

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАГНИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИИ: ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДА И ПЕРОКСИДОВ

© 2020 г. Г. Л. Быков, В. А. Ершов, Б. Г. Ершов*

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
*e-mail: ershov@ipc.rssi.ru

Получена 18.04.2019, после доработки 24.05.2019, принята к публикации 31.05.2019

Изучена радиационная стойкость магний-фосфатной керамики $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Показано, что действие γ -излучения ^{60}Co сопровождается образованием водорода. Кислород фиксируется в следовых количествах (менее 1% от водорода). При дозе 4–5 МГр выход водорода составляет примерно 0.055 ± 0.005 молекулы/100 эВ. При больших дозах накопление водорода достигает стационарного уровня. Установлено, что образующийся при радиоллизе гидратной воды «окислительный компонент» – пероксид водорода H_2O_2 , наиболее вероятно, взаимодействует с магнием с образованием пероксида магния – MgO_2 . Облучение не влияет заметно на механическую прочность магний-фосфатного компаунда.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, магний-фосфатная матрица, радиоллиз, водород

DOI: 10.31857/S0033831120030107

Безопасная утилизация жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является важнейшей задачей, которую необходимо решить для обеспечения успешного развития атомной энергетики. Технология изолирования ЖРО в устойчивые матрицы на основе портландцемента получила распространение для инкорпорирования отходов низкого и среднего уровня активности [1, 2]. При переработке радиоактивных отходов находят применение также магний-фосфатные матрицы (МФМ). В США была разработана магний-калий-фосфатная матрица ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) для инкорпорирования смешанных отходов низкого и среднего уровня активности [3, 4]. В патенте США [5] описан способ отверждения жидких и твердых отходов с применением магний-фосфатной керамики ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Некоторые виды ЖРО в соответствии с действующими нормативами в РФ не могут быть отверждены методами цементирования или остекловывания. Поэтому для таких отходов, содержащих актиниды и нитрат аммония, предлагают использовать магний-калий-фосфатный компаунд [6–9]. По мнению цитируемых авторов, использование «фосфатного цемента» может стать перспектив-

ным для решения проблемы отверждения высоко- [6, 7] и среднеактивных отходов [8, 9]. Подобные матрицы обладают рядом преимуществ по сравнению с используемыми промышленными методами отверждения. Это, прежде всего, большая емкость по отверждаемым РАО и более высокая плотность матрицы [6–9, 10].

Использование магний-фосфатной матрицы осложнено тем, что в условиях длительного хранения отвержденного РАО вследствие распада радионуклидов происходят радиационно-химические превращения ее компонентов. В первую очередь это вызвано радиоллизом воды. Как и в случае компаундов на основе портландцементов, вода в составе МФМ может разлагаться с образованием водорода, пероксида водорода и кислорода. Поэтому необходимо учитывать влияние излучения на свойства цементных материалов и в первую очередь образование водорода при разложении воды [11–13]. Ранее выполненные исследования действия ионизирующего γ -излучения ^{60}Co на матрицы на основе портландцемента подтверждают справедливость такого заключения [12, 13]. Было установлено, что происходит выделение значительных количеств

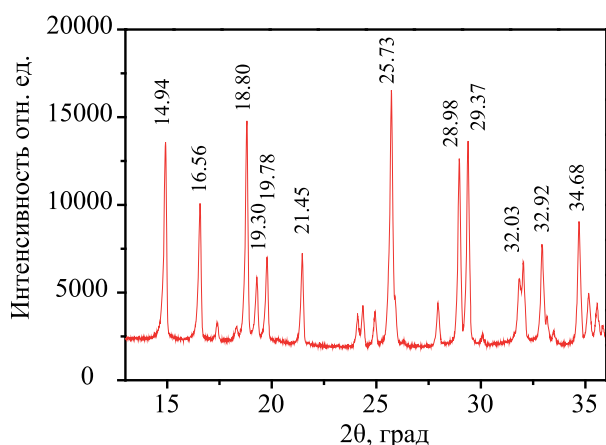


Рис. 1. Дифрактограмма магний-фосфатной керамики $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

водорода с выходом примерно 0.2 молекулы на 100 эВ поглощенной энергии излучения. Поэтому можно предполагать, что излучение радионуклидов при их распаде в фосфатных матрицах также будет сопровождаться выделением значительных количеств взрывоопасных газов, а также преобразованием состава и структуры матриц. Все это может заметно повлиять на их стойкость и, как результат, сказаться на безопасности их использования для отверждения ЖРО. Настоящая работа ставит своей задачей определить состав и количество выделяющегося газа в фосфатном компаунде на примере керамики $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и оценить ее радиационную стойкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Магний-фосфатные компаунды ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) изготавливались по известному способу [14]. Для этого смешивались и тщательно растирались 48 г тонкого порошка MgO (50 см^3) в 61%-ном растворе H_3PO_4 . После перемешивания в течение 15–20 мин смесь помещали в стеклянные ампулы размером $12.5 \times 1.5 \text{ см}$. Через 5 сут ампулы с затвердевшим цементом вакуумировали и запаивали. Затем проводили облучение на γ -источнике радиоактивного ^{60}Co . Отношение высоты к диаметру ($d : h$) столбца керамики в ампуле составляло примерно 6 : 1. После облучения ампулу вскрывали и присоединяли к измерительной аппаратуре для определения состава и количества образовавшихся газов (свободный объем в сумме составлял 11.2 см^3). Масса компаунда в опытах обычно составляла 23.9 г, а объем – 12 см^3 . Измеренная плот-

ность образцов магний-фосфатного цемента равна 1.98 г/см^3 .

Облучение проводили на γ -установке ^{60}Co , мощность дозы определяли с помощью ферросульфатного дозиметра; она составляла 4.5 кГр/ч .

Состав и количество газов определяли хроматографическим методом при комнатной температуре с использованием колонок, заполненных различными материалами, специфичными для анализа конкретных газов: а) для определения H_2 , N_2 , O_2 и CH_4 – цеолит 5А (СаА) фракции 0.125–0.4 мм, длина колонки 2 м; б) для определения NO , CO_2 – силикагель фракции 0.25–0.4 мм, длина колонки 2 м. В качестве газа-носителя использовали аргон высокой степени чистоты, детектор – катарометр с током 60 мА, скорость газа-носителя $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Измерения проводили на 4 образцах; представленные результаты являются усредненными значениями.

Структуру магний-фосфатного цемента изучали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре DRON-3. Механическую прочность фосфатной матрицы (образцы в форме цилиндра с диаметром 20 и высотой 20 мм) определяли на лабораторном прессе по нагрузке, вызывающей его разрушение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ осуществляли как для исходного сырья (твердой фазы), так и полученной магний-фосфатной керамики. Дифрактограмма содержит характерные для данного материала интенсивные полосы, которые указаны на рис. 1.

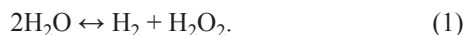
Рентгенограмма содержит интенсивные рефлексы в области 2θ 14.94° – 34.68° которые соответствуют рефлексам гидрофосфата магния состава $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ со структурой минерала ньюбеиита с орторомбической сингонией и пространственной группой $\text{P6}_3\text{ca}$ [15].

В таблице сопоставлены межплоскостные расстояния для $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ из базы данных с аналогичными значениями для материала, полученного в вышеописанных опытах. Хорошее совпадение подтверждает идентичность материалов.

Результаты хроматографического анализа показали, что при облучении магний-фосфатного компаунда в свободный объем ампулы выделяется преимущественно водород. Это вызвано ради-

олитическим разложением воды, составляющей примерно 28% массы компаунда. После каждого измерения ампулу вновь вакуумировали, запаивали и ставили на дальнейшее облучение. На рис. 2 представлена зависимость суммарного количества выделения водорода от поглощенной дозы.

Из данных, приведенных на рис. 2, можно заключить, что вплоть до дозы 4–5 МГр выделение водорода из материала происходит примерно линейно и пропорционально поглощенной дозе. Радиационно-химический выход на этом участке составляет 0.055 ± 0.005 молекулы/100 эВ. При более высоких дозах процесс выделения водорода замедляется и постепенно выходит на стационарное состояние. При дозе ≥ 12 МГр выход равен примерно 0.001 молекулы/100 эВ. Можно полагать, что в процессе облучения образующийся водород накапливается в твердой фазе и его концентрация в материале постепенно достигает предельного значения. Известно, что при радиоллизе воды наряду с водородом образуется пероксид водорода. Условно процесс выхода накопления водорода на стационарный режим можно связать с установлением равновесия типа



Повышение температуры ускоряет процесс диффузии газа в материале. Это обстоятельство необходимо учитывать при решении практических задач по инкапсулированию радиоактивных отходов в матрицу. Распад радионуклидов вызывает выделение тепла, что должно влиять на скорость выделения водорода. Поэтому было изучено выделение водорода в свободный объем при нагреве до 70°C предварительно облученного фосфатного цемента. Результаты для нескольких поглощенных доз представлены на рис. 2. Видно, что повышение температуры приводит к выделению из облученного материала дополнительного количества водорода. С увеличением поглощенной дозы относительная “температурная прибавка” снижается. Таким образом, помимо выделившегося водорода в объеме материала присутствует некоторое количество «растворенного» в нем газа.

Энергия ионизирующего излучения поглощается материалом со сложным составом пропорционально электронным долям составляющих компонентов. В гидратах солей вследствие большего потенциала ионизации катионов и анионов погло-

щения межплоскостных расстояний (d , Å) для $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

d_p , по базе данных	d_s , эксперимент
5.94218	5.99169
5.34050	5.39011
4.71226	4.74881
3.43942	3.47991
3.04153	3.05172
2.79115	2.80323
2.72261	2.72981

щенная ими энергия передается молекулам воды [16, 17]. Поэтому радиолитические превращения магний-фосфатного компаунда затрагивают в первую очередь содержащуюся в нем гидратную воду.

Известно [16, 18], что при радиоллизе жидкой воды происходит образование ионно-радикальных (гидратированного электрона e_{aq}^- , атома Н и гидроксильного радикала ОН) и молекулярных продуктов (H_2 и H_2O_2). Действие излучения на воду в МФМ ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) приводит к образованию конечных продуктов – водорода и пероксида водорода [реакция (1)]. Поскольку H_2O_2 неустойчив и склонен распадаться с образованием кислорода, можно было ожидать присутствия в составе выделяемого при облучении керамики газа, помимо водорода, также и кислорода. Однако измерения показали, что кислород практически не возникает на раннем этапе облучения вплоть до дозы 4–5 МГр, когда водород накапливается пропорционально поглощенной дозе. Только при дозах ≥ 4 –5 МГр фиксируются его появление в очень небольшом количестве. Так, в диапазоне доз от 4 до 11 МГр количество кислорода составляет примерно 0.05 – 0.2 см³. При этом не обнаруживается сколько-либо выраженной зависимости его выхода от поглощенной дозы. В то же время в этом же диапазоне доз выход водорода увеличивается от 6 до 12 см³, т.е. доля кислорода не превышает 1%. Можно говорить о присутствии всего лишь следов этого газа. Практическое отсутствие кислорода указывает на то, что пероксид водорода H_2O_2 , наиболее вероятно, сохраняется в объеме неорганического материала или, скорее всего, связывается его компонентами.

Аналогичная ситуация была ранее обнаружена нами также для бетона на основе портландцемента [12, 13]. При выделении значительного количества водорода при действии излучения на него появле-

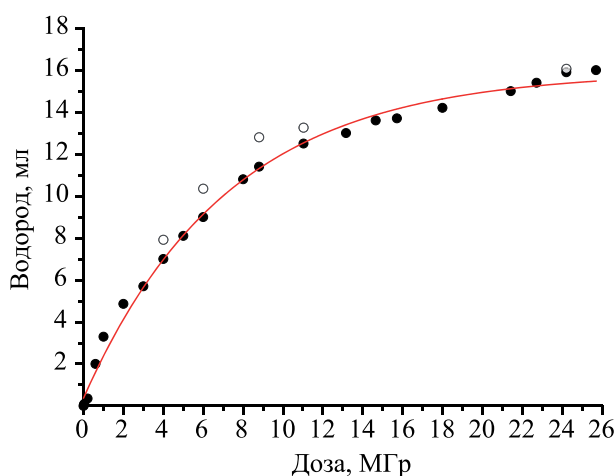
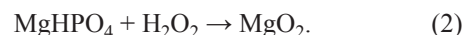


Рис. 2. Зависимость объема водорода от дозы при γ -облучении магний-фосфатного компаунда (масса 23.9 г, и соотношение $h : d = 6 : 1$). Мощность дозы 4.5 кГр/час. Черные кружки – после облучения, светлые – после дополнительного нагревания при 70°C.

ния кислорода также не наблюдалось. Это объяснялось тем, что вода в цементном компаунде насыщена солями, которые также способны принимать участие в радиолитических превращениях. В частности, они могут «поглощать» H_2O_2 . Гидроксид кальция в бетоне взаимодействует с H_2O_2 с образованием устойчивого и нерастворимого пероксида кальция $CaO_2 \cdot 8H_2O$. Пероксиды – содержат пероксигруппу $-O-O-$, и их образование характерно для щелочных и щелочноземельных металлов при их взаимодействии с пероксидом водорода [19]. Сходный процесс, по нашему мнению, имеет место и в случае магний-фосфатных цементов. Полученные результаты подтверждают этот вывод. В облученных магний-фосфатных компаундах нами был обнаружен пероксид магния MgO_2 . Для его выявления использовали известный способ анализа. Навеску (2 г) порошка материала (доза 1.5 МГр) выдерживали в 50 мл воды, далее добавляли 5 мл 50%-ной H_2SO_4 и титровали раствором 0.1 моль/л $KMnO_4$. Содержание MgO_2 составило $(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ моль на 1 моль основного вещества. Для проверки возможности образования MgO_2 в реакции H_2O_2 с $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ порошок керамики смешивали с раствором H_2O_2 , выдерживали в течение 10 мин и далее тщательно сушили в вакууме для удаления избытка пероксида водорода и воды. Химический анализ подтвердил образование в этих условиях MgO_2 . Исследования количествен-

ных закономерностей и свойств пероксидов в облученных фосфатных компаундах продолжаются.

Таким образом, можно заключить, что содержащийся в компаунде магний преобразует пероксид водорода, образующийся при радиолитическом гидролизе гидратной воды, в пероксид магния в реакции типа



Следует отметить, что образование и свойства MgO_2 хорошо изучены еще в прошлом веке. Это соединение устойчиво и широко используется в промышленности и медицине [19]. Пероксиды большинства щелочных и щелочноземельных металлов могут быть синтезированы непосредственно при обработке растворов их щелочей и солей пероксидом водорода [19]. Мы предполагаем, что подобное «связывание» окислительного продукта радиационного разложения воды – пероксида водорода H_2O_2 – имеет место при радиолитическом разложении различных фосфатных цементов ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ и др.), содержащих щелочные и щелочноземельные металлы. В результате при их облучении в газовую фазу выделяется преимущественно водород, а окислительные продукты радиолитического разложения накапливаются в объеме материала в виде пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Накопление окислителя, каким является MgO_2 , при γ -облучении $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ подавляет образование водорода вследствие усиления роли обратной реакции



В результате в процессе выделения водорода при облучении магний-фосфатных керамик устанавливается равновесие, проявляющееся в выходе образования водорода на стационарный режим (рис. 2):



Вследствие «фиксации» пероксида магния в магний-фосфатных керамиках эти материалы, а также бетоны на основе портландцемента при их использовании в качестве матриц для инкапсулирования РАО будут приобретать окислительные свойства в ходе их хранения вследствие действия ионизирующего излучения распадающихся радионуклидов.

Изучение механической прочности образцов МФЦ при комнатной температуре показало, что вплоть до поглощенной дозы 12 МГр она заметно

не меняется. Исходный материал и облученные до доз 5–12 МГр образцы разрушаются при нагрузке 56 ± 4 кг/см².

Таким образом, действие γ -излучения на магний-фосфатную керамику вызывает радиационно-химическое разложение содержащейся в ней воды и образование водорода. Его выход при поглощенных дозах до 4–5 МГр составляет примерно 0.055 молекулы на 100 эВ поглощенной энергии. При более высоких дозах выделение водорода замедляется. Повышение температуры увеличивает выделение водорода из облученного цемента. Важным является то, что радиолитическое разложение воды не сопровождается выделением кислорода. Это исключает образование гремучей смеси. Однако «окислительный компонент» радиолитической воды сохраняется в структуре МФМ (наиболее вероятно, в форме MgO_2), что, как можно ожидать, должно приводить к появлению у них окислительных свойств и коррозионной активности. Образование водорода не приводит к разбуханию или разрушению МФК. Нами не выявлено заметного изменения механической прочности материала даже при больших поглощенных дозах. Результаты проведенного исследования радиационной стойкости фосфатного цемента и образования водорода могут быть полезными для оценки уровня активности и типа радиоактивных отходов, которые могут быть инкорпорированы в эту матрицу.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа частично поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № АААА-А16-116121410087-6) и частично Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 19-03-00501).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage / Eds F. Bart, C. Cau-di-Coumes, F. Frizon, S. Lorente. Springer, 2013. P. 1. doi 10.1007/978-1-4614-3445-0
2. *Соболев И.А., Коренков И.П., Хомчик Л.М., Проказова Л.М.* Охрана окружающей среды при обезвреживании радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1989. 168 с.
3. *Singh D, Barber D, Wagh A, Strain R, Tlustochowicz M.* // Proc. Waste Management Conf. WM'98. Tucson, AZ, 1998.
4. *Wagh A.S., Strain R., Jeong S.Y., Reed D., Krause T., Singh D.* // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 265. P. 295.
5. Патент США №5645518 (G21F 9/20, 1997.07.08)
6. *Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyunchev O.M., Мясоедов Б.Ф.* // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 385, N 1. P. 189.
7. *Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Ваг А.С., Малоней М.Д., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 1. С. 56.
8. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Громьяк И.Н.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2016. Т. 30, № 6 (175). С. 106.
9. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф.* // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 105.
10. *Yang J.H., Shin J.M., Lee C.H., Neo C.M., Jeon M.K., Kang K.H.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 295. P. 211.
11. *Bouniol P., Thouvenot P.* // J. Chim. Phys. 1997. Vol. 94. P. 410.
12. *Ершов Б.Г., Юрик Т.К., Быков Г.Л., Гордеев А.В., Козлов П.В., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Глаголенко Ю.В.* // Вопр. радиац. безопасности. 2008. № 1. С. 3.
13. *Быков Г.Л., Гордеев А.В., Юрик Т.К., Ершов Б.Г.* // ХВЭ. 2008. Т. 42, № 3. С. 1.
14. *Abdelrazig, B., Sharp, J., El-Jazairi, B.* // Cement Concr. Res. 1988. Vol. 18, N 3. P. 415.
15. *Boistelle R., Abbona F.* // J. Cryst. Growth 1981. Vol. 54. P. 275.
16. *Лукаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 372.
17. *Котов А.Г., Громов В.В.* Радиационная физика и химия гетерогенных систем. Энергоатомиздат, 1988. 232 с.
18. *Ershov B.G., Gordeev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2008. Vol. 77. P. 928.
19. *Vol'nov I.I.* Peroxides, Superoxides and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals. New York: Plenum, 1966; Springer, 2012. P. 146. doi 10.1007/978-1-4684-8252-2.