

На правах рукописи



ВИНОКУРОВ СЕРГЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

МИНЕРАЛОПОДОБНАЯ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНАЯ МАТРИЦА
ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Специальность 02.00.14 – Радиохимия

Москва – 2022

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

Научный консультант: **Мясоедов Борис Федорович**, доктор химических наук, академик РАН, советник РАН

Официальные оппоненты: **Ожован Михаил Иванович**, доктор физико-математических наук, доцент, кафедра радиохимии Химического факультета ФГБОУ «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник

Смирнов Игорь Валентинович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина», ученый секретарь-начальник отдела ученого секретаря

Степанов Сергей Илларионович, доктор химических наук, профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

Защита диссертации состоится « 22 » июня 2022 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.11 на базе ФГБОУ «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по адресу: 119991, Москва, ГСП-1 Ленинские горы, д. 1, стр. 10, ауд. 308.

Е-mail: severin@radio.chem.msu.ru (Северин А.В., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.11), vinokurov@geokhi.ru (Винокуров С.Е., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27). Со сведениями о регистрации участия в защите в удаленном интерактивном режиме и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/448285546/>

Автореферат разослан « ____ » апреля 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

А.В. Северин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 электроэнергии¹. 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 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 гидrolитической устойчивостью и морозостойкостью. Проблемы применения стеклоподобного компаунда для отверждения высокосолевых РАО сложного состава связаны прежде всего 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.

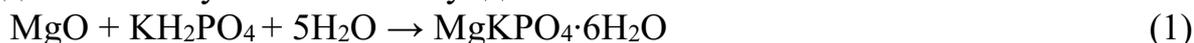
В то же время перспективен современный подход к отверждению РАО, заключающийся в использовании кристаллических минералоподобных матриц – синтетических аналогов природных минералов, обладающих стабильностью в геологической среде, в том числе устойчивостью по отношению к выщелачиванию природных радионуклидов. Актуальность разработки эффективных минералоподобных матриц для отверждения РАО обусловлена

¹ Источник: <https://www.rosatom.ru/journalist/news/rosenergoatom-dolya-atomnoy-energetiki-v-energobalanse-rossii-prevysila-20/>

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-струвит². 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

² Graeser S., Postl W., Bojar H.-P. et al. Struvite-(K), $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, the potassium equivalent of struvite – new mineral // Eur. J. Mineralogy. – 2008. – Vol. 20. – P.629-633.

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 отвержденным 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 гидrolитической 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 $(Mg,K,Cs,Sr,PЗЭ...)PO_4 \cdot xH_2O$, 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. 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.³, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована актуальность темы диссертационной работы, поставлены цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость, а также представлены положения, выносимые на защиту.

В главе 1 кратко представлены данные критического анализа литературных источников, посвященных промышленно применяемым и перспективным методам отверждения РАО, прежде всего содержащих высокотоксичные и долгоживущие радионуклиды, а также рассмотрены основные нормируемые⁴ показатели качества получаемых компаундов для захоронения отходов и методы их определения.

Приведены краткие характеристики промышленно применяемых матриц (цементной и стеклоподобной) для отверждения наиболее опасных отходов, 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.

³ Куликова, С.А. Имобилизация актинидсодержащих радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатную матрицу: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14 / С.А. Куликова. – Москва, 2021. – 113 с.

⁴ 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).

Отмечено, что цементный компаунд характеризуется простотой технологии, широко используется для отверждения отходов низко- и среднеактивных РАО (НАО и САО соответственно), 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 высокоактивных отходов (ВАО), однако также не лишена недостатков, связанных прежде всего с ограничениями при обращении с высокосолевыми отходами сложного состава, содержащими летучие радионуклиды или коррозионноопасные компоненты, а также с высокой вероятностью ухудшения изоляционных свойств и изменения структуры стекломатрицы под влиянием различных факторов (воздействие выщелачивающих растворов, повышенной температуры, радиационных эффектов) в условиях длительного размещения отходов. Кроме того, отмечены сложности создания высокотемпературных плавителей стекломассы с коротким сроком их эксплуатации и нерешенные радиозоологические 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 могут являться эффективными матрицами для иммобилизации РАО. Такие матрицы можно получать при высоких температурах, однако практический интерес представляет именно низкотемпературная МКФ матрица состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ со структурой 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. При этом данная перспектива должна быть обоснована результатами систематического исследования свойств МКФ матрицы. По результатам рассмотренных данных поставлены задачи диссертационного исследования, включающие исследования надежности связывания радионуклидов и механической, термической, гидrolитической и радиационной устойчивости, а также демонстрацию возможностей практического использования матрицы при отверждении РАО, в том числе обращение с которыми известными методами по ряду причин (высокий солевой фон и содержание радионуклидов, присутствие летучих компонентов и другие) неэффективно или недопустимо действующими нормами радиационной безопасности.

В главе 2⁵ приведены результаты экспериментальных исследований по выбору оптимальных условий получения МКФ матрицы и компаунда на ее основе для отверждения имитаторов РАО различного химического состава по полученным данным исследований влияния ряда факторов, прежде всего характеристик, соотношения, порядка внесения связующих компонентов в отверждаемые имитаторы отходов, введения замедлителя реакции (1) синтеза матрицы и минеральных наполнителей как армирующих добавок.

Исследовали влияние 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, а также образец MgO, полученный предложенным способом из доступного минерального сырья - серпентинита.

Прочность на сжатие синтезированных образцов матрицы определяли согласно методики⁶ 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 с размерами 2 × 2 × 2 см (**рисунок 1**) или 3 × 1 × 1 см.

Исследования структуры и элементного состава образцов MgO и получаемых компаундов проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов LEO Supra 50 VP (LEO Carl Zeiss SMT Ltd, Германия) и Mira3 LM (Tescan, Чехия), энергодисперсионного рентгеновского детектора X-MAX 50 (Oxford Instruments, Великобритания). Также в исследованиях 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 Ватт с частотой 36 кГц; распределение по размерам рассчитывали по алгоритму, основанному на интегральном уравнении Фредгольма.

Фазовый состав использованных порошков MgO, а также полученных образцов матрицы и компаундов на ее основе исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра Ultima-IV, Rigaku (Япония); рабочий режим – 40 кВ-40 мА, медное излучение, никелевый фильтр, диапазон измерений - 4-65° 2θ (максимальный угол – 90⁰), шаг по углу сканирования 0,02° 2θ, фиксированная система фокусируемых щелей. Для ускорения съемки и повышения качества экспериментальных данных использовали полупроводниковый детектор DTex/Ultra; скорость сканирования – 10°2θ/минута. Расшифровку рентгенодифракционных данных, математическую обработку и фазовую диагностику образцов проводили с использованием специализированного

⁵ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, из списка работ: № 6, 10, 11, 14, 18, 20, 23, 31, 32, 33

⁶ 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.

программного пакета Jade 6.5 компании MDI с подключенной порошковой базой данных PDF-2.

В работе установлено, что для синтеза согласно реакции (1) монолитных образцов МКФ матрицы с необходимой прочностью не ниже 5 МПа следует использовать порошок MgO, предварительно термообработанный при 1300 °С не менее 3 часов для удаления легкорастворимых примесей, например, Mg(OH)₂ (брусит) или Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O (гидромагнезит), с размером частиц не более 50 мкм. Удельная поверхность таких порошков составляла не более 7 м²/г, а размеры кристаллов - не менее 40 нм. При этом химическая чистота MgO в интервале 85-99,9% не влияла на прочность матрицы.

Влияние соотношения MgO и KН₂РO₄ оценивали по данным прочности на сжатие образцов МКФ матрицы при отверждении бидистиллированной воды (рН 6,6±0,1). Показано, что введение избытка MgO сверх стехиометрии реакции (1) приводит к существенному росту прочности матрицы. Так, при соотношении MgO : KН₂РO₄ = 4:3 (избыток оксида магния 78 масс.%) прочность на сжатие возрастала до 33,3±1,5 МПа. С другой стороны, нецелесообразно использование такого значительного избытка реагента. Установлено, что оптимальным для синтеза МКФ матрицы является избыток MgO относительно стехиометрии реакции (1) в количестве около 10 масс.%, что обеспечивает прочность на сжатие 13,5±1,0 МПа, отвечающую требованиям как для цементного, так и стеклоподобного компаунда. При этом отмечено, что набор прочности матрицы завершается уже на 12-14 сутки (**рисунок 2**), что существенно быстрее цементного компаунда, достигающего целевой прочности обычно не ранее 28 суток. Значение микротвердости образцов МКФ матрицы по методу Берковича (динамический ультрамикротвердомер DУН-211S, Shimadzu, Япония) составило в среднем 26,2 ГПа, что превышает микротвердость магнезиального цемента и сравнимо с высокотемпературными керамическими материалами. Таким образом, выбрано оптимальное массовое соотношение MgO : Н₂O : KН₂РO₄ = 1 : 2 : 3 для получения МКФ матрицы.



Рисунок 1 – Примеры образцов МКФ матрицы

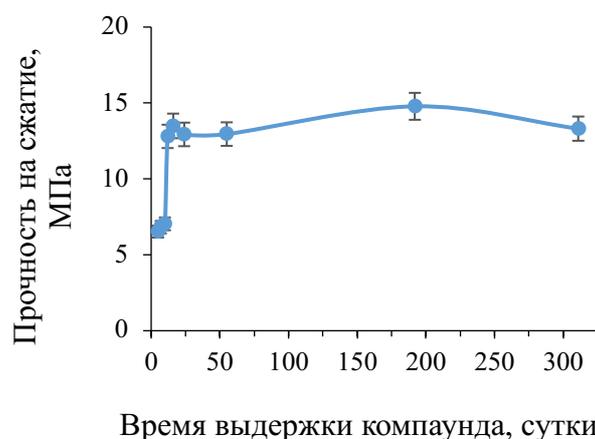
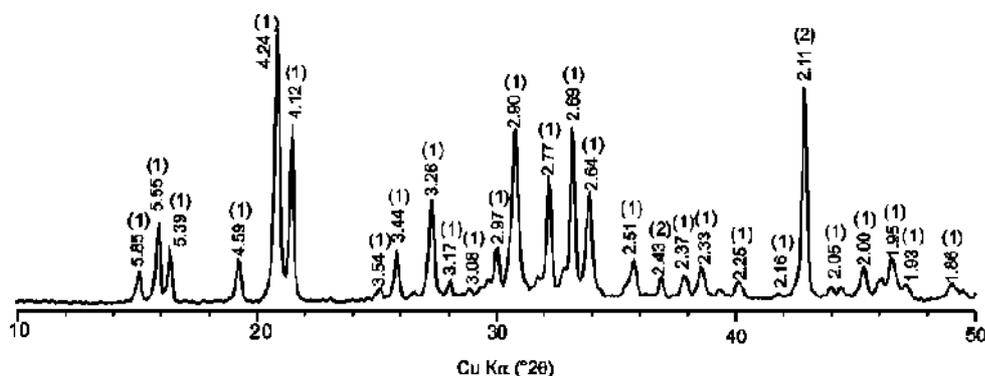


Рисунок 2 – Зависимость прочности на сжатие МКФ матрицы от времени выдержки образцов

Показано, что для замедления реакции синтеза МКФ матрицы до технологически приемлемого времени схватывания около 20-30 мин в отверждаемый раствор/суспензию следует вносить борную кислоту в количестве 1,0–2,0 масс.%, которое не влияет на механическую прочность матрицы.

Основная фаза образцов матрицы, полученных согласно выбранному соотношению, имела кристаллическую структуру, отвечающую целевой фазе $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, параметры которой соответствовали природному минералу К-струвит (**рисунок 3**). В составе синтезированных образцов также присутствовала фаза оксида магния с структурой периклаза, использованного в 10% избытке.

Выбирали условия отверждения РАО в МКФ матрицу в зависимости от их химического состава. Так, в работе использовали имитатор высокосолевого упаренного рафината экстракционного аффинажа плутония и нептуния, 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); плотность раствора - 1,37 г/см³. Отверждение такого типа РАО в цементный компаунд ограничено высоким содержанием альфа-излучателей, а также образованием токсичного аммиака. Высокое содержание сульфатов в свою очередь ограничивает возможности остекловывания таких отходов, связанное с высокой вероятностью получения неомогенного компаунда. Контроль за выделением аммиака в процессе отверждения раствора-имитатора САО в МКФ матрице и последующей выдержке полученного компаунда проводили на установке, включающей герметичную колбу, куда предварительно заливали подготовленную и не успевшую затвердеть смесь; через колбу прокачивали воздух в течение не менее 3 суток, и полученную газовую смесь пропускали через водный 0,01 н раствор серной кислоты. Содержание аммиака в растворах определяли согласно ГОСТ 33045-2014⁷. Интенсивность окраски полученных растворов, в которые вносили реактив Несслера, 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.



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

Рисунок 3 –
Рентгеновская
дифракционная
картина
МКФ матрицы

⁷ ГОСТ 33045-2014. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ. – ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2019. – 24 с.

Установлено, что предварительная нейтрализация имитатора отходов раствором гидроксида натрия до $\text{pH } 2,0 \pm 0,1$ и последующее отверждение подготовленного раствора с использованием МКФ матрицы не приводило к выделению аммиака. Наполнение полученных образцов *МКФ-СаО* компаунда (описание всех синтезированных и исследованных в работе образцов компаунда приведено в сводной **таблице 1**) по солям имитатора СаО в выбранных условиях составило 20,8 масс.%; при этом сохранялась необходимая прочность на сжатие 10–15 МПа.

Разработана методика отверждения суспензии CaCO_3 как формы РАО, содержащих ^{14}C и образующихся при переработке смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ОЯТ. Высокотемпературные технологии остекловывания или синтеза керамических матриц не могут быть применены для такого типа РАО по причине разложения карбоната кальция выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ и выделения ^{14}C в виде углекислого газа; цементирование таких отходов приведет к значительному увеличению объемов отвержденных отходов.

При контроле выделения углекислого газа при отверждении и хранении полученных образцов *МКФ-карбонат* компаунда (см. таблицу 1), содержащего до 50 масс.% CaCO_3 , установлено, что количество выделившегося CO_2 не превышало 2% от его количества в иммобилизованном CaCO_3 .

Разработаны способы повышения механической прочности компаунда учитывая то, что компаунд должен сохранять свою устойчивость, несмотря на воздействие радиационного излучения и возможной повышенной температуры, особенно в условиях захоронения отвержденных тепловыделяющих ВАО. Исследовали влияние минеральных модификаторов на примере волластонита (FW-200, Nordkalk, Финляндия) и природного цеолита («Сокирнит», Закарпатское месторождение, ТУ 2163-004-61604634-2013, ООО «ЦЕО-МАКС», Россия) на прочность МКФ матрицы. Введение 23–28 масс.% волластонита или 17–23 масс.% цеолита в матрицу позволило повысить ее прочность на сжатие до 50 и не менее 20 МПа соответственно, а значения модуля Юнга - с исходного значения 0,8 ГПа до 3,6 и 2,7 ГПа соответственно.

На примере компаунда с иммобилизованным имитатором ВАО, образующихся при переработке ОЯТ ВВЭР-1000 (*МКФ-ВАО* компаунд, таблица 1), содержащего 13,7 масс.% солей, подтверждено, что ввод в его состав минеральных наполнителей (волластонита, цеолитов или бентонитовой глины) приводит к существенному повышению механической прочности компаунда (**рисунок 4**). Из рисунка 4 видно, что введение в состав компаунда 25 масс.% волластонита привело к повышению прочности на сжатие образцов от 7,6 МПа до значений около 42 МПа. Образцы, содержащие 25 масс.% цеолита Сокирницкого месторождения или искусственного цеолита Na-морденит, также обладали высокой прочностью на сжатие - до 33 и 50 МПа соответственно. При этом следует отметить, что увеличение наполнения компаунда данными минеральными наполнителями выше 25–30 масс.% нецелесообразно, во-первых, из-за снижения загрузки по РАО и, во-вторых, возникающих технологических сложностей при гомогенизации смесей.

Таблица 1 – Сведения об исследованных образцах МКФ компаундов

Описание отверждаемых растворов/суспензий (обозначение компаунда)	Содержание компонентов в имитаторе РАО, г/л	Содержание компонентов в образцах, масс.% / Удельная активность радионуклидов, Бк/л
Раствор-имитатор САО (МКФ-САО)	HNO ₃ – 300,0; H ₂ SO ₄ – 150,0 NH ₄ NO ₃ – 265,0; Fe(NO ₃) ₃ – 64,8	Na – 4,3; NH ₄ ⁺ – 1,2; Fe – 0,3 / ²³⁹ Pu – 4,1·10 ⁸ ; ²⁴¹ Am – 5,7·10 ⁷ ; ¹³⁷ Cs – 7,0·10 ⁷ ; ⁹⁰ Sr – 9,8·10 ⁷
Суспензия карбоната кальция (МКФ-карбонат)	CaCO ₃ – 203,8	CaCO ₃ – до 50
Раствор-имитатор ВАО (МКФ-ВАО)	Na – 13,3; Sr – 3,9; Cs – 9,3; Ba – 6,4; Zr – 7,6; Mo – 0,9; Nd – 28,8; Fe – 1,0; Cr – 2,8; Ni – 0,5; U – 3,1	Na – 1,86; Sr – 0,08; Cs – 0,20; Ba – 0,14; Zr – 0,16; Mo – 0,02; Nd – 0,61; Fe – 0,02; Cr – 0,06; Ni – 0,01; U – 0,07 / ²³⁹ Pu – 3,8·10 ⁸ ; ²⁴¹ Am – 5,2·10 ⁷ ; ¹³⁷ Cs – 2,2·10 ⁸ ; ⁹⁰ Sr – 9,8·10 ⁷
Раствор нитрата цезия (МКФ-Cs)	Cs – 156,8	Cs – 4,8
Раствор нитрата стронция (МКФ-Sr)	Sr – 291,9	Sr – 7,7
Раствор нитрата натрия (МКФ-Na)	Na – 123,9	Na – 3,5
Раствор нитрата уранила (МКФ-U)	U – 238,3	U – 6,2
Раствор нитрата лантана (МКФ-La)	La – 242,4	La – 6,7
Раствор нитрата аммония (МКФ-NH ₄)	NH ₄ ⁺ – 119,3	NH ₄ ⁺ – 3,4
Раствор хлоридов 1 (МКФ-хлориды 1)	LiCl – 340; KCl – 616,4; CsCl – 64,8	LiCl – 8,3; KCl – 10,6; CsCl – 1,1 / ¹³⁷ Cs – 2,3·10 ⁷
Раствор хлоридов 2 (МКФ-хлориды 2)	LiCl – 142,6; KCl – 175,4; CsCl – 22,8; BaCl ₂ – 28,1; SrCl ₂ – 21,4; LaCl ₃ – 164,9	LiCl – 3,1; KCl – 3,8; CsCl – 0,5; BaCl ₂ – 0,6; SrCl ₂ – 0,5; LaCl ₃ – 3,6 / ¹³⁷ Cs – 6,9·10 ⁷
Суспензия КУ-2-8 (МКФ-катионит)	КУ-2-8 – 1037,7	КУ-2-8 – 20 / ¹³⁷ Cs – 2,3·10 ⁷ Бк/г смолы

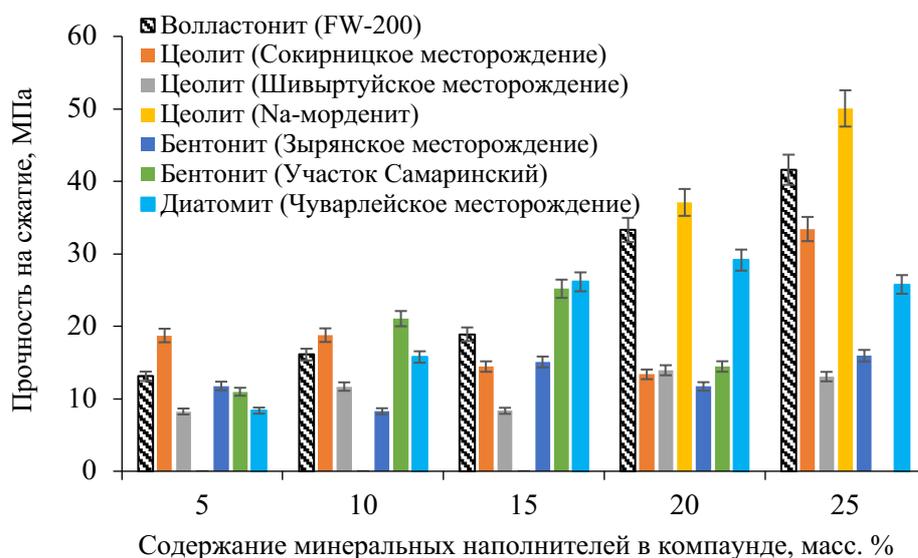


Рисунок 4 – Прочность на сжатие МКФ-BAO компаундов, содержащих минеральные наполнители

Таким образом, на основании результатов в главе 2 определены оптимальные условия формирования минералоподобной МКФ матрицы.

В главе 3⁸ представлены результаты детальных исследований фазового состава, структуры и физико-химических свойств МКФ матрицы, а также образцов компаунда с различными иммобилизованными имитаторами РАО. Показано, что МКФ матрица сложена из кристаллических частиц в основном с размером 2–10 мкм (**рисунок 5**); также наблюдались открытые поры с линейным размером до 100 мкм.

Гидролитическую устойчивость МКФ матрицы и компаундов на ее основе исследовали в соответствии с тестом ГОСТ Р 52126-2003⁹. Монолитные образцы помещали в тефлоновые контейнеры на подвесе из нержавеющей стали, заливали бидистиллированной водой (pH~6,0) при соотношении V/S = 3-10 см и закрывали крышкой (или герметизировали лентой «Parafilm M», Pechiney Plastic Packaging Company). Пробы выдерживали при температуре (23±2)°С. Контактную воду меняли через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сутки от начала опыта и далее ежемесячно (при необходимости). В установленное время образцы извлекали из емкости, декантировали раствор после выщелачивания. Образец, не давая ему высохнуть, помещали в тот же контейнер и заливали новой порцией контактного раствора. Измеряли pH полученного раствора, который затем подкисляли концентрированной азотной кислотой до pH 1,0-2,0. Содержание макрокомпонентов исследованных образцов определяли методами АЭС- и/или МС-ИСП (iCAP-6500 Duo и X Series2 Thermo Scientific, Великобритания). Для пробоподготовки и анализа использовали мультистандарт Merck, а также одноэлементные стандарты на элементы (марка High purity).

Устойчивость МКФ матрицы к выщелачиванию в течение длительного контакта с дистиллированной водой характеризовали по дифференциальной скорости [г/(см²·сут)] выщелачивания компонентов (уравнение 2).

⁸ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, из списка работ: № 3, 5-7, 9, 14, 16, 19, 22-26, 28, 31, 33, 34

⁹ ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 8 с.

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

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, см^2 ; Δt_n – продолжительность n -ого периода выщелачивания между сменами контактного раствора, сут.

Установлено, что дифференциальная скорость выщелачивания матрицеобразующих элементов - магния, калия и фосфора - на 90-е сутки контакта образца с водой составляет $1,6 \cdot 10^{-5}$, $4,7 \cdot 10^{-4}$ и $8,9 \cdot 10^{-5}$ г/($\text{см}^2 \cdot \text{сут}$), соответственно (**рисунок 6**).

Исследовали влияние химического состава отверждаемых имитаторов РАО на структуру и свойства компаунда. Так, установлено, что основной кристаллической фазой всех изученных образцов *МКФ-Cs*, *МКФ-Na*, *МКФ-Sr* компаундов (таблица 1), содержащих макроколичества металлов, является целевая фаза - аналог К-струвита $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**рисунок 7**). Отмечено, что 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 (**таблица 2**).

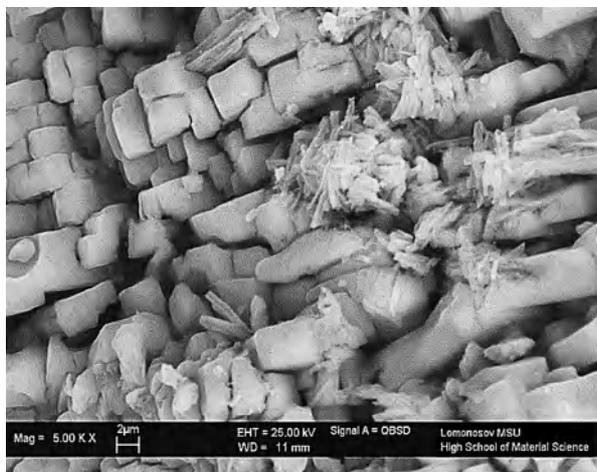


Рисунок 5 – СЭМ изображение МКФ матрицы

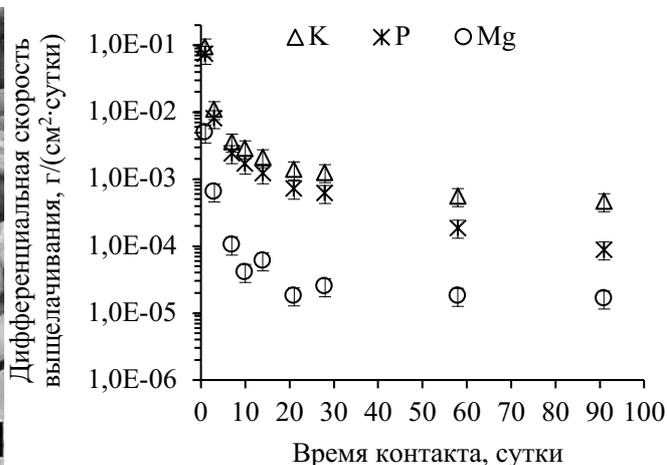
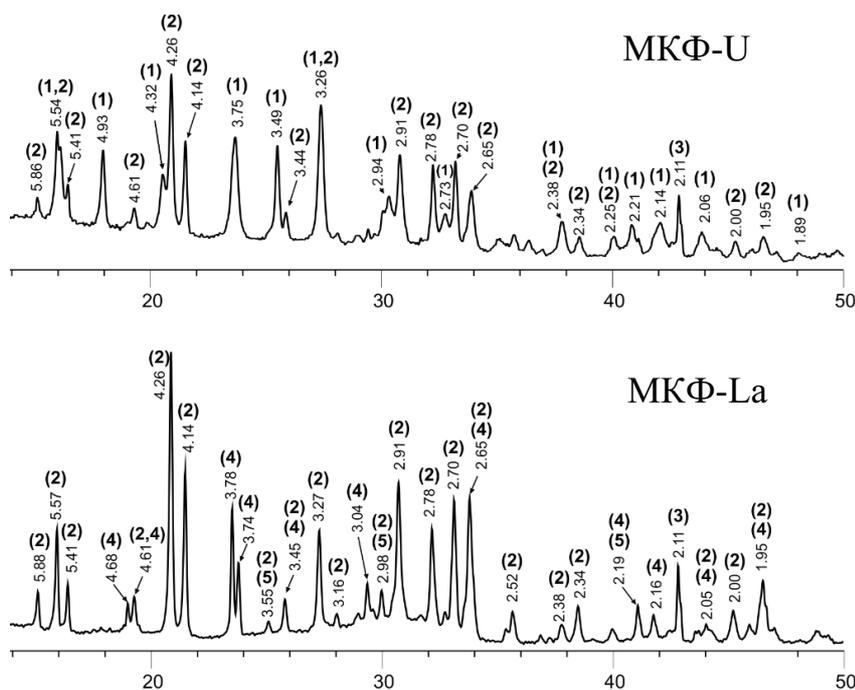


Рисунок 6 – Дифференциальная скорость выщелачивания макрокомпонентов МКФ матрицы

В случае отверждения азотнокислых растворов урана и РЗЭ (на примере лантана, неодима и церия) в МКФ компаунде также установлено образование различных кристаллических фосфатных фаз, прежде всего со структурой метаанколеита $\text{K}(\text{UO}_2)\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и рабдофана-(La) $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**рисунок 8**). Скорость выщелачивания РЗЭ (на примере лантана) в тесте⁹ составила $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/($\text{см}^2 \cdot \text{сутки}$) (**рисунок 9**) при степени выщелачивания 0,08 %.



- 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 8 – Рентгеновские дифракционные картины МКФ компаундов, содержащих уран и лантан

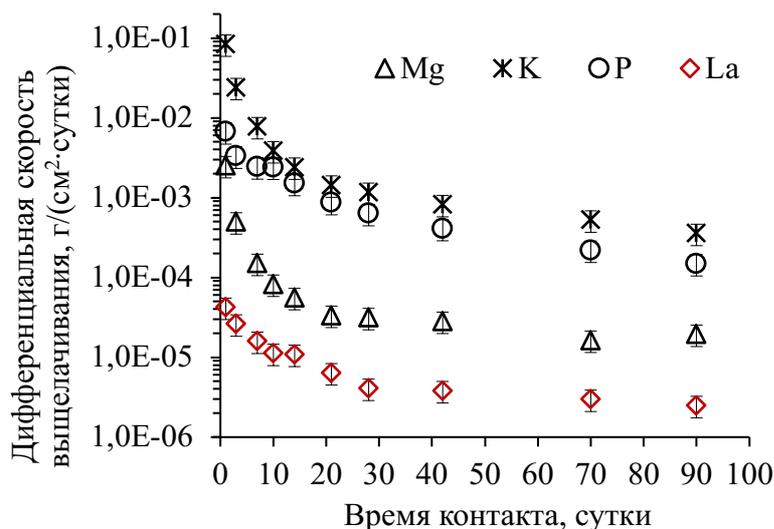
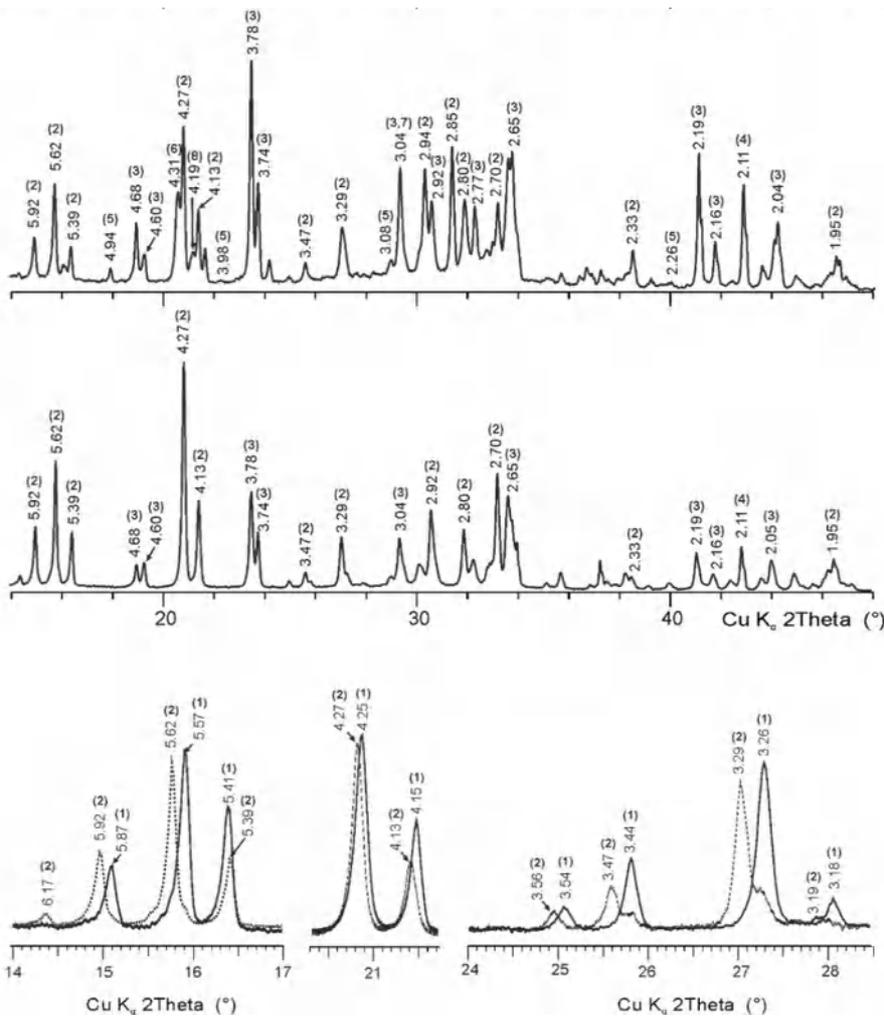


Рисунок 9 – Дифференциальная скорость выщелачивания макрокомпонентов и лантана из МКФ-La компаунда

После отверждения раствора-имитатора ВАО после переработки ОЯТ ВВЭР-1000 получены образцы МКФ-ВАО компаунда (таблица 1), содержащие 13,7 масс.% по солям компонентов ВАО. По данным РД подтверждено, что целевая фаза $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ является основой полученного компаунда. Исследование однородности компаунда выполняли путем его раздробления, растворения полученных фрагментов в 6 М азотной кислоте, затем определяя содержание компонентов в полученных растворах. Показана равномерность распределения как макрокомпонентов, так и иммобилизованных компонентов имитатора отходов (таблица 3). Различия содержания компонентов в фрагментах компаунда оказались в допустимых пределах $\pm 10\%$ от их среднего содержания в образце.



- 1 – $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$;
 2- $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$;
 а) 3 – KNO_3 ; 4 – MgO ;
 5 – NH_4NO_3 ;
 6 – $MgNaPO_4$; 7 –
 $NaNO_3$; 8 – Na_3PO_4

- Рисунок 10** –
 Рентгеновские
 дифракционные
 б) картины образцов
 МКФ-СаО и
 МКФ- NH_4
 компаунда (а и б,
 соответственно) и
 сравнительные
 данные их
 в) характерных
 рефлексов
 образцов и МКФ
 матрицы (в)

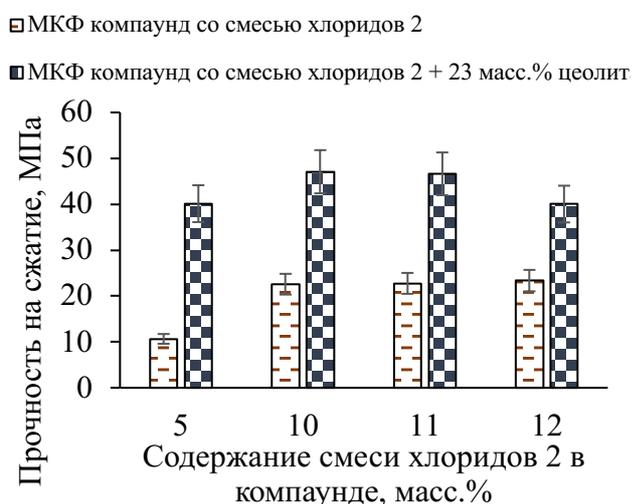
Таблица 3 – Предел отклонения содержания макрокомпонентов (Mg, K, P) и компонентов имитатора ВАО в МКФ-ВАО компаунде

Содержание компонентов в компаунде, г/кг												
K	Mg	P	Na	Nd	Cs	Sr	U	Zr	Mo	Cr	Fe	Ni
124,5	87,0	98,6	21,5	8,3	2,7	1,1	0,8	2,2	0,3	0,6	0,3	0,1
Предел отклонения содержания компонентов в фрагментах компаунда, %												
-1,3	1,4	-0,3	-0,4	0,2	-0,2	1,0	-0,5	5,0	-1,4	1,5	5,8	-1,1
3,1	3,2	3,3	5,3	-1,9	4,1	2,0	5,1	7,8	2,6	6,4	9,9	4,6
0,5	-1,1	1,3	-1,7	-0,3	-2,1	1,5	-2,8	-1,6	3,3	-0,5	-2,4	-1,4
-1,0	-0,1	-0,8	0,0	0,4	0,2	1,7	1,2	-0,2	-3,3	-6,4	-7,7	1,4
-1,2	-0,6	-1,5	-0,4	-2,4	0,1	-3,7	1,2	-9,2	-5,6	-1,4	-2,7	-4,6
3,6	0,0	2,0	2,2	4,1	2,2	2,5	0,9	2,9	5,1	2,3	2,3	1,6
-1,4	0,8	-0,9	-2,1	0,2	-0,2	-2,2	-0,7	-8,0	-5,7	-0,9	-1,8	0,8
-1,0	-2,1	-0,8	-1,1	2,1	-1,5	0,2	-2,9	-2,0	2,1	0,2	-0,7	-2,5
-1,8	-3,4	-2,8	-2,9	-2,5	-4,2	-3,3	-4,0	-2,9	-1,4	-2,3	-5,3	-0,5
0,5	1,9	0,5	1,0	0,1	1,5	0,2	2,5	9,3	4,3	1,0	2,7	1,7

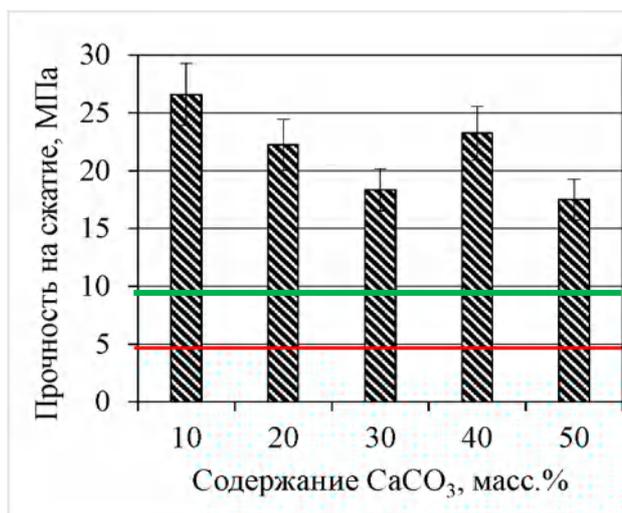
При исследовании структуры МКФ-ВАО компаунда методом СЭМ установлено, что компаунд состоит из 2 основных фаз: фазы матрицы $Mg_x(K,Na)_yPO_4 \cdot (3-6)H_2O$, где $2x+y=3$, подобной К-струвиту, а также KNO_3 . Отмечено, что компаунд содержит отдельные включения, в том числе содержащие Cs в системе $Mg_x(Cs,K)_yPO_4 \cdot nH_2O$, а также ортофосфаты Cs, Sr и Nd или их смеси.

Дифференциальные скорости выщелачивания макрокомпонентов МКФ-ВАО компаунда в стандартном тесте⁹ на 91 сутки контакта с водой составили, $г/(см^2 \cdot сутки)$: Mg – $6,7 \cdot 10^{-6}$; K – $3,0 \cdot 10^{-4}$ и P – $1,2 \cdot 10^{-4}$, что соответствует данным для исходной МКФ матрицы.

В работе исследованы образцы МКФ компаунда для иммобилизации ВАО после переработки СНУП ОЯТ на примере имитаторов отходов: растворов смесей 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 (МКФ-хлориды 1 и МКФ-хлориды 2, таблица 1); суспензия карбоната кальция как форма отходов ¹⁴C (МКФ-карбонат, таблица 1). Получены образцы компаундов, содержащих до 20 масс. % хлоридов и до 50 масс. % карбоната кальция, обладающие прочностью на сжатие не менее 15-20 МПа, значительно превышающей минимальные пределы прочности цементированных и остеклованных РАО (5 и 9 МПа соответственно) (рисунок 11). При исследовании фазового состава компаунда с отвержденными смесями хлоридов идентифицированы не только целевая фаза матрицы, но и кристаллическая фаза $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$ со структурой Cs-струвита (рисунок 12), в которой иммобилизован цезий.

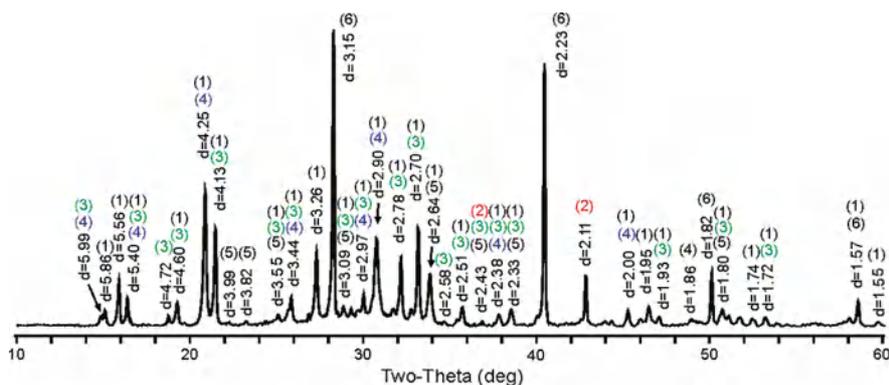


а)



б)

Рисунок 11 – Прочность на сжатие образцов компаунда с иммобилизованным имитатором отработавшего электролита (а) и карбоната кальция как формы отходов радиоуглерода (б)



1– $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$;
 2 - MgO ;
 3 – $MgHPO_4 \cdot 6H_2O$;
 4 – $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$;
 5– Li_3PO_4 ; 6- KCl

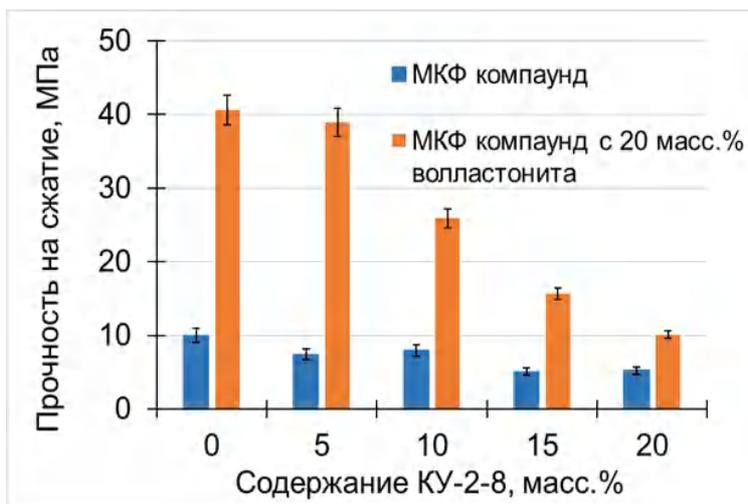
Рисунок 12 – Рентгеновская дифракционная картина МКФ-хлориды 2 компаунда

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. Предложен способ отверждения ОИОС на примере катионообменной смолы КУ-2-8. Допустимая степень включения смолы в МКФ-катионит компаунд (таблица 1) составила 20 масс.%; при этом необходимо введение в состав компаунда волластонита для повышения его однородности и механической прочности (**рисунок 13**).

Из данных на рисунке 13 видно, что при включении смолы до 20 масс.% прочность на сжатие образцов компаунда составляла 5-10 МПа, а введение в состав компаунда до 20 масс.% волластонита в качестве минерального наполнителя способствует повышению прочности компаунда в 2–4 раза. Так, при максимальном наполнении по смоле 20 масс.% прочность составляла $10,1 \pm 0,5$ МПа.



а)



б)

Рисунок 13 – Фотография образцов МКФ-катионит компаунда, содержащих 20 масс.% волластонита (а) и их прочность на сжатие в зависимости от содержания смолы (б)

Таким образом, в главе 3 показано сохранение целевой минералоподобной фазы МКФ матрицы при отверждении имитаторов различных РАО. Установлено, что компоненты отходов, в том числе ионы цезия, стронция, РЗЭ, уранила, натрия, аммония, входят в состав фосфатных соединений.

Глава 4¹⁰ посвящена экспериментальным исследованиям гидролитической устойчивости компаундов, содержащих различные иммобилизованные имитаторы РАО, которая определяет степень закрепления радионуклидов и определяется при проведении стандартных тестов.

Исследованы компаунды, полученные при отверждении имитаторов накопленных щелочных ВАО - декантатов и шлама - в соответствии с разработанными методиками подготовки имитаторов отходов. Предложены способы подготовки отходов, направленные на перевод мобильных радионуклидов в малоподвижное состояние. Связывание цезия достигается при осаждении труднорастворимых смешанных ферроцианидов элемента. Для предварительной сорбции анионных форм технеция и йода использовали анионит АВ-17. Так, подготовка имитатора щелочного декантата включала его нейтрализацию ортофосфорной кислотой до pH~8, внесение смолы АВ-17 в СI-форме, а также реагентов для получения ферроцианида калия-никеля $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ (ФЦКН). Для связывания катионов цезия в ФЦКН в полученный имитатор ВАО вносили в виде солей тригидрат гексацианоферрата(II) калия $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (ООО «Химмед», Москва, Россия) и гексагидрат нитрата никеля(II) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ООО «АО Реахим», Москва, Россия) для получения соединения в количестве около 1,0% от массы компаунда.

Полученные компаунды испытывали в соответствии с тестами ANS 16.1¹¹ (монолитный образец, 90 суток, бидистиллированная вода, 23 ± 2 °C), PCT¹² (размолотый образец, 7 суток, бидистиллированная вода, 90 ± 2 °C) и TCLP¹³ (монолитный образец, 1 сутки, «Extraction fluid #1» с pH 4,93, 23 ± 2 °C). Содержание радионуклидов в растворах после выщелачивания определяли радиометрическим методом, в том числе ^{137}Cs – методом гамма-спектрометрии с использованием спектрометра Canberra с детектором из высокочистого германия; ^{90}Sr – на радиометре УМФ 2000 (Россия); ^{239}Pu , ^{237}Np и ^{241}Am - с использованием альфа-спектрометра Alpha Analyst, Canberra (США).

Полученные данные в тесте ANS 16.1¹¹ использовали для расчета величин эффективной диффузии D_i (см²/с) и индексов выщелачиваемости нуклида i L_i согласно формуле (3):

$$D_i = \pi \left[\frac{a_n / A_0}{(\Delta t)_n} \right]^2 \left[\frac{V}{S} \right]^2 T; L_i = \frac{1}{10} \sum_1^{10} [-\log(D_i)] \quad (3),$$

¹⁰ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, из списка работ: № 1, 2, 4, 5, 8, 9, 11-13, 16, 19, 20, 25, 30, 31

¹¹ Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure. ANSI/ANS-16.1-1986.

¹² 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).

¹³ Environmental Protection Agency Method 1311. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). Rev. 0, 1992.

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.

Установлено, что полученные образцы компаунда обладали высокой устойчивостью по отношению к выщелачиванию изотопов актинидов ²³⁹Pu, ²³⁷Np и ²⁴¹Am: индексы выщелачивания в тесте ANS 16.1¹¹ составляли значения 13-14 (**таблица 4**). 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 требованиям⁴ к остеклованным ВАО. При этом следует отметить высокую эффективность разработанных методик подготовки имитаторов отходов к отверждению. Так, индексы выщелачивания ¹³⁷Cs снизились в среднем на 2,1, а ⁹⁰Sr – на 1,1. Установленные индексы выщелачивания радионуклидов технеция, йода и селена также составили низкие значения - около 9-11.

Таблица 4 – Индексы и скорости выщелачивания радионуклидов из МКФ компаунда согласно стандарта ANS 16.1¹¹ (* - 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)	-

Величину нормализованной скорости выщелачивания компонентов в тесте РСТ¹² рассчитывали по формуле (4):

$$R = \frac{c \cdot V}{S \cdot f \cdot t} \quad (4),$$

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 компаундов отмечены крайне низкие скорости выщелачивания (**таблица 5**). Так, скорость выщелачивания цезия составила 7,3·10⁻⁵ г/(м²·сутки).

Таблица 5 – Устойчивость МКФ компаунда к выщелачиванию в тесте РСТ¹²

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	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Сравнение полученных результатов в тесте TCLP¹³ с допустимыми пределами¹⁴ (таблица 6) указало на то, что МКФ компаунд также способен надежно удерживать экологически опасные элементы.

Таблица 6 – Содержание опасных элементов в растворе после выщелачивания из МКФ компаунда в тесте TCLP¹³

Элементы	Содержание элемента в растворе после выщелачивания, мг/л		Допустимые пределы ¹⁴
	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

Показана устойчивость к выщелачиванию МКФ-САО компаунда с иммобилизованным имитатором высокосолевых САО согласно тесту⁹. Так, дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из МКФ-САО компаунда на 28-е сутки контакта с водой составляла, г/(см²·сутки): ¹³⁷Cs –

¹⁴ U.S. EPA, 1994. 40 CFR Part 268.45 for Treated Wastes.

$1,6 \cdot 10^{-4}$; ${}^{90}\text{Sr} - 6,9 \cdot 10^{-6}$; ${}^{239}\text{Pu} - 4,3 \cdot 10^{-7}$; ${}^{241}\text{Am} - 1,8 \cdot 10^{-6}$ (рисунок 14), что значительно ниже данных для цементных компаундов.

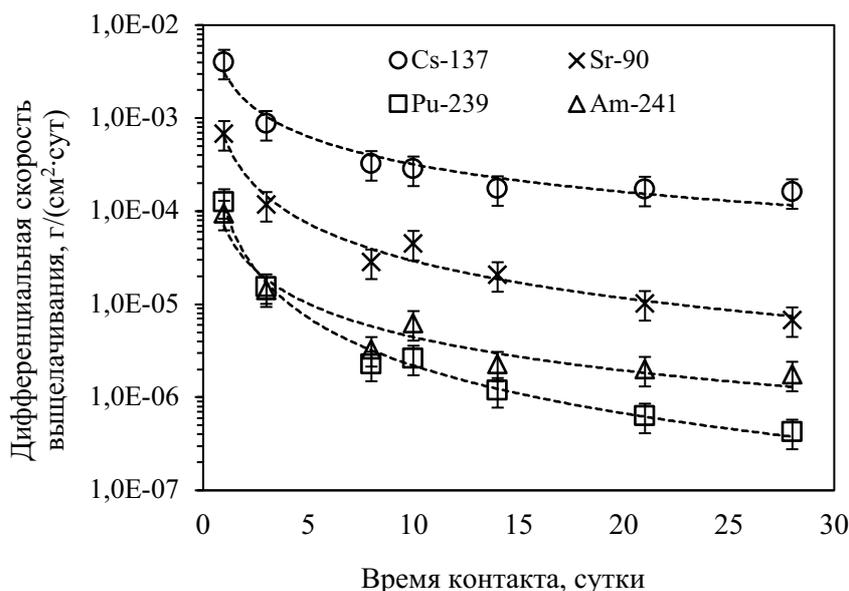


Рисунок 14 – Дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из МКФ-САО компаунда

Механизм выщелачивания радионуклидов из МКФ-САО компаунда оценивали согласно модели диффузии де Гроота и ван дер Слоота¹⁵ по углу наклона прямой зависимости логарифма выхода элемента $\log V_i$ от логарифма времени $\log(t)$ в соответствии с уравнением (5):

$$\log(V_i) = A \log(t) + \log [U_{\max} d (De/\pi)^{1/2}] \quad (5),$$

где U_{\max} – максимальное выщелоченное количество, мг/кг; d – плотность, кг/м³; V_i – суммарный выход элемента i из твердого образца за время контакта с раствором, мг/м², который рассчитывали согласно уравнению (6):

$$V_{i,n} = C_{i,n} \cdot (L/S) \cdot (t_n)^{1/2} / ((t_n)^{1/2} - (t_{n-1})^{1/2}) \quad (6),$$

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 (5) отвечает следующий механизм выщелачивания элементов: $A < 0,35$ – вымывание с поверхности или обеднение поверхностного слоя (в течение или в конце теста); $0,35 < A < 0,65$ – диффузия; $A > 0,65$ – растворение.

В результате установлено, что несмотря на схожее монотонное снижение скорости выщелачивания радионуклидов в зависимости от времени контакта образцов компаунда с водой (рисунок 14) механизм их выщелачивания различается и может изменяться в течение теста (рисунок 15). Так, поведение при выщелачивании ${}^{137}\text{Cs}$, ${}^{90}\text{Sr}$, ${}^{239}\text{Pu}$ и ${}^{241}\text{Am}$ в первые 7 суток теста в целом идентично и определялось их вымыванием с поверхности образцов компаунда:

¹⁵ 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

тангенсы углов наклона прямых $-0,03$, $-0,15$, $-0,68$ и $-0,36$, соответственно. При продолжении контакта образцов с водой механизмы выщелачивания этих радионуклидов становились различными. Выщелачивание ^{137}Cs и ^{241}Am выходило на стационарный диффузионный режим выхода радионуклидов из внутренних слоев компаунда: тангенсы углов наклона прямых $0,57$ и $0,43$ соответственно. Тогда как в случае ^{90}Sr и ^{239}Pu – продолжалось их вымывание и обеднение поверхностного слоя компаунда ($-0,15$ и $-0,26$ соответственно), что в конечном итоге приводит к образованию поверхностного защитного слоя компаунда и более сниженной скорости выщелачивания этих радионуклидов.

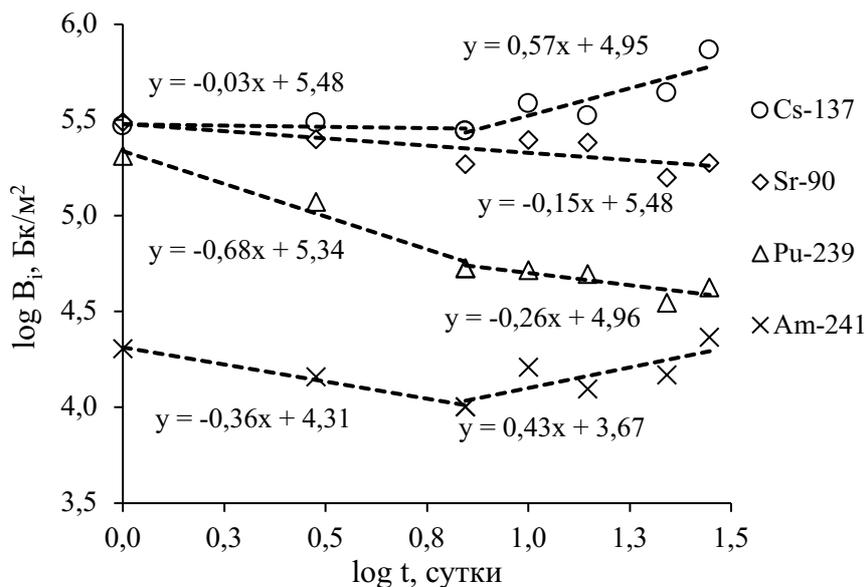


Рисунок 15 –
Зависимость логарифма выхода радионуклидов из МКФ-САО компаунда от логарифма времени его контакта с водой

Показана высокая гидrolитическая устойчивость МКФ-ВАО компаунда (таблица 1) с иммобилизованным имитатором ВАО после переработки ОЯТ ВВЭР-1000. Установлено, что дифференциальная скорость выщелачивания в тесте⁹ на 90-92 сутки контакта с водой составила, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сутки})$: для ^{137}Cs – $4,6 \cdot 10^{-7}$; ^{90}Sr – $9,6 \cdot 10^{-7}$; ^{239}Pu – $3,7 \cdot 10^{-9}$ (**рисунок 16**), что соответствует требованиям⁴ к стеклоподобному компаунду (^{137}Cs - не более 10^{-5} $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$; ^{90}Sr - не более 10^{-6} $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$; ^{239}Pu - не более 10^{-7} $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$).

На основе результатов применения модели¹⁵ к полученным данным установлено, что механизм выщелачивания радионуклидов зависит как от их природы, так и от времени контакта компаунда с водой (**рисунок 17**). В первые 14 суток контакта компаунда с водой коэффициент уравнения линейной зависимости $\log(B_i)$ от $\log(t)$ для ^{137}Cs составлял $1,04$, что соответствует выходу части несвязанного ^{137}Cs с поверхностного слоя компаунда. При продолжении контакта компаунда с водой до 91 суток механизм выщелачивания ^{137}Cs соответствовал обеднению поверхностного слоя компаунда ($-1,71$). Выщелачивание ^{90}Sr определялось 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 происходил в результате 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) привело к формированию более устойчивого поверхностного слоя, что в свою очередь обеспечило снижение скорости выщелачивания ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{239}Pu . Можно предположить, что впоследствии выщелачивание радионуклидов будет определяться их диффузией из внутренних слоев компаунда.

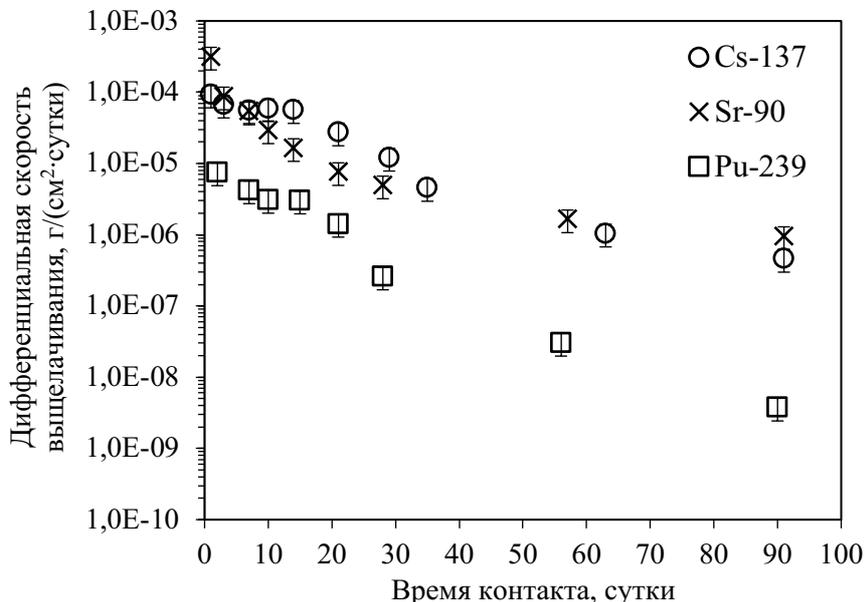


Рисунок 16 – Дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из МКФ-ВАО компаунда, содержащего 23 масс.% волластонита

Скорости выщелачивания компонентов МКФ-ВАО компаунда согласно стандарта РСТ¹² с учетом его удельной поверхности 48,7 м²/г составили, г/(см²·сутки): для магния $1,4 \cdot 10^{-11}$, калия $1,4 \cdot 10^{-7}$, фосфора $4,3 \cdot 10^{-8}$, урана $1,2 \cdot 10^{-9}$ и неодама $6,2 \cdot 10^{-12}$, что оказалось ниже известных данных о скорости их выщелачивания из стеклоподобного компаунда.

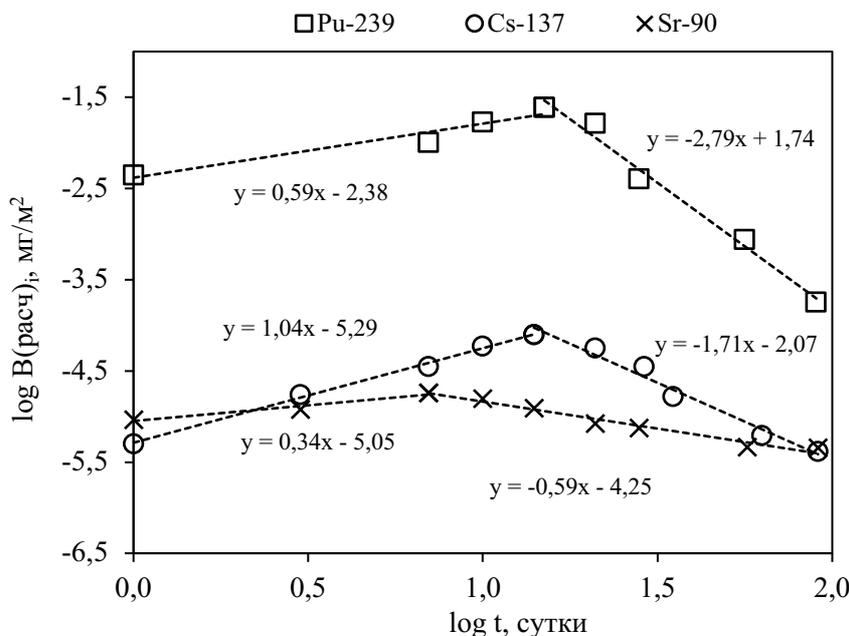


Рисунок 17 – Логарифмическая зависимость выхода радионуклидов из МКФ-ВАО компаунда, содержащего 23 масс.% волластонита

При исследовании МКФ-хлориды 1 компаунда, содержащего до 20 масс.% смеси хлоридов имитатора отработавшего электролита и 28,6 масс.% цеолита, в тесте⁹ установлено, что дифференциальная скорость выщелачивания ^{137}Cs на 90 сутки контакта с водой составила около 10^{-4} г/(см²·сут) (рисунок 18, кривая 1).

Показана устойчивость к выщелачиванию ^{137}Cs из МКФ-катионит компаунда, содержащего 20 масс.% катионообменной смолы КУ-2-8 и 20 масс.% волластонита. Установлено, что МКФ матрица обеспечивала дифференциальную скорость выщелачивания ^{137}Cs из полученного МКФ-катионит компаунда на уровне 10^{-5} г/(см²·сутки) (рисунок 18, кривая 2).

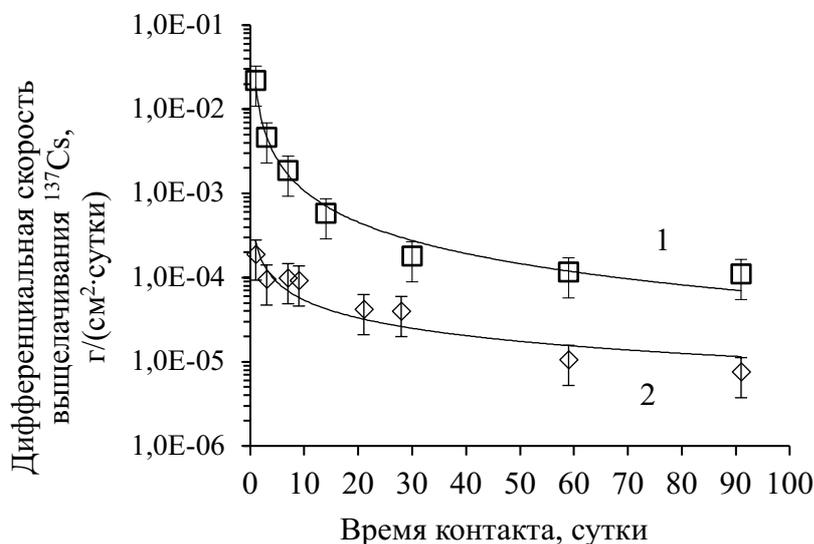


Рисунок 18 – Дифференциальная скорость выщелачивания ^{137}Cs из образцов компаундов, содержащих 20 масс.% LiCl-KCl-CsCl и 28,6 масс.% цеолита (кривая 1) и 20 масс.% смолы КУ-2-8 и 20 масс.% волластонита (кривая 2)

Таким образом, в главе 4 продемонстрировано соответствие устойчивости МКФ компаунда к выщелачиванию иммобилизованных радионуклидов действующим требованиям к отвержденным РАО в зависимости от подходов к захоронению отходов (цементному или стеклоподобному компаунду).

В главе 5¹⁶ 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.

Устойчивость к термическим циклам определяли на примере МКФ-САО компаунда согласно методики¹⁷ в тест-камере тепла и холода МК-53 (Binder, Германия), диапазон температур (–40...+40) °С. Подтверждено сохранение прочности на сжатие компаунда $13,1 \pm 1,5$ МПа, что соответствует нормативным требованиям⁴.

Исследование поведения МКФ матрицы и МКФ-ВАО компаунда при термообработке проводили методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК) в воздушной атмосфере при температурах до 800 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин (STA 409 PC Luxx, Netzsch, Германия), а также масс-спектрометрии образованной газовой

¹⁶ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, из списка работ: № 6, 8, 11, 17, 22

¹⁷ 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.

фазы. Установлено, что термическое воздействие приводило к дегидратации матрицы, а максимум эндотермического эффекта соответствовал температуре около 120 °С (**рисунок 19**). При нагреве МКФ-ВАО компаунда происходило снижение его массы сначала за счет удаления связанной воды в интервале 100-450 °С, а затем, очевидно, в результате разложения нитратов элементов при 450-680 °С.

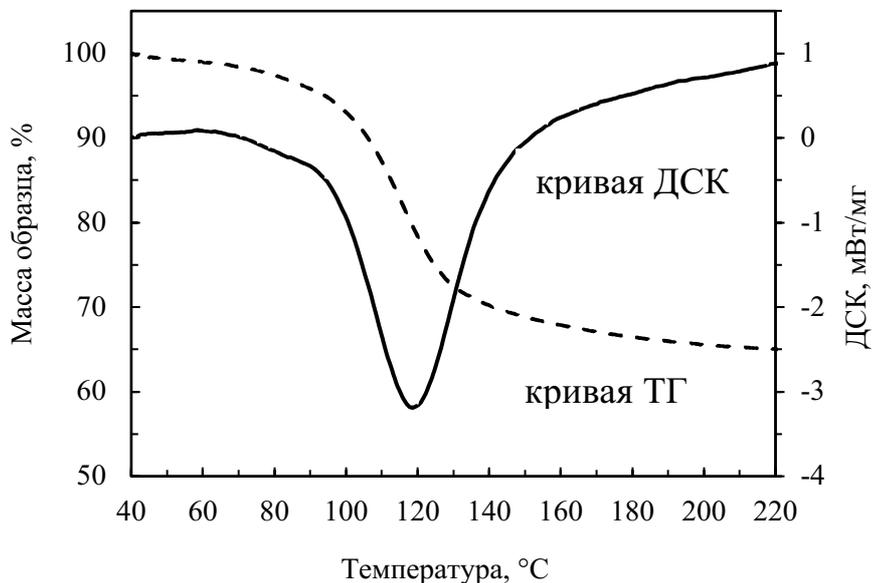


Рисунок 19 – Термическая устойчивость МКФ матрицы по данным метода ТГ/ДСК

При этом отмечено, что удаление связанной в компаунде воды при нагреве 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 $Mg(K,Na)PO_4$. С другой стороны прочность на сжатие матрицы и МКФ-ВАО компаунда при такой температурной обработке значительно снижалась – до значений ниже 5 МПа. При этом показано, что введение в состав МКФ-ВАО компаунда минеральных добавок волластонита (23–29 масс.%) (**рисунок 20**) или цеолита (17–23 масс.%) позволяет сохранять высокую прочность на сжатие компаунда 15–20 МПа при нагревании до 450 °С.

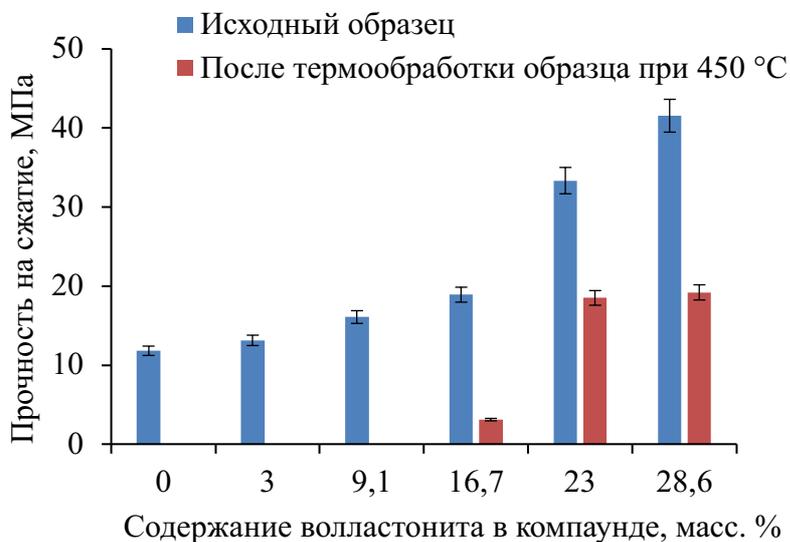


Рисунок 20 – Влияние добавок волластонита на термическую стойкость МКФ-ВАО компаунда

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). Коэффициент термического расширения исследуемого компаунда в интервале 250–550 °С составил в среднем $11,6 \cdot 10^{-6}$ 1/°С, что соответствует требованиям⁴ к остеклованным ВАО.

На установке лазерной вспышки LFA 457/2/G MicroFlash (Netzsch, Германия) определили коэффициент теплопроводности образца в интервале температур 20–500 °С. Показано, что коэффициент теплопроводности компаунда при 20 °С составил 0,56 Вт/(м·К), снижаясь до 0,40 Вт/(м·К) при 500 °С.

В главе 4 была показана эффективность предварительного связывания цезия при использовании ФЦКН, поэтому требовалось определить максимальную температуру разогрева МКФ-ВАО компаунда для сохранения его устойчивости к выщелачиванию ¹³⁷Cs. Установлено, что МКФ-ВАО компаунд, полученный после предварительного связывания цезия в ФЦКН и содержащий 23–28 масс.% волластонита, обладает термической устойчивостью до 270 °С (**рисунок 21**). Скорость выщелачивания ¹³⁷Cs в тесте⁹ при 23±2 °С удовлетворяла нормативным требованиям⁴ к отвержденным ВАО - не более 10⁻⁵ г/(см²·сут).

Исследовали также другие способы иммобилизации цезия для обеспечения термической устойчивости МКФ-ВАО компаунда. Так, известно, что для выделения и концентрирования цезия из природных и техногенных растворов используют природные цеолиты. 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) (*полученные образцы обозначены как МКФ-Ц и МКФ-МОР соответственно*); площадь поверхности сорбентов составляла 17,5 и 464,0 м²/г, соответственно.

Перспективным способом связывания изотопов цезия также является использование кремний-вольфрамовой кислоты H₈[Si(W₂O₇)₆]×nH₂O (КВК), так как катионы Cs⁺ могут входить в структуру КВК за счет ионного обмена с водородом, образуя нерастворимую в воде фазу. В работе также исследовали комбинированный способ связывания изотопов цезия, который включал осаждение цезия в подготовленном имитаторе ВАО с использованием КВК (ООО «АО Реахим», Москва, Россия) с последующей сорбцией оставшегося в растворе цезия на цеолите Сокирнит (*полученный образец обозначен как МКФ-КВК-Ц*). Полученные смеси нейтрализованного имитатора ВАО с сорбентами перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут, что обеспечивало достижение сорбционного равновесия.

Установлено, что введение в состав полученных образцов МКФ-ВАО компаунда природных или искусственных цеолитов позволяет сохранить требуемую прочность на сжатие 10–25 МПа при нагревании компаунда до 450 °С (**рисунок 22**). При этом скорость выщелачивания ¹³⁷Cs оказалась в среднем на порядок выше данной величины для стекла (**рисунок 23**), поэтому МКФ

компануд с цеолитами может быть перспективным для отверждения САО и ВАО после выделения из них цезий-содержащей фракции.

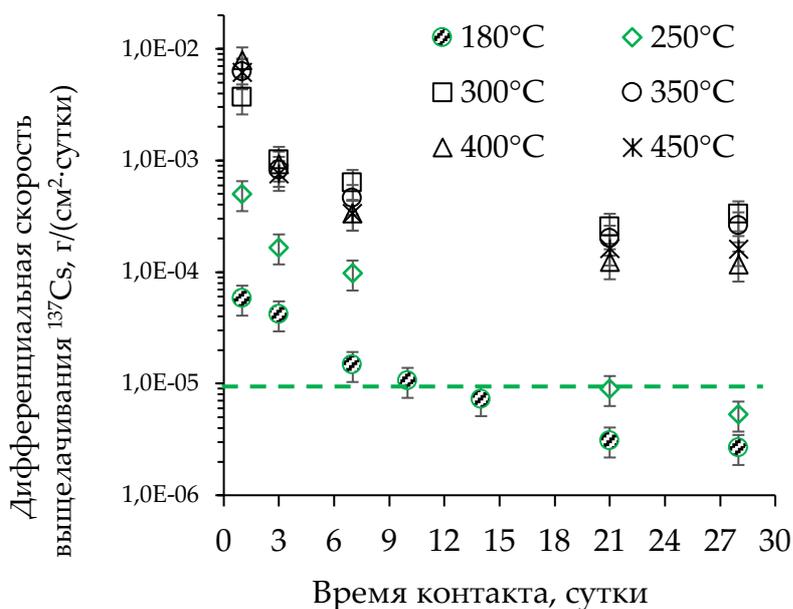
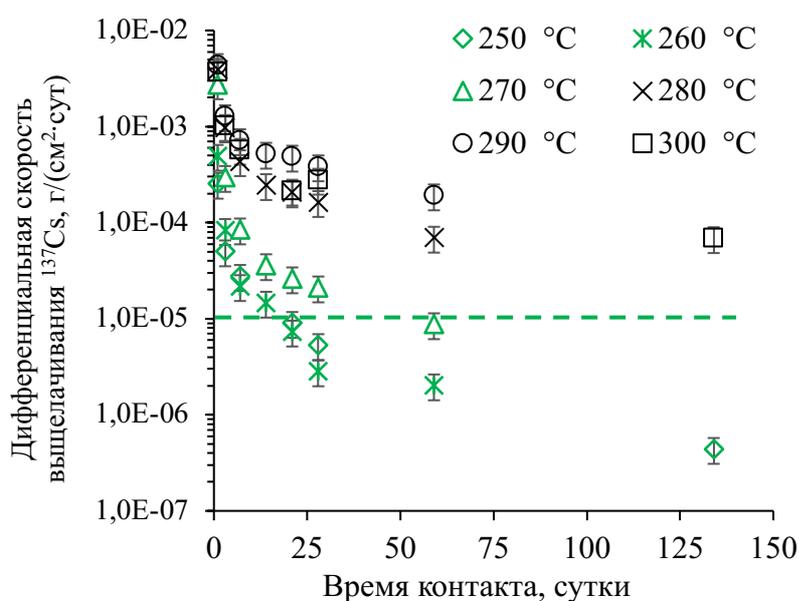


Рисунок 21 –
а) Кинетические кривые скорости выщелачивания ^{137}Cs из образцов МКФ-ФЦКН-В компануда в зависимости от температуры: в интервалах 180-450°C (а) и 250-300°C (б)



б) (зеленая пунктирная линия – граница требований к скорости выщелачивания ^{137}Cs для остеклованных ВАО)

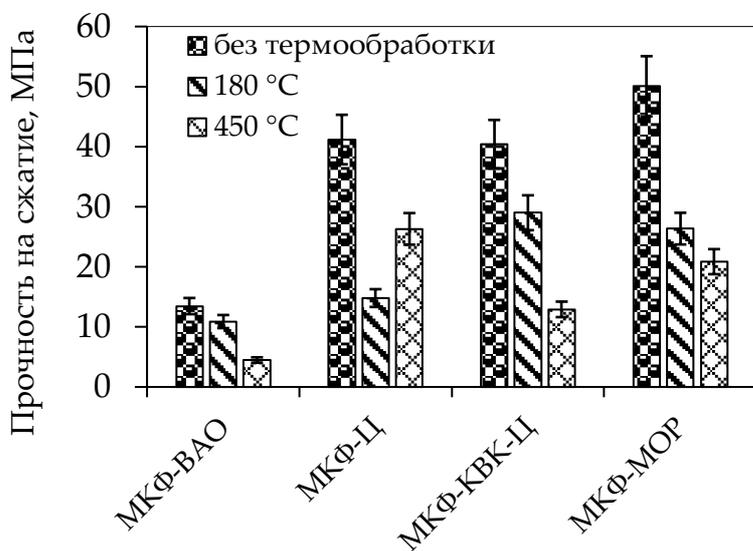


Рисунок 22 – Прочность на сжатие МКФ компанудов, полученных при отверждении имитатора ВАО и содержащих цеолиты, в зависимости от температуры термообработки

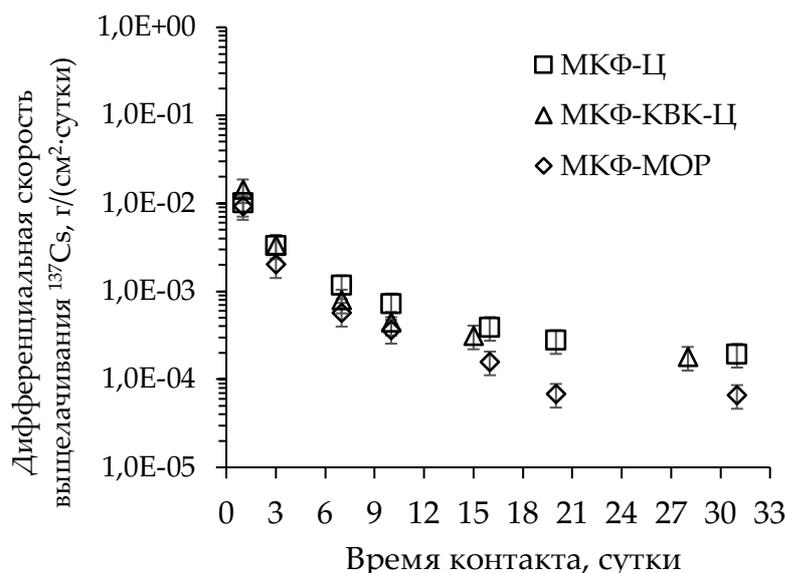


Рисунок 23 – Дифференциальная скорость выщелачивания ^{137}Cs из дегидратированных компаундов, полученных при отверждении имитатора ВАО и содержащих цеолиты

Таким образом, установлено, что МКФ-ВАО компаунд, содержащий ФЦКН и волластонит, является эффективной альтернативой промышленному стеклоподобному компаунду для отверждения ВАО после переработки ОЯТ ВВЭР-1000, так как обеспечивает низкие скорости выщелачивания ^{137}Cs и других радионуклидов, в том числе при нагревании компаунда. Так, дифференциальные скорости выщелачивания ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{239}Pu из МКФ-ВАО компаунда (**рисунок 24**), предварительно дегидратированного при нагревании, сохраняются на необходимом низком уровне (см. рисунок 16), соответствующем требованиям к отвержденным ВАО.

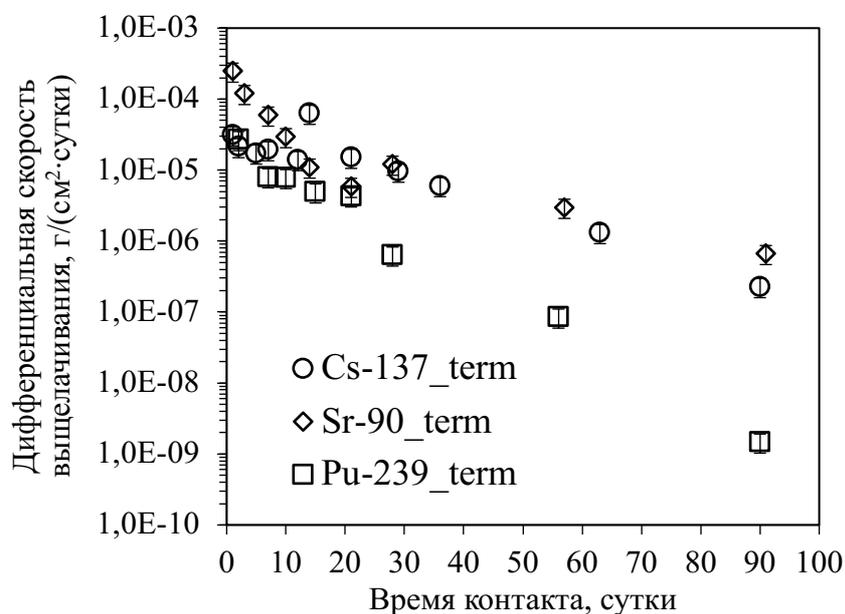


Рисунок 24 – Дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из МКФ-ВАО компаунда, содержащий ФЦКН и 28 масс.% волластонита, после удаления связанной воды при нагревании (индекс term)

Установлено, что прочность на сжатие МКФ-хлориды 1 компаунда, содержащего до 20 масс.% смеси LiCl-KCl-CsCl как имитатора отработавшего электролита и 28,6 масс.% цеолита, составлявшая от 17 до 25 МПа при повышении количества хлоридов от 10 до 20 масс.% соответственно, снижалась после термообработки компаунда при 180 и 450 °С до 15–20 и 9–13 МПа соответственно (**рисунок 25**). При этом прочность компаунда сохранилась на уровне требований к отвержденным ВАО.

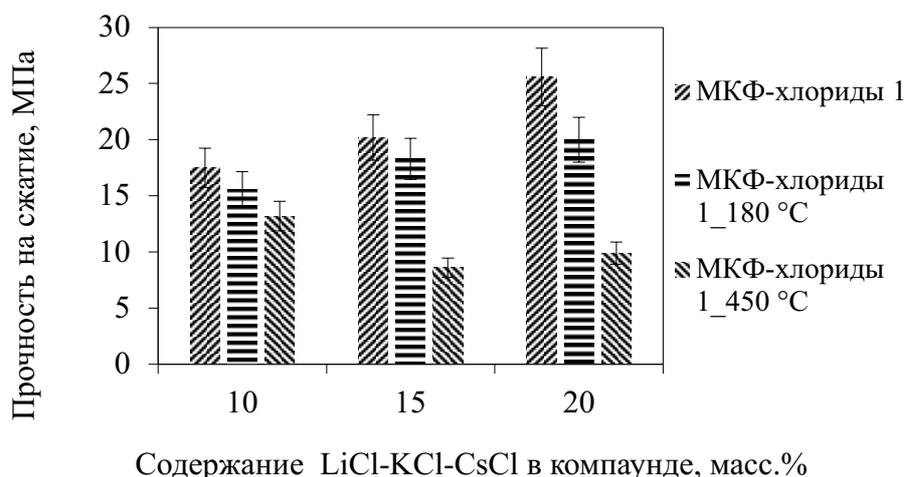


Рисунок 25 –
Прочность на сжатие МКФ-хлориды 1 компаунда

Дифференциальная скорость выщелачивания ^{137}Cs из термообработанных образцов МКФ-хлориды 2 компаунда в тесте⁹ на 28-е сутки контакта образцов с водой составляла около $(2-3) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) (рисунок 26), что указало также на сохранение устойчивости к выщелачиванию радионуклидов компаунда.

Таким образом, на основании полученных результатов, приведенных в главе 5, сделано заключение об устойчивости МКФ компаунда, полученного в выбранных в работе условиях при отверждении имитаторов РАО различной природы, при температурных циклах и при воздействии повышенных температур.

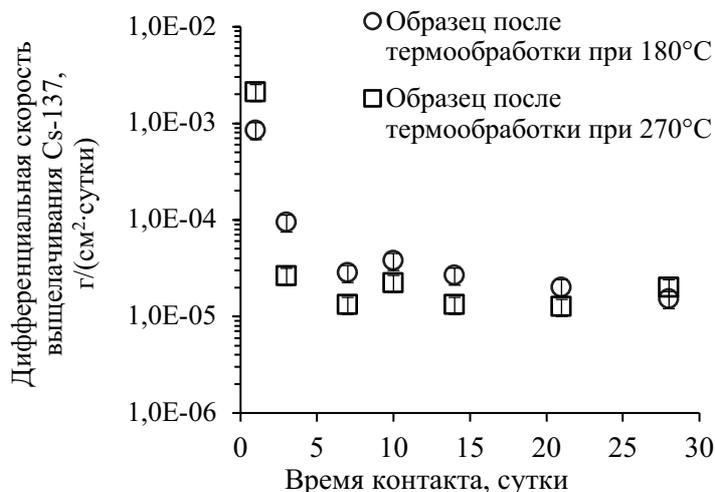


Рисунок 26 – Скорость выщелачивания ^{137}Cs из МКФ-хлориды 2 компаунда после его термообработки

В главе 6¹⁸ рассмотрены результаты экспериментальных исследований радиационной устойчивости компаунда по данным их механической прочности, структуры и гидrolитической устойчивости, а также оценено влияние радиационных эффектов, после облучения компаундов ускоренными электронами, гамма-облучения, а также внутреннего облучения альфа-частицами с поглощенными дозами, которые имитируют воздействие на компаунд в условиях длительного хранения отвержденных РАО. Полученные данные сравнивали с требованиями к цементному и стеклоподобному компаундам как матрицам для САО и ВАО соответственно.

¹⁸ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, из списка работ: № 1, 2, 5, 14, 15, 25

Так, радиационную стойкость матрицы САО оценивали по его механической прочности, которая должна сохраняться не менее 5 МПа после облучения с поглощенной дозой 1 МГр. При этом матрица для ВАО характеризуется радиационной стойкостью при условии соответствия своих характеристик, прежде всего механической прочности и устойчивости к выщелачиванию, после воздействия ионизирующего бета- и гамма-излучения излучения с дозой не менее 10^8 Гр, что является прогнозируемой поглощенной дозой за период захоронения отвержденных ВАО около 10 000 лет.

Радиационную устойчивость МКФ-САО компаунда 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. Установлено, что прочность на сжатие образцов МКФ-САО компаунда после облучения ускоренными электронами с поглощенной дозой 1 МГр сохранилась - не ниже 10 МПа.

Облучение образцов компаунда с иммобилизованным имитатором отработавшего электролита на примере смеси хлоридов 2 и МКФ-ВАО компаунда проводили на ускорителе электронов непрерывного действия УЭЛР-1-25-Т-001 (НИИЯФ МГУ) 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.

Облучение МКФ компаундов, содержащих CaCO_3 как имитатор РАО с ^{14}C , проводили на площадке АО «НИИАР» при использовании импульсного линейного ускорителя электронов ИЛУ-6 с энергией до 2,5 МэВ. Время экспозиции для достижения поглощенных доз до 10^8 Гр определяли по калибровке пленочных дозиметров СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). 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.

Показано, что при облучении с поглощенной дозой до 10 МГр не изменялся фазовый состав компаунда с иммобилизованными имитаторами различных РАО, однако при облучении с поглощенной дозой до 100 МГр происходит радиолиз 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, например, обнаружено наличие фаз $Mg_2P_2O_7$ и $K_6P_6O_{18} \cdot 3H_2O$.

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 после облучения до поглощенной дозы 100 МГр (рисунок 27), что соответствует действующим требованиям⁴ к отвержденным ВАО.

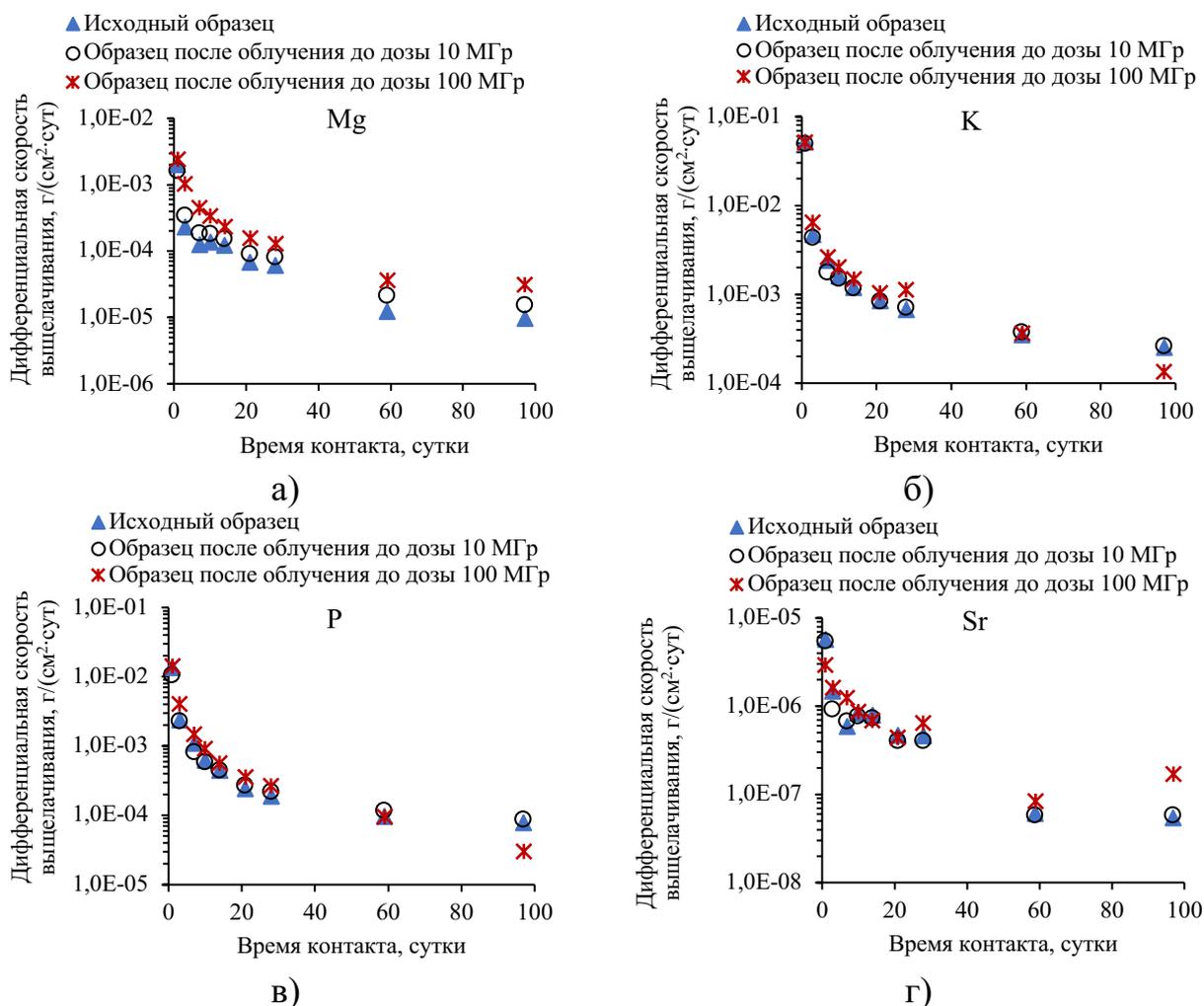


Рисунок 27 – Дифференциальная скорость выщелачивания макрокомпонентов Mg, K и P (а, б и в соответственно) и Sr (г) из образцов МКФ-ВАО компаунда, в том числе после облучения до поглощенных доз 10 и 100 МГр

Установлено, что увеличение содержания перекиси водорода в контактной воде как продукта ее радиолитического разложения 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.

Таким образом, в главе 6 приведены данные в подтверждение радиационной стойкости компаунда в соответствии с требованиями к отвержденным РАО различного уровня активности.

В главе 7¹⁹ рассмотрены основные результаты апробации МКФ матрицы, ее опытных и опытно-промышленных испытаний, в том числе выполненных и проводимых в настоящее время при научном сопровождении ГЕОХИ РАН на предприятиях атомной отрасли, а также приведены основные примеры практического использования матрицы для иммобилизации РАО различной природы.

Опытная апробация разработанного метода отверждения сильноокислых САО, содержащих актиниды и ионы аммония, с использованием МКФ матрицы проведена на ПО «Маяк»²⁰. Отверждение проводили в выбранных в работе условиях (глава 2). При синтезе компаунда объемом 20 л контролировали температуру процесса в течение двух суток; максимум температуры смеси составил 67 °С через 13 часов от начала эксперимента. Компаунд затвердел через 5 часов после дозировки MgO. Газовыделения в процессе синтеза МКФ компаунда не отмечено. Разработанный метод отверждения САО с использованием МКФ матрицы успешно апробирован в объеме до 200 л (**рисунок 28**); при этом использовали модифицированный контейнер для стеклоподобного фосфатного компаунда.

Особую актуальность в настоящее время приобретает задача отверждения ВАО Опытно-демонстрационного центра ФГУП «ГХК». 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». 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 данной технологии.

ФГУП «ГХК» при научном сопровождении ГЕОХИ РАН в рамках вышеуказанного проекта также проводит разработку технологии кондиционирования ОИОС. Для ионообменной очистки на ФГУП «ГХК» использовали катионит КУ-2-8 и анионит АВ-17-8, которые затем собирались на

¹⁹ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, из списка работ: № 24, 27, 29

²⁰ 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

хранение в резервуары, после завершения эксплуатации которых требуется перевести накопленные в них отходы в форму, соответствующую требованиям⁴.



Рисунок 28 –
Масштабирование
технологии отверждения
САО с использованием МКФ
матрицы в объеме 200 л²⁰

В процессе вывода из эксплуатации объектов реакторного производства одной из задач является утилизация донных отложений из бассейнов выдержки и перегрузки твэлов. Была разработана установка²¹ для кондиционирования донных отложений при использовании МКФ матрицы. Результатом практического использования МКФ матрицы стало кондиционирование около 300 м³ донных иловых отложений²².

Таким образом, на основе полученных результатов диссертационной работы в настоящее время в российских организациях накоплен уникальный, не имеющий аналогов в мире опыт апробации МКФ матрицы для отверждения РАО различного химического состава и уровня активности, образующихся после переработки ОЯТ и выводе из эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов.

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 $MgO : H_2O : KН_2PO_4 = 1 : 2 : 3$; 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

²¹ Патент РФ № 154091 Установка для кондиционирования донных отложений, содержащих радионуклиды. Измestьев А.М., Агапов Н.А., Мевиус В.В., Михенин Г.Н., Кузов В.А., Захарова Е.В., Ермолаев В.М. Бюл. № 22, 2015.

²² Мевиус В.В. Разработка технологий и практика реализации вывода из эксплуатации ЯРОО // Материалы заседания НТС №5 Госкорпорации «Росатом», тема «Прогноз развития науки и технологий завершающей стадии ЯТЦ», Москва, 30 марта 2015 г.

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 $(Mg,K,Cs,Sr,PЗЭ...)PO_4 \cdot xH_2O$, 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 $(-40...+40)$ °С и термической стойкости (в том числе коэффициенты термического расширения и теплопроводности $11,6 \cdot 10^{-6}$ 1/°С и около 0,5 Вт/(м·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 ± 2) °С. 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 $3,7 \cdot 10^{-9}$ г/(см²·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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. **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 (Q1. Импакт-фактор 2,485. WoS, Scopus), 60%.

2. **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.

Перевод статьи на английский язык: **Vinokurov S.E.**, Kulyako Y.M., Slyunchev O.M., Rovnyi S.I., Wagh A.S., Maloney M.D., Myasoedov B.F. Magnesium potassium phosphate matrices for immobilization of high-level liquid wastes // *Radiochemistry*. 2009. V. 51. N 1. P.65–72 (SJR 2020 0,28. WoS, Scopus), 43%.

3. **Vinokurov S.E.**, Kulikova S.A., Myasoedov B.F. Magnesium Potassium Phosphate Compound for Immobilization of Radioactive Waste Containing Actinide and Rare Earth Elements // *Materials*. 2018. V. 11. N 6. 976. (Импакт-фактор 3,057. WoS, Scopus). 90%

4. **Vinokurov S.E.**, Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Danilov S.S., Gromyak I.N., Myasoedov B.F. Investigation of the leaching behavior of components of the magnesium potassium phosphate matrix after high salt radioactive waste immobilization // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2018. V. 315. N 3. P.481–486 (Импакт-фактор 1,137. WoS, Scopus). 90%

5. **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 (Импакт-фактор 0,716. WoS, Scopus). 90%

6. **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.

Перевод статьи на английский язык: **Vinokurov S.E.**, Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Myasoedov B.F. Magnesium Potassium Phosphate Compound for Radioactive Waste Immobilization: Phase Composition, Structure, and Physicochemical and Hydrolytic Durability // *Radiochemistry*. 2018. V. 60. N 1. P.70–78) (SJR 2020 0,28. WoS, Scopus). 90%

7. **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.

Перевод статьи на английский язык: **Vinokurov S.E.**, Kulikova S.A., Belova K.Yu., Rodionova A.A., Myasoedov B.F. Phase Composition, Structure, and Hydrolytic Durability of a Uranium-Containing Magnesium Potassium Phosphate Compound // *Radiochemistry*. 2018. V. 60. N 6. P.644–647) (SJR 2020 0,28. WoS, Scopus). 90%

8. **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 (Импакт-фактор 1,137. WoS, Scopus). 90%

9. **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 (Q1. Импакт-фактор 1,846. WoS, Scopus). 90%

10. **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.

Перевод статьи на английский язык: **Vinokurov S.E.**, Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Tyupina E.A. Effect of Characteristics of Magnesium Oxide Powder on Composition and Strength of Magnesium Potassium Phosphate Compound for Solidifying Radioactive Waste // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. N 4. P.490–497) (Импакт-фактор 0,690. WoS, Scopus). 80%

11. 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. (Q1. Импакт-фактор 3,267. WoS, Scopus). 90%

12. 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 (Импакт-фактор 0,688. WoS, Scopus). 90%

13. 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 (Импакт-фактор 0,688. WoS, Scopus). 90%

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

Перевод статьи на английский язык: Dmitrieva A.V., Kalenova M.Yu., Kulikova S.A., Kuznetsov I.V., Koshcheev A.M., **Vinokurov S.E.** Magnesium-Potassium Phosphate Matrix for Immobilization of ^{14}C // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2018. V. 91. N 4. P. 641–646) (Импакт-фактор 0,690. WoS, Scopus). 33%

15. 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 ^{14}C // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 1. С.79–86.

Перевод статьи на английский язык: Lizin A.A., Yandaev D.M., Tomilin S.V., Golubenko I.S., Khamdeev M.I., Momotov V.N., Tikhonova D.E., Dmitrieva O.S., Kolobova A.A., Poglyad S.S., Dodonova M.V., Shadrin A.Y., Kalenova M.Y., Dmitrieva A.V., **Vinokurov S.E.**, Myasoedov B.F. Radiation and Chemical Stability of a Magnesium-Phosphate Matrix for ^{14}C Immobilization // Radiochemistry. 2020. V. 62. N 1. P.131–137) (SJR 2020 0,28. WoS, Scopus). 13%

16. Kulikova S.A., Belova K.Y., Tyupina E.A., **Vinokurov S.E.** Conditioning of spent electrolyte surrogate LiCl-KCl-CsCl using magnesium potassium phosphate compound // Energies. 2020. V. 13. N 8. 1963 (Q1. Импакт-фактор 2,707. WoS, Scopus). 75%

17. 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. (Q1. Импакт-фактор 2,707. WoS, Scopus). 90%

18. 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. (Импакт-фактор 2,474. WoS, Scopus). 38%

19. Kulikova S.A., Danilov S.S., Matveenkov 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. (Импакт-фактор 2,474. WoS, Scopus). 75%

20. **Vinokurov S.E.**, Kulikova S.A. Magnesium potassium phosphate matrix for the immobilization of radioactive waste generated during the reprocessing of mixed uranium plutonium nitride spent nuclear fuel // RAD Conference Proceedings. 2020. V. 4. P.11–17. (Scopus, РИНЦ) 90%

Иные публикации (в том числе патенты)

21. Патент 2381580, РФ. 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. (РИНЦ), 75%

22. Патент 2645737, РФ. 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. (РИНЦ) 90%

23. **Vinokurov S.E.**, Kulikova S.A., Myasoedov V.F. Magnesium potassium phosphate matrix for immobilization of actinide-containing radioactive waste // Progress in Nuclear Science and Technology. 2018. V. 5. P.148–152. 90%

24. **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 (РИНЦ, список ВАК) 90%

25. **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 (РИНЦ, список ВАК) 90%

26. **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 (РИНЦ, список ВАК) 90%

27. 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 (РИНЦ, список ВАК) 90%

28. 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 (РИНЦ, список ВАК) 38%

29. **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. XXXIII. №1 (211). С.22–24 (РИНЦ) 100%

30. Kulyako Yu.M., **Vinokurov S.E.**, Myasoedov V.F. Application of Ceramicrete matrices for low-temperature solidification of liquid actinides-containing wastes // In «Recent Advances in Actinide Sciences». Eds. R. Alvarez, N.D. Bryan and I. May. Cambridge, RSC Publishing. 2006. P.427–429. 90%

31. **Винокуров С.Е.**, Куликова С.А., Громяк И.Н. Химическая и механическая устойчивость низкотемпературных магний-калий-фосфатных компаундов для кондиционирования среднеактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. № 6 (175). С.106–108 (РИНЦ) 90%

32. Куликова С.А., **Винокуров С.Е.**, Погодаев А.В. Прочностные характеристики магний-калий-фосфатной матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. XXXI. №10 (191). С.28–30 (РИНЦ), 67%

33. Куликова С.А., **Винокуров С.Е.** Низкотемпературная магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации радиоактивных отходов // Успехи в

химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. № 6 (175). С.109–110 (РИНЦ) 90%

34. Белова К.Ю., Куликова С.А., **Винокуров С.Е.**, Тюпина Е.А. Имобилизация хлоридных отходов от пирохимической переработки ОЯТ с использованием магний-калий-фосфатной матрицы // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII. № 1 (211). С. 36–37 (РИНЦ) 75%

35. Куликова С.А., Белова К.Ю., **Винокуров С.Е.**, Тюпина Е.А. Гидролитическая устойчивость магний-калий-фосфатной матрицы, содержащей уран и лантан // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. XXXI. №10 (191). С.25–27 (РИНЦ) 75%

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность за помощь на всех этапах выполнения работы научному консультанту, академику Б.Ф. Мясоедову.

Автор выражает признательность соавторам выполненных работ и всем, кто оказывал помощь при проведении экспериментальных работ, в том числе сотрудникам ГЕОХИ РАН (Куликовой С.А., Родионовой А.А., Беловой К.Ю., Данилову С.С., Куляко Ю.М., Трофимову Т.И., Савельеву Б.В., Хамизову Р.Х., чл.-корр. РАН Колотову В.П., Громяк И.Н., Жилкиной А.В. и другим), ИФХЭ РАН (Стефановскому С.В., группе Беловой Е.В.), ИГЕМ РАН (чл.-корр. РАН Юдинцеву С.В., группе Крупской В.В.), МГУ (чл.-корр. РАН Калмыкову С.Н., Петрову В.Г., Матвеевко А.В. и другим), РХТУ (Тюпиной Е.А.), НИИЯФ МГУ (группе Кузнецова А.А.), АО НПП «Радий» (Конову М.А.), сотрудникам предприятий Госкорпорации «Росатом», в том числе ФГУП «ФЭО» (Горбуновой О.А.), ФГУП «ГХК» (Колупаеву Д.Н., Жабину А.Ю., Крючек Н.М., Пимонову А.В. и другим), ООО «ПРЭХ ГХК» (Меркулову И.А.), ФГУП «ПО «Маяк» (группе Слюнчева О.М.), ФГУП «Радон» (Горбунову В.А., Федоровой О.В. и другим), АО НИИАР (группе Лизина А.А.), ЧУ «Наука и инновации» (Шадрину А.Ю.), АО ВНИИНМ (группе Кашеева В.А.), АО ВНИИХТ (группе Каленовой М.Ю.), и других организаций.

Автор благодарит свою семью, родных и близких за поддержку при подготовке диссертационной работы.