоренными электронами, гамма-облучения и альфа-частицами с поглощенными дозами до 10^8 Гр , имитирующими условия длительного хранения отвержденных РАО, посредством подтверждения сохранения однородности, механической прочности и гидролитической устойчивости компаунда.

6. Разработаны рекомендации для практической реализации технологии отверждения РАО с использованием МКФ матрицы и приведены сведения в обоснование эффективности использования МКФ матрицы для решения существующих проблем обращения с РАО предприятий атомной отрасли. Показано, что решения, полученные при выполнении исследований в рамках настоящей диссертационной работы, широко используются предприятиями атомной отрасли для оптимизации технологической базы кондиционирования РАО различного химического состава и уровня

активности, в том числе САО и ВАО после переработки оксидного и нитридного ОЯТ, а также отходов при выводе из эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. URL: <https://www.rosatom.ru/journalist/news/rosenergoatom-dolya-atomnoy-energetiki-v-energobalanse-rossii-prevysila-20/>
2. Graeser S., Postl W., Bojar H.-P. et al. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – new mineral // Eur. J. Mineralogy. – 2008. – 20. – P. 629-633.
3. 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>
4. 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>
5. Куликова, С.А. Иммобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14 / С.А. Куликова. – Москва, 2021. – 113 с.
6. Постановление Правительства РФ от 19.10.2012 N 1069 (ред. от 04.02.2015) "О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов". - URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_136991/c55d61e37c9b1cf368454618706b96b60aaa7615/#dst100356
7. 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

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

9. Myasoedov, B.F. Nuclear fuel cycle and its impact on the environment / B.F. Myasoedov, S.N. Kalmykov, Y.M. Kulyako, S.E. Vinokurov // *Geochemistry International*. - 2016. - V.54. - N13. - P.1156–1167.

10. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15) (утвержден приказом Ростехнадзора №242 от 27.06.2015 с изменениями от 13.09.2021 приказ Ростехнадзора №299).

11. 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.

12. 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.

13. С.А. Дмитриев, С.В. Стефановский. Обращение с радиоактивными отходами. М.: Изд. Центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. - 125 с.

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

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

16. Отчет по экологической безопасности ФГУП "ПО "Маяк" за 2020 год / Госкорпорация "Росатом"; ФГУП "ПО "Маяк". – Озерск: РИЦ ВРБ; Типография ФГУП "ПО "Маяк", 2021 – 64 с. URL: https://www.po-mayak.ru/local/ОТЧЕТ_2020.pdf

-
17. Investigation of Borosilicate Glasses with Simulated HLW Components and Determination of Their Chemical Durability / Shaydullin S.M., Belanova E.A., Kozlov P.V. [et al.] // *Chimica Techno Acta*. – 2021. – Vol.8(1). – № 20218105.
18. W. Lutze. *Silicate Glasses // Radioactive Waste Forms for the Future*. W. Lutze and R.C. Ewing (eds.). Amsterdam: North Holland, 1988. P. 1-159.
19. Donald, W. The Immobilization of High Level Radioactive Wastes Using Ceramics and Glasses / W. Donald, B.L. Metcalfe, R.N.J. Taylor // *J. Mater. Sci.* - 1997. - V.32. - P. 5851–5887.
20. Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. *Стекла для радиоактивных отходов*. М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
21. Stefanovsky, S.V. Nuclear Waste Forms / S.V. Stefanovsky, S.V. Yudintsev, R. Giere, G.R. Lumpkin // *Energy, Waste and the Environment: A Geological Perspective*. Geological Society, Special Publication. London. - 2004. - V.236. - P. 37-63.
22. Ojovan M.I., Lee W.E. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*. Amsterdam: Elsevier, 2005. - 310 p.
23. Caurant D., Loiseau P., Majérus O., Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A. *Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes*. New York: Nova Sci. 2009.
24. Donald, I. *Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes*. Wiley, 2010.
25. *Waste Forms Technology and Performance: Final Report*. Washington, D.C. The National Academies Press, 2011. - 340 p.
26. Stefanovsky, S.V. Chemical-technological and mineralogical-geochemical aspects of the radioactive waste management / S.V. Stefanovsky, S.V. Yudintsev, S.E. Vinokurov, B.F. Myasoedov // *Geochemistry International*. - 2016. - V. 54. - N13. - P.1136-1155.
27. Vinokurov, S.E. Immobilization of actinides in pyrochlore-type matrices produced by self-propagating high-temperature synthesis / S.E. Vinokurov, Y.M.

Kulyako, S.A. Perevalov, B.F. Myasoedov // *Comptes Rendus Chimie*. – 2007. – 10(10-11). – P.1128-1130.

28. Исследование матриц для иммобилизации фракционированных ВАО, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С.В. Юдинцев, Б.С. Никонов, Э.Е. Коновалов [и др.] // *Физика и химия обработки материалов*. – 2007. – №2. – С.86-94.

29. Керметные матрицы для изоляции отходов с долгоживущими радионуклидами, изготовленные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом / Н.П. Лаверов, С.В. Юдинцев, Э.Е. Коновалов [и др.] // *Радиохимия*. – 2012. - 54(5). – С.472-475.

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

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

32. Spark Plasma Sintering of fine-grained SrWO₄ and NaNd(WO₄)₂ tungstates ceramics with the scheelite structure for nuclear waste immobilization / E.A. Potanina, A.I. Orlova, D.A. Mikhailov [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – Vol. 774. – 2019. – P. 182-190.

33. Фосфаты празеодима и неодима Ca₉Ln(PO₄)₇ со структурой минерала витлокита. Получение керамики с высокой относительной плотностью / Орлова А.И., Маланина Н.В., Чувильдеев В.Н. [и др.] // *Радиохимия*. – 2014. – Т. 56. № 4. – С.322–325.

34. Lanthanide (Nd, Gd) compounds with garnet and monazite structures. Powders synthesis by “wet” chemistry to sintering ceramics by Spark Plasma Sintering / E. Potanina, L.Golovkina, A. Orlova [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – Vol. 473. – P.93-98.

-
35. Roy, D. New strong cement materials: chemically bonded ceramics // Science, New Series. – 1987. – Vol. 235. N. 4789. – P.651-658.
36. Шарыгин, Л.М. Фосфатные цементы в атомной энергетике. – Екатеринбург: УрО РАН, 2015. – 110 с.
37. Wagh, A.S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics. Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. Elsevier, 2004.
38. Винокуров, С.Е. Магний-калий-фосфатная матрица для отверждения радиоактивных отходов: от научных исследований до практического использования // Успехи в химии и химической технологии. - 2019. - Т.33. - №1 (211). - С.22–24.
39. Винокуров, С.Е. Иммобилизация радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатных матрицах / С.Е. Винокуров, Ю.М. Куляко, Б.Ф. Мясоедов // Российский химический журнал. - 2010. - Т.54. - №3. - С.81–88.
40. Куликова, С.А. Низкотемпературная магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации радиоактивных отходов / С.А. Куликова, С.Е. Винокуров // Успехи в химии и химической технологии. - 2016. - Т.30. - №6 (175). - С.109–110.
41. Haque, M. A. Research progresses on magnesium phosphate cement: A review / M. A. Haque, Bing Chen // Construction and Building Materials. - 2019. - Vol. 211. - P. 885–898.
42. Popovics, S. Rapid hardening cements for repair of concrete / S. Popovics, N. Rajendran, M. Penko // ACI Mater. J. – 1987. – V.84. – P.64-73.
43. 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.
44. [Электронный ресурс] <http://www.grancrete.net/products/>
45. [Электронный ресурс] <https://eoncoat.com/eoncoat-corrosion-protection-coating/>

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

47. 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.

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

49. Способ синтеза минералоподобных матриц для изоляции радиоактивных веществ / Сачков В.И., Буйновский А.С., Молоков П.Б. [и др.] // Патент РФ № 2633817. Бюл. №29, 2017.

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

51. Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics / A.S. Wagh, R. Strain, S.Y. Jeong [et al.] // J. of Nuclear Materials. – 1999. –Vol. 265(3). – P. 295-307.

52. 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.

53. Vance E. R. Ceramic Waste Forms // Comprehensive Nuclear Materials. - 2012. - Vol. 5. - P. 485-503.

54. 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.

55. ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии (с Изменениями N 1, 2). – М.: Издательство стандартов, 1983. – 11 с.

56. ФР.128.2009.05738. МВИ-18-02. Методика выполнения измерений. Цементные компаунды на основе РАО. Определение предела прочности на разрывной машине ИР-5047-50С, Свидетельство аттестации №305 от декабря 2008 г. / Аналитическая лаборатория ГУП Мос НПО «Радон», разработ. Горбунова О.А., Федорова О.В., инв. № 542. ГУП МосНПО «Радон», 2002.

57. Лермит, Р. Проблемы технологии бетона / Пер. с фр., под ред. и с предисл. А.Е. Десова. – изд. 3-е. – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 296 с.

58. МПИ-04-07. Методика проведения испытаний. Определение морозостойкости цементных компаундов, содержащих РАО, в климатической камере МК-53 / Аналитическая лаборатория ГУП МосНПО «Радон», разработ. Горбунова О.А., Германов А.В., инв. №739. – ГУП МосНПО «Радон», 2007.

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

60. 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).

61. Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure. ANSI/ANS-16.1-1986.

62. Environmental Protection Agency Method 1311. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). Rev. 0, 1992.

63. 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

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

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

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

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

68. Elliott, M.N. Fixation of radioactive waste in glass. Part II. The experimental evaluation of phosphate and borosilicate glasses / M.N. Elliott, J.R. Grover, W.H. Hardwick // Treatment and Storage of High Level Radioactive Wastes, Vienna: IAEA, 1963. - P. 381-396.

69. Духович, Ф.С. О радиационной устойчивости стекловидных радиоактивных препаратов / Ф.С Духович, В.В. Куличенко // Атомная энергия. - 1965. - Т.4. - С.361-367.

70. Grover, J.R. Long term examination of glasses for the FINGAL process / J.R. Grover, M.N. Elliott, A.D. Jones // Symposium on Solidification and Long-Term Storage of Highly Radioactive Wastes, Richland, WA, 1966. P. 585-605.

71. Grover, J.R. Glasses suitable for the long-term storage of fission products / J.R. Grover, B.E. Chidley // J. Nucl. Energy. - 1962. - V.16. - P.405-421.

72. Стефановский, С.В. Титанаты, цирконаты, алюминаты и ферриты как матрицы для иммобилизации актинидов / С.В. Стефановский, С.В. Юдинцев // Успехи химии. - 2016. - Т.85. - №9. - С.962-994.

73. Weber, W.J.; Turcotte, R.P. Materials characterization center second workshop on irradiation effects in nuclear waste forms: summary report. Report No. PNL-4121. Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA. 1982.

74. Bonniaud, R.A. The behavior of actinides in α -doped glasses as regards to the long term disposal of high level radioactive materials / R.A. Bonniaud, N.R. Jacquet-Francillon, C.G. Sombret // Sci. Basis for Nucl. Waste Manag. - 1980. - V.2. - P.117-124.

75. K. Scheffler, U. Riege. Investigations on the long-term radiation stability of borosilicate glasses against alpha-emitters. Report No. KFK-2422, 1977.

76. Влияние термообработки и облучения на свойства боросиликатного стекла / Е.С. Прокин, В.С. Купцов, Т.Н. Ананина [и др.] // Радиохимия. - 1983. - Т.25. - С. 530-536.

77. Weber, W.J. Self-radiation damage in $Gd_2Ti_2O_7$ / W.J. Weber, J.W. Wald, H. Matzke // Mater. Lett. -1985. - V.3. - P.173-180.

78. Magnesium potassium phosphate cement prepared by the byproduct of magnesium oxide after producing Li_2CO_3 from saltlakes / Y. Tan, H. Yu, Y. Li [et al.] // Ceram. Int. – 2014. – Vol.40. - P.13543–13551.

79. Viani, A. Evolution of microstructure and performance in magnesium potassium phosphate ceramics: Role of sintering temperature of MgO powder / A. Viani, K. Sotiriadis, P. Šašek, M.-S. Appavou // Ceramics International. – 2016. – Vol.42. - P.16310–16316.

80. Characterization of magnesium phosphate cement fabricated using pre-reacted magnesium oxide / Ai-J. Wang, N. Song, X-J. Fan [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. - 2017. - Vol. 696. - P.560-565.

81. Effects of Calcination Temperature of Boron-Containing Magnesium Oxide Raw Materials on Properties of Magnesium Phosphate Cement as a Biomaterial / J. Dong, Y.U. Hongfa, X. Xiao [et al.] // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2016. - Vol.31 - P.671-676.

82. Vinokurov, S.E. Effect of Characteristics of Magnesium Oxide Powder on Composition and Strength of Magnesium Potassium Phosphate Compound for Solidifying Radioactive Waste / S.E. Vinokurov, S.A. Kulikova, V.V. Krupskaya, E.A. Tyupina // Russ. J. Appl. Chem. - 2019. - Vol.92. - P. 490–497.

83. Полянин А. Д., Манжиров А. В. Справочник по интегральным уравнениям. М.: Физматлит, 2003. 608 с.

84. Кононенко, О.А. Включение высокосолевых жидких отходов АЭС в керамику на основе фосфата магния / О.А. Кононенко, В.М. Гелис, В.В. Милютин // Вопросы радиационной безопасности. – 2008. – №2. – С. 5–10.

85. Wen, J. 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.

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

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

88. Investigation of magnesium phosphate cement hydration in diluted suspension and its retardation by boric acid / H. Lahalle, C.C.D. Coumes, A. Mesbah [et al.] // Cement and Concrete Research. - 2016. - Vol. 87. - P. 77–86.

89. Li, Y. Effects of fly ash, retarder and calcination of magnesia on properties of magnesia–phosphate cement / Y. Li, J. Sun, J. Li, T. Shi // *Advances in cement research*. – 2015.- Vol. 27. – P. 373-380.

90. Hall, D.A. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar / D.A. Hall, R. Stefan, B. El-Jazairi // *Cement and Concrete Research*. - 2001. - Vol.31. - N3. - P.455-465.

91. Fan, S. Experimental study of phosphate salts influencing properties of magnesium phosphate cement / S. Fan, B. Chen // *Construction and Building Materials*. - 2014. - Vol. 65. - P.480–486.

92. Hydration process and microstructure of magnesium potassium phosphate cement with nitrate solution / Y. Tao, L. Zhenyu, W. Yuanyuan [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2020. – Vol. 703. – P.1-12.

93. Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement / Z. Ding, B. Dong, F. Xing [et al.] // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38. – P. 6281-6288.

94. Le Rouzic, M. On the influence of Mg/P ratio on the properties and durability of magnesium potassium phosphate cement pastes / M. Le Rouzic, T. Chaussadent, L. Stefan, M. Saillio // *Cement and Concrete Research*. - 2017. - Vol. 96. - P. 27–41.

95. Zhang, T. Hydration behavior of magnesium potassium phosphate cement and stability analysis of its hydration products through thermodynamic modeling / T. Zhang, H. Chen, X. Li, Z. Zhu // *Cement and Concrete Research*. - 2017. - Vol. 98. - P. 101-110.

96. Le Rouzic, M. Mechanisms of k-struvite formation in magnesium phosphate cements / M. Le Rouzic, T. Chaussadent, G. Platret, L. Stefan // *Cement and Concrete Research*. - 2017. - Vol. 91. - P. 117–122.

97. Sasaki, K. Effect of calcination temperature for magnesite on interaction of MgO-rich phases with boric acid / K. Sasaki, S. Moriyama // *Ceramics International*. – 2014. – Vol.40. - P.1651–1660.

98. Yu, J. Preparation and properties of a magnesium phosphate cement with dolomite / J. Yu, J. Qian, F. Wang [et al.] // Cement and Concrete Research. – 2020. – Vol. 138. - 106235.

99. Preparation of crystalline Mg(OH)₂ nanopowder from serpentinite mineral / V. Sirota, V. Selemenev, M. Kovaleva [et al.] // International Journal of Mining Science and Technology. – 2018. – Vol.28. P.499–503.

100. Preparation of magnesium hydroxide from serpentinite by sulfuric acid leaching for CO₂ mineral carbonation / Q. Zhao, Ch. Liu, M. Jiang [et al.] // Minerals Engineering. – 2015. – Vol.79. - P.116–124.

101. Teir, S. Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂ / S. Teir, R.Kuusik, C. Fogelholm, R. Zevenhoven // Int. J. Miner. Process. – 2007. – Vol.85. - P.1–15.

102. The Use of MgO Obtained from Serpentinite in the Synthesis of a Magnesium Potassium Phosphate Matrix for Radioactive Waste Immobilization / S.A. Kulikova, S.E. Vinokurov, R.K. Khamizov [et al.] // Appl. Sci. - 2021. - V.11. - N 1. - 220.

103. Способ иммобилизации жидких высокосолевых радиоактивных отходов / С.Е. Винокуров, С.А. Куликова, Ю.М. Куляко [и др.] // Патент РФ №2645737. 2018. Бюл. №7. – 16 с.

104. Vinokurov, S.E. Magnesium potassium phosphate matrix for the immobilization of radioactive waste generated during the reprocessing of mixed uranium plutonium nitride spent nuclear fuel / S.E. Vinokurov, S.A. Kulikova // RAD Conference Proceedings. - 2020. - V.4. - P.11–17.

105. Винокуров, С.Е. Химическая и механическая устойчивость низкотемпературных магний-калий-фосфатных компаундов для кондиционирования среднеактивных отходов / С.Е. Винокуров, С.А. Куликова, И.Н. Громяк // Успехи в химии и химической технологии. - 2016. - Т. 30. - № 6 (175). - С.106–108.

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

107. РН-процесс – технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300 / А.Ю. Шадрин, К.Н. Двоеглазов, А.Г. Масленников [и др.] // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. - №3. – С. 234-241.

108. Якунин, С.А. Очистка газовых выбросов от ^{14}C при переработке отработавшего нитридного уран-плутониевого ядерного топлива / С.А. Якунин, О.А. Устинов, А.Ю. Шадрин, О.В. Шудегова // Атомная энергия. – 2016. – Т. 120. - №3. – С. 176-178.

109. Винокуров, С.Е. Кондиционирование РАО с использованием МКФ матрицы / С.Е. Винокуров, С.А. Куликова, Б.Ф. Мясоедов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. - 2021. - Вып. 2(108). - С. 38-50.

110. Магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации ^{14}C / А.В. Дмитриева, М.Ю. Каленова, С.А. Куликова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 572-577.

111. Радиационная и химическая устойчивость магнийфосфатной матрицы для иммобилизации ^{14}C / А.А. Лизин, Д.М. Яндаев, А.Ю. Шадрин [и др.] // Радиохимия. – 2020. – Т. 62, № 1. – С. 79-86.

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

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

-
114. Chemically bonded phosphor-silicate ceramics / A.S. Wagh, S.Y. Jeong, D. Lohan, A. Elizabeth // US Patent 6518212 B1. 2003.
115. Wagh, A.S. High-strength phosphate ceramic (cement) using industrial by product ash and slag / A.S. Wagh, S.Y. Jeong, D. Singh // Proc. of Int. Conf. on High-Strength Concrete, Kona, HI, July 1997.
116. Effect of the combination of fly ash and silica fume on water resistance of magnesium-potassium phosphate cement / D.D. Zheng, T. Ji, C.Q. Wang [et al.] // Constr. Build. Mater. – 2016. – Vol. 106. – P.415–421.
117. Li, Y. Effects of fly ash and quartz sand on water-resistance and salt-resistance of magnesium phosphate cement / Y. Li, T.F. Shi, J.Q. Li // Constr. Build. Mater. – 2016. – Vol. 105. – P.384–390.
118. 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.
119. Kulikova, S.A. 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 / S.A. Kulikova, S.E. Vinokurov // Molecules. - 2019. - V. 24. - N 19. - 3421.
120. Куликова, С.А. Прочностные характеристики магний-калий-фосфатной матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов / С.А. Куликова, С.Е. Винокуров, А.В. Погодаев // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т.31. №10. – С.28-30.
121. Садрашева А.О. Волластонит как активная минеральная добавка к цементу // Ползуновский альманах. - 2016. - №3. – С.189-192.
122. Магнезиальные цементы: свойства и перспективы. http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=6367 (дата обращения 04.02.2022)

-
123. Микротвердость керамики на основе различных нанопорошков Al_2O_3 , полученной разными методами / Лысенко В.И., Анисимов А.Г., Мали В.И. [и др.] // Неорганические материалы. - 2014. – Т.50. - №5. – С.577-580.
124. Shahwan, T. Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs^+ ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals / T. Shahwan, D. Akar, A.E. Eroglu // J. Colloid Interface Sci. - 2005. - Vol.285. - P.9–17.
125. Cesium Sorption and Desorption on Glauconite, Bentonite, Zeolite and Diatomite / P. Belousov, A. Semenkova, T.B. Egorova [et al.] // Minerals. – 2019. - Vol.9. - 625.
126. Abusafa, A. Removal of ^{137}Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: Clinoptilolite / A. Abusafa, H. Yücel // Sep. Purif. Technol. – 2002. – Vol.28. – P.103–116.
127. Natural Zeolites as Potential Materials for Decontamination of Radioactive Cesium / E. Johan, T. Yamada, M.W.Munthali [et al.] // Procedia Environ. Sci. – 2015. – Vol. 28. - P. 52–56.
128. Borai, E.H. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals / E.H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, A. Paajanen // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 172. – P. 416–422.
129. Cs^+ decontamination properties of mordenites and composite materials synthesized from coal fly ash and rice husk ash / H. Aono, T. Kunimoto, R. Takahashi [et al.] // J. Asian Ceram. Soc. – 2018. – Vol. 6. – P. 213–221.
130. Aono, H. Synthesis of chabazite and merlinoite for Cs^+ adsorption and immobilization properties by heat-treatment / H. Aono, Y. Takeuchi, Y. Itagaki, E. Johan // Solid State Sci. - 2020. – Vol. 100. - 106094.
131. Sellin P. The Use of Clay as an Engineered Barrier in Radioactive-Waste Management – A Review / P. Sellin, O.X. Leupin // Clays and Clay Minerals. - 2014. - Vol. 61 (6). - P. 477-498.

132. Дриц В. А., Коссовская А. Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М. : Наука, 1990. - 214 с.

133. Summary of recommendations of nomenclature committees. Relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale Pour L'étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 / S. Guggenheim, J. M. Adams, D. C. Bain [et al.] // Clays and Clay Minerals. - 2016. - N 54 (6). - P. 761-772.

134. Wilson M.J. Rock-forming minerals. Sheet Silicates: Clays Minerals. London: The Geological Society, 2013. - 724 p.

135. Ильина, О.А. Современное состояние в разработках и использовании глинистых материалов в качестве инженерных барьеров безопасности на объектах консервации и захоронения РАО в России / О.А. Ильина, В.В. Крупская, С.Е. Винокуров, С.Н. Калмыков // Радиоактивные отходы. - 2019. - № 4 (9). - С. 71-84.

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

137. Experimental study on cesium immobilization in struvite structures / A.S. Wagh, S.Y. Sayenko, V.A. Shkuropatenko [et al.] // J. of Hazardous Materials. - 2016. - Vol. 302. - P. 241–249.

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

139. Куликова, С.А. Гидролитическая устойчивость магний-калий-фосфатной матрицы, содержащей уран и лантан / С.А. Куликова, К.Ю. Белова, С.Е. Винокуров, Е.А. Тюпина // Успехи в химии и химической технологии. - 2017. - Т. XXXI. - №10 (191). - С.25–27.

140. Фазовый состав, структура и гидролитическая устойчивость магнийкалийфосфатного компаунда, содержащего уран / С.Е. Винокуров, С.А. Куликова, К.Ю. Белова [и др.] // Радиохимия. - 2018. - Т. 60. - № 6. - С.547-550.

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

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

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

144. Determination of the Solubility of Rhabdophanes $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La to Dy) / C. Gausse, S. Szenknect, D.W. Qin [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 2016. - N.28. – P.4615-4630.

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

146. Investigation of the leaching behavior of components of the magnesium potassium phosphate matrix after high salt radioactive waste immobilization / S.E. Vinokurov, S.A. Kulikova, V.V. Krupskaya [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2018. – V. 315. N 3. – P.481-486.

147. Postl, W. 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 / W. Postl, F. Walter, K. Ettinger, H.-P. Bojar // Joannea Min. – 2000. – Vol.1. – P. 45-52.

148. Ортофосфаты со структурой лангбейнита для иммобилизации щелочных катионов солевых отходов пирохимических процессов / А.А. Лизин, С.В. Томилин, О.Е. Гневашов [и др.] // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. - №6. – С. 527-533.

149. Poluektov, P.P. Modelling aqueous corrosion of nuclear waste phosphate glass / P.P. Poluektov, O.V. Schmidt, V.A. Kashcheev, M.I. Ojovan // J. Nucl. Mater. – 2017. – Vol. 484. – P. 357-366.

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

151. Karunadasa Kohobhange, S.P. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction / S.P. Karunadasa Kohobhange, C.H. Manoratne, H.M.T.G.A. Pitawala, R.M.G. Rajapakse // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2019. – Vol. 134. – P. 21-28.

152. Vance, E.R. Candidate waste forms for immobilisation of waste chloride salt from pyroprocessing of spent nuclear fuel // Journal of nuclear materials. – 2012. – V. 420, №. 1-3. – С. 396-404.

153. Solution-based approaches for making high-density sodalite waste forms to immobilize spent electrochemical salts / W.C. Lepry, B.J. Riley, J.V. Crum [et al.] // J. Nucl. Mater. – 2013. – Vol. 442. – P. 350-359.

154. Белова, К.Ю. Иммобилизация хлоридных отходов от пирохимической переработки ОЯТ с использованием магний-калий-фосфатной матрицы / К.Ю. Белова, С.А. Куликова, С.Е. Винокуров, Е.А. Тюпина // Успехи в химии и химической технологии. - 2019. - Т. 33. - №1(211). - С. 36–37.

155. Perspective Compounds for Immobilization of Spent Electrolyte from Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuel / S.A. Kulikova, S.S. Danilov, A.V. Matveenko [et al.] // Appl. Sci. - 2021. - V. 11. - N 23. - 11180.

156. Kulikova, S.A. Conditioning of Spent Electrolyte Surrogate LiCl-KCl-CsCl Using Magnesium Potassium Phosphate Compound / S.A. Kulikova, K.Y. Belova, E.A. Tyupina, S.E. Vinokurov // *Energies*. – 2020. – Vol. 13. – 1963.

157. Куликова С.А., Иванова Д.О., Белова К.Ю., Тюпина Е.А., Винокуров С.Е. Кондиционирование отработавших ионообменных смол с использованием магний-калий-фосфатной матрицы // IX научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли "Молодежные решения для достижения лидерства атомной отрасли на мировом энергетическом рынке в эпоху трансформации экономики": сборник тезисов. Санкт-Петербург: СИНЭЛ, 2021. С.77-90.

158. Савкин, А.Е. Разработка технологии кондиционирования отработавших ионообменных смол / А.Е. Савкин, О.К. Карлина // *Радиоактивные отходы*. – 2018. – № 1 (2). – С. 54-61.

159. Волков, А.С. Обращение с радиоактивными отходами на блоке № 1 Нововоронежской АЭС-2 проекта АЭС-2006 / А.С. Волков, Е.М. Наливайко // *Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика*. – 2017. – № 3. – С.183-194.

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

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

162. Study on solidification properties of chemically bonded phosphate ceramics for cesium radionuclides / Y. Tao, L. Zhenyu, R. Chunrong [et al.] // *Ceramics International*. – 2020. – 46. – P.14964–14971.

163. Cesium immobilization by K-struvite crystal in aqueous solution: Ab initio calculations and experiments / D. Leng, X. Li, Y. Lv [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – Vol. 387. – P.1-12.

-
164. Stabilization of Cs/Re trapping filters using magnesium phosphate ceramics / J.H. Yang, J.M. Shin, C.H. Lee [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2013. – Vol. 295. N 1. – P.211-219.
165. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов. Изд-во «Наука», М.: 1971, - 270 стр.
166. Wang, J. Metal hexacyanoferrates-based adsorbents for cesium removal / J. Wang, S. Zhuang,; Y. Liu // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 374. P. 430–438
167. Милютин, В.В. Соосаждение микроколичеств цезия с осадками ферроцианидов переходных металлов в щелочных средах / В.В. Милютин, С.В. Михеев, В.М. Гелис, О.А. Кононенко // *Радиохимия*. – 2009. – Т. 51. - №3. – С. 258–260.
168. Милютин, В.В. Сорбция цезия на мелкодисперсных композиционных ферроцианидных сорбентах / В.В. Милютин, О.А. Кононенко, С.В. Михеев, В.М. Гелис // *Радиохимия*. – 2010. – Т. 52, № 3. – С. 238–240.
169. Mimura, H. Ion Exchange of Cesium on Potassium Nickel Hexacyanoferrate (II) / H. Mimura, J. Lehto, R. Harjula // *J. Nucl. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 34. P. 484–489.
170. Cs ion exchange by a potassium nickel hexacyanoferrate loaded on a granular support / C. Michel, Y. Barre, C. De Dieuleveult [et al.] // *Chem. Eng. Sci.* – 2015. – Vol. 137. - P. 904–913.
171. Tachikawa, H. Mechanism of K^+ , Cs^+ ion exchange in nickel ferrocyanide: A density functional theory study / H. Tachikawa, K. Haga, K. Yamada // *Comput. Theor. Chem.* – 2017. – Vol. 1115. – P. 175–178.
172. Martin, I. Investigation of caesium retention by potassium nickel hexacyanoferrate (II) in different pH conditions and potential effect on the selection of storage matrix / I. Martin, C. Patapy, C. Boher, M. Cyr // *J. Nucl. Mater.* – 2019. – Vol. 526. – 151764.

173. Colloid stable sorbents for cesium removal: Preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides / V. Avramenko, S. Bratskaya, V. Zheleznov [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2011. – Vol. 186. – P. 1343–1350.

174. Decontamination of seawater from ^{137}Cs and ^{90}Sr radionuclides using inorganic sorbents / A. Voronina, A.Y. Noskova, V. Semenishchev, D.Gupta // J. Environ. Radioact. – 2020. – Vol. 217. – P. 106210.

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

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

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

178. Vinokurov S.E., Kulyako Y.M., Wagh A.S, Myasoedov B.F. // Proc. Conf. Knowledge-based Materials and Technologies for Sustainable Chemistry. 2005. P.124.

179. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Ваг А.С. и др. // Тез. II Междунар. симп. Краснодар. 2005. С.13-14.

180. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Тананаев И.Г. и др. // Тез. V Российская конференция «Радиохимия-2006». 2006. С. 211.

181. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. Изд-во «Химия», М.: 1979, - 244 стр.

182. Способ стабилизации жидких высокосолевых высокоактивных отходов / С.Е. Винокуров, Ю.М. Куляко, Б.Ф. Мясоедов, М.Д. Самсонов // Патент РФ №2381580. 2010. Бюл. №4. – 14 с.

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

184. U.S. EPA, 1994. 40 CFR Part 268.45 for Treated Wastes.

185. An experimental study on Sodalite and SAP matrices for immobilization of spent chloride salt waste / F. Giacobbo, M. Da Ros, E. Macerata [et al.] // J. Nucl. Mater. – 2018. – Vol. 499. – P. 512-527.

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

187. Temperature transformation of blended magnesium potassium phosphate cement binders / L.J. Gardner, S.A. Walling, C.L. Corkhill [et al.] // Cement and concrete research. - 2021. – Vol.141. - 106332.

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

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

190. Characterization of mechanochemically synthesized $\text{MHSO}_4\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ composites (M = K, NH_4 , Cs) / S.-Y. Oh, K. Kawai, G. Kawamura [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2012. – Vol. 47. – P. 2931–2935.

191. Cs-doped $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts for biodiesel applications / L. Pesaresi, D. Brown, A. Lee [et al.] // Appl. Catal. A Gen. – 2009. – Vol. 360. – P. 50–58.

-
192. Alkaline metals modified Pt-H₄SiW₁₂O₄₀ZrO₂ catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol / S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu [et al.] // *Appl. Catal. B Environ.* – 2013. – Vol. 140. – P. 60–67.
193. Silicotungstic acid/zirconia immobilized on SBA-15 for esterifications / D.P. Sawant, A. Vinu, S. Mirajkar [et al.] // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2007. – Vol. 271. – P. 46–56.
194. Rubidium-and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein / M.H. Haider, N.F. Dummer, D. Zhang [et al.] // *J. Catal.* – 2012. Vol. 286. – P. 206–213.
195. Selective etherification of hydroxymethylfurfural to biofuel additives over Cs containing silicotungstic acid catalysts / G. Raveendra, A. Rajasekhar, M. Srinivas [et al.] // *Appl. Catal. A Gen.* – 2016. – Vol. 520. – P. 105–113.
196. Optimization of the Solidification Method of High-Level Waste for Increasing the Thermal Stability of the Magnesium Potassium Phosphate Compound / S.A. Kulikova, S.S. Danilov, K.Y. Belova [et al.] // *Energies.* – 2020. – Vol. 13. - 3789.
197. Kulikova, S.A. 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 / S.A. Kulikova, S.E. Vinokurov // *Molecules.* – 2019. – Vol. 24. - 3421.
198. Mimura, H. Chemical and Thermal Stability of Potassium Nickel Hexacyanoferrate (II) / H. Mimura, J. Lehto, R. Harjula // *J. Nucl. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 34. – P. 582–587.
199. Corrosion and radiation resistance of potassium magnesium phosphate matrices / S.Y. Sayenko, V.A. Shkuropatenko, A.V. Zykova [et al.] // *Problems of Atomic Science and Technology.* – 2018. – V. 117. N 5. – P.75-81.
200. The effect of gamma radiation on structure of struvite-K / E.P. Bereznyak, N.P. Dikiy, Y.V. Lyashko [et al.] // *Problems of Atomic Science and Technology.* – 2017. – Vol. 112. N 6. – P.122-125.

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

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

203. Kononenko, O.A. Immobilization of NPP evaporator bottom high salt-bearing liquid radioactive waste into struvite-based phosphate matrices / O.A. Kononenko, V.V. Milyutin, V.I. Makarenkov, E.A. Kozlitin // Journal of Hazardous Materials. - 2021. - Vol. 416. – 125902.

204. Behaviour of magnesium phosphate cement-based materials under gamma and alpha irradiation / D. Chartier, J. Sanchez-Canet, P. Antonucci [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2020. – 541. – 152411.

205. Исследование эффективности использования низкотемпературных фосфатных матриц для кондиционирования среднеактивных радиоактивных отходов: отчет о науч.-исслед. работе (этап 2) / ГЕОХИ РАН. – Москва, 2016. – 32 л.

206. Исследование эффективности использования низкотемпературных фосфатных матриц для кондиционирования среднеактивных радиоактивных отходов: отчет о науч.-исслед. работе (этап 3) / ГЕОХИ РАН. – Москва, 2016. – 46 л.

207. Бета-излучающие радионуклиды. Методика измерения активности в пробах веществ при радиологическом контроле объектов окружающей среды. МП 0401-59-00. - Инв. № ЦЛ/6300. - 19 с.

208. Альфа-излучающие радионуклиды. Методика измерения активности в пробах веществ при радиологическом контроле объектов окружающей среды. МП 0401-38-00. - Инв. № ЦЛ/6068. - 19 с.

209. Инструкция предприятия. Вещества радиоактивные. Методика измерений состава и активности радионуклидов рентгено- и гамма-спектрометрическим методом. И.ЦЗЛ.МИ.214-2014. Инв. №ЦЛ1/208.–33 с.

210. СТО Ц 056.20-2011 Ионы аммония. Фотометрическая методика количественного химического анализа технологических продуктов. Стандарт организации / Чухланцева Е.В., Федорова Л.А. - ФГУП «ПО «Маяк», 2011. – 13 с.

211. И-ЦЗЛ-270.46-2014 Сульфат-ионы. Порядок определения массовой концентрации в технологических продуктах турбидиметрическим методом. Инструкция предприятия [Текст] / Федорова Л.А., Торговник Е.В. - ФГУП «ПО «Маяк», 2014. – 9 с.

212. СТО Ц 056.2-2011 Железо. Фотометрическая методика (с роданидом аммония) количественного химического анализа технологических продуктов. Стандарт организации [Текст] / Чухланцева Е.В., Федорова Л.А. - ФГУП «ПО «Маяк», 2011. – 12 с.

213. И-ЦЗЛ-270.16-2014 Азотная и уксусная кислота в присутствии гидролизующихся ионов. Порядок определения массовой концентрации в технологических продуктах потенциометрическим методом. Инструкция предприятия [Текст] / Федорова Л.А., Торговник Е.В. – ФГУП «ПО «Маяк», 2014. – 10 с.

214. Кондиционирование жидких среднеактивных отходов сложного химического состава с использованием низкотемпературной фосфатной матрицы / Д.Н. Колупаев, О.М. Слюнчев, В.А. Ремизова [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. – 2018. – №1 (89). – С.3-11.

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

216. Слюнчев, О.М. Результаты цементирования пульпы диоксида марганца, содержащей альфа-излучающие радионуклиды / О.М. Слюнчев,

В.А. Ремизова, П.А. Бобров // Вопросы радиационной безопасности. – 2019. – №4 (96). – С.30-38.

217. Слюнчев О.М., Козлов П.В., Бобров П.А. и др. // Тез. V Российская конференция «Радиохимия-2006». 2006. С. 234-235.

218. Отчет (промежуточный) о работе «Адаптация технологии иммобилизации ВАО в низкотемпературную минералоподобную магний-калий-фосфатную матрицу для кондиционирования ВАО ФГУП «ГХК» (договор от 17.10.2016 № 24-16-975/8759/1084) от 07.12.2016, инв. №34, ГЕОХИ РАН, 2017. – 138 с.

219. Отчет (итоговый) о работе «Адаптация технологии иммобилизации ВАО в низкотемпературную минералоподобную магний-калий-фосфатную матрицу для кондиционирования ВАО ФГУП «ГХК» (договор от 17.10.2016 № 24-16-975/8759/1084) от 30.05.2017, инв. №39, ГЕОХИ РАН, 2017. – 119 с.

220. Способ кондиционирования воды, содержащей тритий / Казаковский Н.Т., Леваков С.Е., Королев В.А. [и др.] // Патент РФ № 2627690. Бюл. № 22, 2017.

221. Отчет (заключительный) о НИР на тему: «Подготовка аналитического обзора по выделению радионуклидов и органических веществ из водных растворов и синтез порошкообразных материалов в сверхкритических средах. Разработка ИД для разработки ЭП установки синтеза МКФ керамики для Промышленного энергокомплекса (ПЭК)» (договор № 26/10296-Д от 11.10.2021г.) от 12.10.2021, инв. № 84, ГЕОХИ РАН, 2021. – 63 стр.

222. Включение ^{14}C в цементную или МКФ матрицу // Техническая справка. АО «Прорыв», Москва, 2020. Учетный №045/2020 от 07.08.2020

223. Алгоритм расчета объемов среднеактивных РАО, отвержденных в цементную или МКФ матрицу / А.А. Рыкунова, В.А. Кашеев, А.Ю. Шадрин, О.В. Шмидт // Химическая технология. - 2022. - Т. 23. - № 2. - С. 64-72.

224. Отчет (промежуточный) о НИР «Разработка технологии отверждения ВАО с использованием низкотемпературной минералоподобной матрицы», договор от 07.12.2021 № 774/395-Д, инв. № 24/2574, ФГУП «ГХК», 2021. – 35 стр.

225. Растворение и включение в различном объеме в МКФ-матрицу анионита ВП- 1АП и отработавших ИОС из емкости АР-0604. Проведение исследований полученных МКФ компаундов (водоустойчивость, механическая прочность на сжатие, термическая стойкость, газовыделение). Оценка допустимого объема включения отработавшего анионита ВП-1АП и отработавших ИОС из емкости АР-0604 в МКФ-матрицу / Пимонов А.В., Крючек Н.М., Жабин А.Ю. [и др.] // Отчет о научно- исследовательской работе, инв. № 24/2163 от 18.03.2020. - Железногорск: ФГУП «ГХК», 2020. - 47 с.

226. Отчет (итоговый) по теме «Вывод из эксплуатации промышленных уран-графитовых реакторов АДЭ-3, И-1, ЭИ-2 и площадки 2 реакторного завода, включая проектно-изыскательские работы, открытого акционерного общества «Сибирский химический комбинат» (г. Северск, Томская область)», договор № 39-09 от 17.04 2009. – Северск: АО СХК, 2011. – 44 стр.

227. Способ переработки радиоактивных донных отложений / Измestьев А.М., Мевиус В.В., Кузов В.А. [и др.] // Патент РФ № 2605607., Бюл. № 36, 2016.

228. Устойчивость магний-калий-фосфатной керамики в условиях биологического воздействия / Найгерт П.Е., Абрамова Е.С., Сафонов А.В. [и др.] // В книге: ФИЗИКОХИМИЯ - 2020. Сборник тезисов докладов XV конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. Москва, 2020. С. 119-120.

229. Установка для кондиционирования донных отложений, содержащих радионуклиды / Измestьев А.М., Агапов Н.А., Мевиус В.В. [и др.] // Патент РФ № 154091. Бюл. № 22, 2015.

230. Мевкус В.В. Разработка технологий и практика реализации вывода из эксплуатации ЯРОО // Материалы заседания НТС №5 Госкорпорации «Росатом» «Прогноз развития науки и технологий завершающей стадии ЯТЦ», Москва, 30 марта 2015 г.