

МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СТРУВИТОВ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ВЫСОКОСОЛЕВЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2021 г. О. А. Кононенко, В. В. Милютин*, В. И. Макаренко

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

Поступила в редакцию 25.05.2020, после доработки 05.12.2020, принята к публикации 12.12.2020

Исследованы процессы, происходящие при образовании матриц струвитов (фосфатов калия-магния и аммония-магния) в среде высокосолевых борсодержащих модельных растворов, имитирующих упаренные кубовые остатки АЭС с реакторами типа ВВЭР. Получены зависимости прочности матриц от содержания солей в матрице, определены основные фазы, ответственные за прочность. Показано, что матрицы, синтезированные при стехиометрическом соотношении реагентов – MgO и NH₄H₂PO₄, по прочности и выщелачиванию β-радионуклидов не удовлетворяют требованиям к цементированным радиоактивным отходам. Внесение при синтезе матриц 10–20%-ного избытка MgO позволяет значительно увеличить прочность матриц и снизить степень выщелачивания ¹³⁷Cs. Получены матрицы, содержащие до 17–17.5 мас% солей, что в 1.7–2.5 раза больше по сравнению с портландцементными матрицами, и полностью удовлетворяющие требованиям к цементированным радиоактивным отходам.

Ключевые слова: струвит, жидкие радиоактивные отходы, оксид магния, выщелачивание цезия.

DOI: 10.31857/S0033831121050105

В процессе эксплуатации современных АЭС образуется значительное количество радиоактивных отходов (РАО), наибольший объем среди которых составляют высокосолевые кубовые остатки (КО). Удельная активность КО составляет, как правило, 10⁶–10⁸ Бк/л и более чем на 95% обусловлена радионуклидами цезия. Солевой состав КО АЭС с реакторами РБМК представлен, главным образом, нитратом натрия, для АЭС с реакторами ВВЭР – нитратами и боратами натрия и калия. В целях сокращения объема эти растворы упаривают до концентрации солей свыше 500 г/л, получая доупаренные кубовые остатки (ДКО).

Для надежной изоляции ДКО включают в твердые матрицы. Наиболее эффективны для включения ДКО боросиликатные стекломатрицы [1, 2]. В них можно поместить до 40 мас% солей из ДКО [3]. Такие матрицы готовят путем сплавления солевой части ДКО со специально подобранной

шихтой при температурах 1150–1250°C, используя керамические или индукционные плавители [4]. Состав шихты может быть следующим, мас% [5]: SiO₂ 15, Na₂O 9, CaBSiO₄(OH) (датолит) 24, Al₂O₃·4SiO₂·H₂O (бентонит) 9, Fe₂O₃ 3, нелетучие оксиды из РАО 40. При остекловывании ДКО происходит денитрация NaNO₃ с выделением оксидов азота и образованием силикатов натрия [6]. Силикаты и бораты натрия, а также оксиды радиоактивных элементов-металлов химически взаимодействуют с шихтой, входя в состав стекла. Образующаяся по охлаждению расплава стекла матрица имеет скорости выщелачивания радионуклидов ниже 10⁻⁵ г/(см²·сут) и низкую растворимость в природных водах. Эти характеристики позволяют размещать остеклованные отходы низкого и среднего уровней активности в различных геологических средах без дополнительных инженерных барьеров [7]. К числу недо-

статков остекловывания относятся унос радионуклидов цезия при температурах варки стекла [8, 9], сложности с дозированием шихты и необходимость специальной системы для восстановления выделяющихся при денитрации оксидов азота до азота [10], высокие капиталовложения на создание и энергозатраты на функционирование установок по остекловыванию [11, 12], небольшой срок службы оборудования, образование вторичных радиоактивных отходов – отработанных сорбентов из систем воздухоочистки от радионуклидов цезия. Кроме того, в ДКО разных АЭС с ВВЭР соотношение между Na и В может варьироваться в широких пределах. Поскольку Na и В из ДКО при варке боросиликатного стекла химически входят в состав стекломатрицы, а соотношение между Na, В, Si и Al для получения качественного стекла строго регламентировано, для каждого соотношения Na/В требуется корректировать состав шихты, что требует серьезных лабораторных исследований [7].

Создание более дешевого и безопасного способа отверждения высокосолевого среднеактивных РАО, в результате которого получались бы матрицы с наполнением по солевой части РАО, приближающимся к аналогичному показателю для стекломатриц, является сложной и актуальной задачей.

Наиболее дешевым и безопасным способом отверждения ДКО является цементирование. Основными недостатками цементирования ДКО портландцементом (ПЦ) являются невысокая (7–10 мас%) степень включения солевой части отходов в матрицу [7], неполное отверждение ДКО вследствие седиментации ПЦ в высокосолевого среде при водоцементных отношениях (В/Ц) выше 0.5 [13], а также высокая скорость выщелачивания β -радионуклидов (^{134}Cs , ^{137}Cs), превышающая нормативную величину 10^{-3} г/(см²·сут).

При В/Ц 0.55–0.8 матрицы на основе композиционного цемента из алюмината кальция и CaSO_4 лишены недостатков традиционных портландцементных матриц и могут содержать до 23.9 и 16.4 мас% солей из ДКО АЭС типа РБМК и ВВЭР соответственно [14].

К-струвит, имеющий состав $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, активно исследуется в качестве альтернативы традиционным портландцементным матрицам [15]. Синтез матрицы проходит согласно реакции

$\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, однако реакция не доходит до конца [16, 17]. Возможно также получение матриц К-струвита гидратацией безводного порошка KMgPO_4 [18].

К-струвит выгодно отличается от продуктов гидратации портландцемента высокой совместимостью с различными хорошо растворимыми в воде солями. Это дает возможность отверждать смесью MgO с KH_2PO_4 хлоридные, нитратные и смешанные нитратно-нитритно-сульфатные радиоактивные растворы с получением матриц, содержащих до 20% солей и удовлетворяющих всем требованиям к цементированному ТРО [19–22].

Большинство радионуклидов, присутствующих в КО в катионной форме, образует малорастворимые фосфаты. Поэтому скорости их выщелачивания из матриц К-струвита низки и составляют 10^{-4} – 10^{-6} г/(см²·сут) [23–26]. При этом скорости выщелачивания таких радионуклидов, как ^{90}Sr и ^{60}Co , приближаются к верхней, а ^{239}Pu и ^{241}Am – к нижней границе скоростей из этого диапазона. Скорости выщелачивания большинства β -радионуклидов существенно ниже максимально допустимой величины 1×10^{-3} г/(см²·сут) [27]. Исключение составляют радионуклиды цезия и технеция в форме TcO_4^- ; первые предварительно соосаждают в виде $(\text{K,Cs})_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или сорбируют на цеолите, вторые – сорбируют на сильноосновном анионите или восстанавливают при pH 8–9 до малорастворимого TcO_2 [19, 21].

Синтез матрицы К-струвита – быстрая и экзотермическая реакция. Использование высокопрокаленного (>1300°C) оксида магния – периклаза [28], применение грубодисперсных порошков MgO [29], а также введение в систему небольших количеств различных реагентов (NaCl , Fe_2O_3 , H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) [23, 30–32] позволяют увеличить время схватывания суспензии реагентов. Механизм замедления реакции в случае применения H_3BO_3 состоит в образовании временной пленки борофосфата магния – лунбергита (lunbergite) – на поверхности MgO . Эта пленка замедляет растворение MgO в кислом растворе KH_2PO_4 [33]. Оптимально введение 1% H_3BO_3 от массы смеси MgO с KH_2PO_4 .

В качестве упрочняющих добавок для бессолевого матрицы на основе К-струвита известны

(% добавки от массы смеси MgO с $\text{KН}_2\text{PО}_4$ /% увеличения прочности по сравнению с прочностью матрицы К-струвита без добавок): золы-уноса, богатые кремнеземом (30–60/200–300) [34–36], микроволастонит (природный CaSiO_3) с фибриллярной формой частиц (60–50/20–40) [37], рубленое стекловолокно с длиной фибрилл 0.6–1.2 см (1–3/200) [34], нитевидный графит с внутренним диаметром нанотрубок 5–8 нм (1/200) [38]. Микроволастонит и рубленое стекловолокно повышают прочность матриц на изгиб. Считается, что эффект упрочнения от кремнеземистых добавок связан с реакцией между SiO_2 и кислыми фосфатами.

Добавки высокодисперсных кремнезёмов при отверждении насыщенного водного раствора NaNO_3 смесью MgO с $\text{KН}_2\text{PО}_4$ могут как повышать, так и понижать прочность матриц К-струвита в зависимости от формы и размера частиц кремнезёма [39]. В концентрированных растворах высокозамещённых боратов высокодисперсные кремнезёмы растворяются, что приводит к понижению прочности матриц К-струвита, сформированных в среде таких растворов.

Введение микроволастонита, бентонита или клиноптилолита в количестве 20–40% от массы матрицы К-струвита при отверждении имитаторов ВАО, солевая часть которых состоит из NaNO_3 , приводит к повышению прочности в 2–3 раза. В случае применения микроволастонита выщелачивание ^{152}Eu из матриц снижается на порядок [40].

При воздействии радиации на матрицы К-струвита нитраты играют роль радиопротектора, подавляющего образование водорода и снижающего таким образом давление газообразных продуктов радиолиза внутри матриц [41]. Поглощённая доза 100 Мрад (от γ -излучения ^{60}Co) вызывает снижение прочности матриц К-струвита, содержащих порядка 20 мас % NaNO_3 , на 30–35% [40].

Обращает на себя внимание отсутствие в литературе информации о включении в матрицы К-струвита жидких радиоактивных отходов, содержащих наряду с нитратами, бораты щелочных металлов, например, кубовых остатков АЭС ВВЭР. Для этого типа отходов характерно содержание бора в гидrolитически сильнощелочных формах ($\text{pH} > 11$) и большая буферная ёмкость по величине pH . Поскольку $\text{KН}_2\text{PО}_4$, использующийся при

синтезе матриц, имеет pH водного раствора ~ 3.5 , между ним и боратами неизбежно химическое взаимодействие, что должно отражаться на качестве матриц. В связи с этим изучение возможности получения в этих условиях матриц К-струвита удовлетворительного качества представляет научный и практический интерес.

Наряду с К-струвитом его изоструктурная аммониевая форма – струвит ($\text{NH}_4\text{MgPО}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – также может рассматриваться в качестве матрицы для иммобилизации РАО. Монолиты струвита могут быть получены по реакции MgO с $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PО}_4$ в воде [42]. Как и в случае К-струвита, скорость этого процесса зависит от активности MgO. Добавки H_3BO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 6–7 раз замедляют реакцию [43]. Более низкая растворимость аммониевой формы по сравнению с калиевой даёт основание надеяться на лучшую способность матриц на её основе удерживать радионуклиды [44–46]. Однако матрицы для отверждения РАО на основе струвита до настоящего времени неизвестны.

Целью работы являлось изучение возможности использования струвита и К-струвита в качестве матриц для отверждения борсодержащих кубовых остатков АЭС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При создании матриц руководствовались требованиями к цементированным радиоактивным отходам: прочность матриц не менее 4.9 МПа, средняя скорость выщелачивания β -радионуклидов за 90 сут не выше 1×10^{-3} г/(см²·сут) [47]. В качестве β -радионуклида использовали ^{137}Cs . Выщелачивание ^{137}Cs из матриц определяли по стандартной процедуре [27, 48].

Прочность матриц при осевом сжатии определяли при помощи гидравлического прессы марки ВПРГ, развивающего усилие до 4 т.

Удельную активность ^{137}Cs в растворах определяли радиометрическим методом по его γ -излучению с использованием универсального спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технологиз», Москва).

Внутреннее строение матриц и их химический состав определяли методом растровой электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального

микроанализа на электронном микроскопе марки JSM-V3 (Япония) с приставкой для рентгеновского микроанализа JEOL (Getac, Германия).

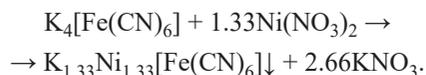
Рентгеновские дифракционные измерения проводили на дифрактометре URD-63 (режим трубки БСВ-28 (Cu) 20 мА, 30 кВ, фильтр Ni, детектор сцинтилляционный).

Для экспериментов использовали реагенты марки ч.д.а., а также промышленный «тяжелый» MgO производства Израиля с насыпной массой 1.22 г/см³, прокаленный при 1100°C в течение 2 ч.

Для отверждения использовали модельный раствор, имитирующий доупаренные кубовые остатки (ДКО) АЭС ВВЭР состава, г/дм³: NaNO₃ 236.6, Н₃ВО₃ 168.2, NaOH 189.6; общее солесодержание 509 (37.3 мас%); рН 11.8; плотность раствора 1.364 г/см³. Перед применением раствор выдерживали на воздухе в течение 1 месяца с целью образования карбонатов за счет реакции с углекислым газом воздуха. В дальнейшем такой ДКО называли нитратно-боратным. Перед отверждением в раствор вносили радиоактивную метку ¹³⁷Cs (без носителя) до активности (1–2) × 10⁷ Бк/дм³.

Для изучения влияния на матрицы нитратов и боратов натрия по отдельности использовали нитратный и боратный ДКО. Нитратный ДКО представлял собой раствор NaNO₃ с концентрацией до 620 г/дм³ (45.2 мас%). Боратный ДКО отличался от нитратно-боратного ДКО приведенного выше состава отсутствием NaNO₃. Также использовали растворы, полученные разбавлением ДКО вышеприведенных составов до необходимого солесодержания.

Для связывания цезия в матрицах применяли сухой ферроцианид никеля-калия состава K_{1.33}Ni_{1.33}[Fe(CN)₆], предварительно полученный по реакции



Для получения матриц в ДКО вносили KN₂PO₄ или NH₄H₂PO₄ и при необходимости K_{1.33}Ni_{1.33}[Fe(CN)₆], после чего систему перемешивали 30 мин. Затем вводили MgO, перемешивали не более 10 мин и разливали образовавшуюся вязкую суспензию по герметизируемым емкостям для фор-

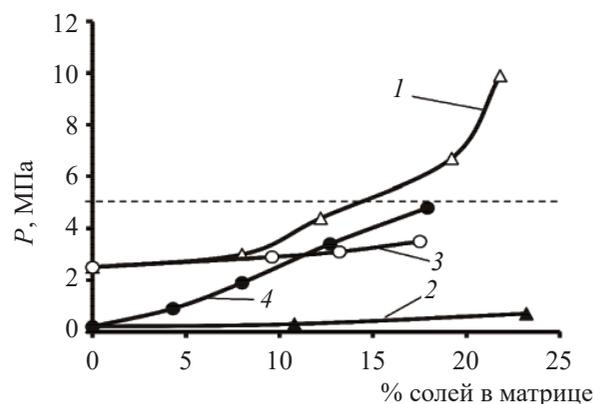


Рис. 1. Зависимости прочности матриц (P) на основе струвитов от содержания солей в матрице: 1 – нитратный ДКО, К-струвит; 2 – нитратный ДКО, струвит; 3 – нитратно-боратный ДКО, К-струвит; 4 – нитратно-боратный ДКО, струвит.

мирования матриц. Емкости представляли собой цилиндры высотой 4 см и площадью основания 16 см². Формирование матриц продолжалось 28 сут при 20–22°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости прочности матриц (P) на основе струвита и К-струвита от содержания в них растворимых солей.

Из рис. 1 видно, что прочность матриц К-струвита, полученных отверждением нитратных ДКО, повышается с ростом содержания в них солей, что согласуется с данными других авторов [49]. При отверждении нитратных ДКО матрицы на основе К-струвита более чем на порядок прочнее матриц на основе струвита и соответствуют требованиям к цементированным твердым радиоактивным отходам (ТРО) по прочности при содержании солей в них свыше 15 мас%. Матрицы на основе струвита с нитратным ДКО не соответствуют требованиям к цементированным ТРО по прочности, причем их прочность практически не меняется с ростом содержания солей. Присутствие в отверждаемом растворе боратов совместно с нитратами ослабляет упрочняющее действие нитратов на матрицы К-струвита и приводит к резкому росту прочности матриц на основе струвита. Матрицы на основе струвитов непригодны для отверждения нитратно-боратного ДКО ввиду их несоответствия требованиям к цементированным ТРО по прочности.

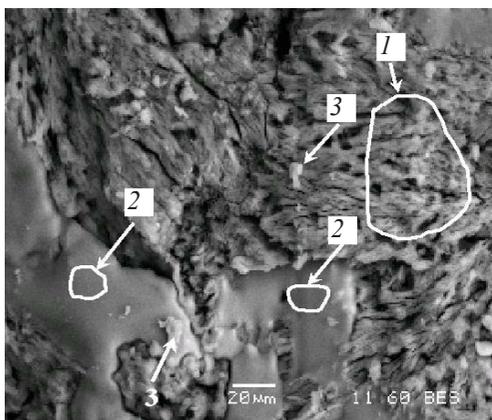


Рис. 2. Электронная микрофотография образца К-струвита, сформированного в среде нитратного ДКО. 1 – пористая область состава $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $x \ll 0.5$; 2 – монолитная область состава $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $x > 0.5$; 3 – кристалл KNO_3 .

Рост прочности матриц К-струвита с ростом содержания NaNO_3 в них может быть связан с изменением фазового состава матриц. Для проверки этого предположения была снята микрофотография

свободной поверхности матрицы К-струвита, сформированной в среде нитратного ДКО (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что матрица представляет собой совокупность монолитных и пористых областей неправильной формы, в которую вкраплены кристаллы KNO_3 . В монолитных и пористых областях основной является фаза $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. По-видимому, рост прочности связан с увеличением доли монолитных областей, богатых натрием ($x > 0.5$). Кристаллы KNO_3 образуются в результате реакции между NaNO_3 и $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в процессе формирования матрицы.

Влияние макроколичеств растворимых боратов на фазовый состав матриц на основе струвитов иллюстрируют дифрактограммы на рис. 3.

На дифрактограмме матрицы на основе К-струвита, синтезированной в среде боратного ДКО (I) при мольном соотношении $[\text{MgO}]/[\text{KH}_2\text{PO}_4] = 1$, видно, что помимо основной кристаллической фазы, отвечающей за прочность – $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, присутствует MgCO_3 . Борсодержащие фазы, такие как бораты

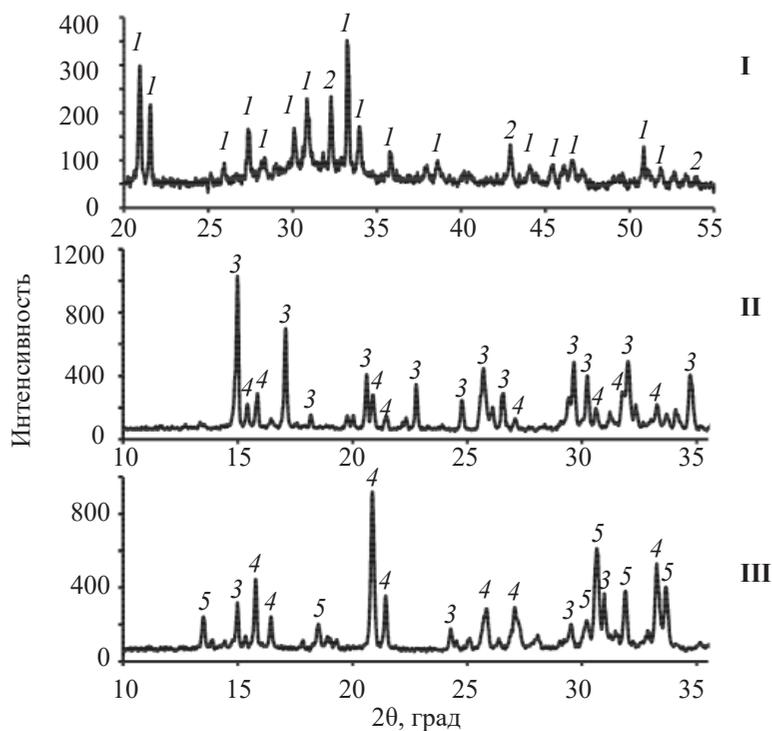


Рис. 3. Дифрактограммы матриц: I – К-струвит, боратный ДКО; II – струвит, вода; III – струвит, боратный ДКО. Обозначения фаз: 1 – $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (К-струвит), 2 – MgCO_3 (магнезит), 3 – $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Schertelite), 4 – $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (струвит), 5 – $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (стеркорит).

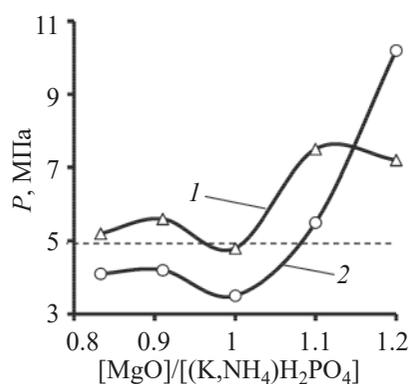


Рис. 4. Зависимости прочности матриц (P) на основе струвитов от мольного соотношения реагентов при отверждении нитратно-боратного ДКО: 1 – струвит; 2 – К-струвит.

натрия, на дифрактограммах не видны, по-видимому, из-за их мелкокристалличности. Причина появления $MgCO_3$ в матрице – взаимодействие CO_2 воздуха с боратным ДКО в процессе его выдержки перед отверждением. Образующиеся в растворе карбонаты и гидрокарбонаты натрия могут вступать в реакцию с $Mg(H_2PO_4)_2$ и $MgHPO_4$, давая $MgCO_3$. Таким образом, часть MgO расходуется на связывание карбонатов, из-за чего реакция образования К-струвита протекает не полностью.

На рис. 3 приведены дифрактограммы матриц на основе струвита при $[MgO]/[NH_4H_2PO_4] = 1$, полученных при отверждении дистиллированной воды (II) и боратного ДКО (III). Доминирующей фазой матрицы в отсутствие боратов (II) является $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$, в меньших количествах присутствует $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, предположительно отвечающий за прочность матрицы. Такой состав продуктов реакции между MgO и $NH_4H_2PO_4$ указывает на ее незавершенность. Отражения от MgO отсутствуют, вероятно, из-за того, что в ходе реакции размер частиц MgO уменьшается, становясь в итоге меньше предела чувствительности дифрактометра (~3 мкм). Доминирующей фазой матрицы, сформировавшейся в среде боратного ДКО, является $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ (III), минорные фазы – $NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$ и $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Увеличение доли $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ в составе матрицы, содержащей бораты, по сравнению с аналогичной матрицей без боратов должно приводить к

увеличению прочности, что и наблюдается на практике (рис. 1).

Таким образом, реакция между MgO и $(K,NH_4)H_2PO_4$ в среде боратных ДКО не доходит до конца из-за того, что часть MgO вступает в побочные процессы или блокируется продуктом реакции. Следовательно, внесение избытка MgO по сравнению со стехиометрией реакций синтеза струвитов может способствовать увеличению прочности матриц. Влияние избытка MgO на прочность матриц на основе струвитов показано на рис. 4.

Как видно из рис. 4, при внесении избытка MgO по сравнению со стехиометрическим количеством наблюдается увеличение прочности матриц, при этом получаемые матрицы удовлетворяют требованиям по прочности к цементированным ТРО.

На рис. 5 и 6 приведены параметры выщелачивания ^{137}Cs из матриц на основе струвитов, сформированных в воде и в среде нитратно-боратных ДКО.

Как видно на рис. 5 и 6, $\langle R \rangle$ для ^{137}Cs за 90 сут выщелачивания для матриц на основе струвитов, сформированных в среде нитратно-боратных ДКО, существенно превышает $10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$, т.е. эти матрицы не удовлетворяют требованиям к цементированным ТРО по скорости выщелачивания β -радионуклидов. Аналогичные матрицы, сформированные в воде, закономерно имеют более низкие скорости выщелачивания, поскольку отсутствует конкуренция между Cs^+ и Na^+ за сорбционные центры матриц. Однако и в этом случае средняя скорость выщелачивания ^{137}Cs за 90 сут превышает $10^{-3} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$. При стехиометрическом соотношении реагентов и аналогичных условиях синтеза матрицы на основе К-струвита лучше удерживают цезий, чем матрицы на основе струвита, что может быть связано с тем, что аммониевая форма струвита имеет большую открытую пористость по сравнению с калиевой.

Как видно на рис. 5, избыток MgO при синтезе матрицы на основе К-струвита приводит к снижению выщелачивания ^{137}Cs примерно в 1.5 раза, однако этого недостаточно для достижения необходимой величины $\langle R \rangle$. Внесение при синтезе матрицы селективного сорбента на цезий – $K_{1.33}Ni_{1.33}[Fe(CN)_6]$ – позволяет снизить значение $\langle R \rangle$ до приемлемого уровня. Как видно на рис. 6, при синтезе струвита в условиях избытка MgO об-

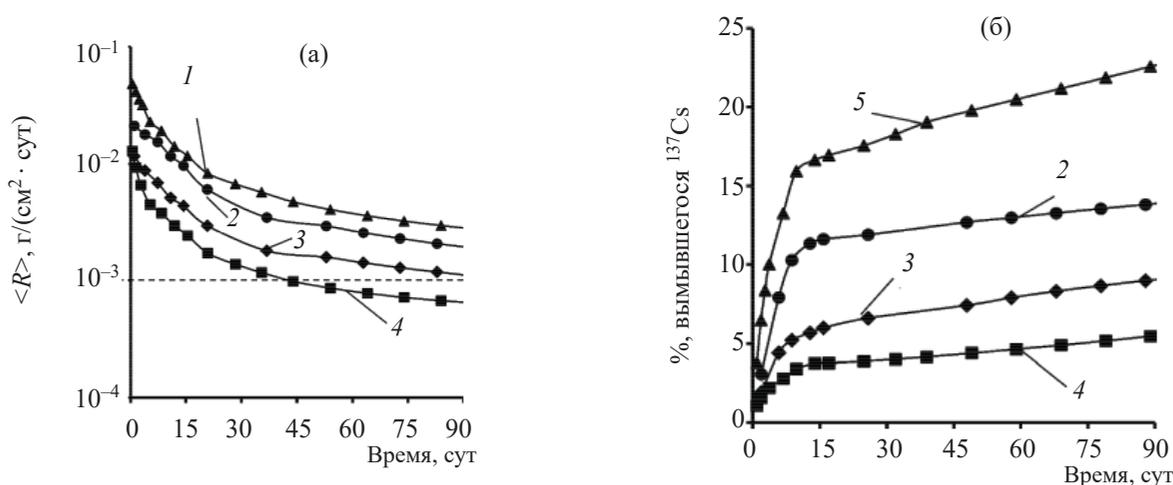


Рис. 5. Зависимости средней скорости выщелачивания ($\langle R \rangle$) (а) и процента вымытого ^{137}Cs (б) от времени для матриц на основе К-струвита: 1 – нитратно-боратный ДКО, стехиометрическое соотношение реагентов; 2 – нитратно-боратный ДКО, 20%-ный избыток MgO; 3 – вода, стехиометрическое соотношение реагентов; 4 – нитратно-боратный ДКО, 20%-ный избыток MgO, 5.3×10^{-3} мас% $\text{K}_{1.33}\text{Ni}_{1.33}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

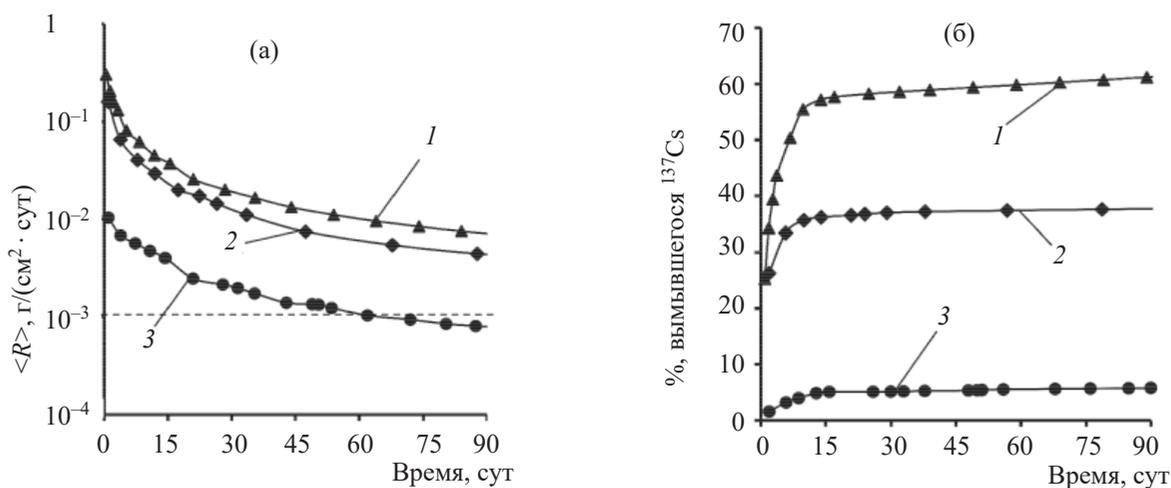


Рис. 6. Зависимости средней скорости выщелачивания ($\langle R \rangle$) (а) и процента % вымытого ^{137}Cs (б) от времени для матриц на основе струвита: 1 – нитратно-боратный ДКО, стехиометрическое соотношение реагентов; 2 – вода, стехиометрическое соотношение реагентов; 3 – нитратно-боратный ДКО, 20%-ный избыток MgO.

разуется матрица, из которой вымывается на порядок меньше ^{137}Cs , чем из аналогичной матрицы в случае стехиометрического соотношения реагентов. Эта матрица удовлетворяет требованию к $\langle R \rangle$ для цементированных ТРО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что матрицы на основе струвита могут быть использованы для отверждения кубовых остатков АЭС с реакторами ВВЭР. Для получения матриц, удовлетворяющих

требованиям к цементированным ТРО по прочности и выщелачиванию β -радионуклидов, синтез матриц необходимо проводить при мольном соотношении $\text{MgO}/(\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \text{ или } \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 1.1\text{--}1.2$ (10–20%-ный избыток MgO относительно стехиометрии реакции). Для матриц на основе К-струвита снижение выщелачивания радионуклидов цезия до приемлемого уровня достигается при внесении селективного сорбента на цезий – ферроцианида никеля-калия в количестве $5.3 \times 10^{-3}\%$ от массы матрицы. Полученные матрицы содержат до 17–17.5 мас% солей, что в 1.7–2.5 раза больше по сравнению с портландцементными матрицами и на 4–7% больше, чем в

матрицах, образующихся при гидратации композиционного цемента из алюмината кальция и гипса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят центр коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН за помощь в проведении дифракционных и микроскопических измерений.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г.* Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
2. *Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up / Eds. W.E. Lee, M.I. Ojovan, C.M. Jantzen.* Woodhead, 2013. 912 p.
3. *Kashcheev V.A., Musatov N.D., Ojovan M.I.* // MRS Adv. 2020. Vol. 5. N 3–4. P. 121.
4. Международное агентство по атомной энергии. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами: серия учебных курсов. № 27. Вена: МАГАТЭ, 2005. 221 с.
5. *Скворцов М.В., Михайленко Н.Ю., Стефановский С.В.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2017. Т. XXXI, № 3. С. 108.
6. *Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г.* Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
7. *Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Никонов Б.С.* // Геология руд. месторождений. 2013. Т. 55, № 2. С. 87.
8. *Дмитриев С.А., Стефановский С.В., Князев И.А., Лифанов Ф.А.* // Физика и химия обраб. матер. 1993. № 4. С. 74.
9. *Tan S., Kirk N., Marshall M., McGann O., Hand R.J.* // J. Nucl. Mater. 2019. Vol. 515. P. 392.
10. *Лифанов Ф.А., Стефановский С.В., Кобелев А.П., Захаренко В.Н.* // Атом. энергия. 1990. Т. 69, № 5. С. 300.
11. *Соболев И.А., Лифанов Ф.А., Стефановский С.В., Кобелев А.П., Корнев В.И., Князев О.А., Дмитриев С.А., Цвешко О.Н.* // Физика и химия обраб. матер. 1994. № 4–5. С. 161.
12. *Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Стефановский С.В.* // Геология руд. месторождений. 2012. Т. 54, № 1. С. 3.
13. *Кононенко О.А., Гелис В.М., Милютин В.В.* // Атом. энергия. 2010. Т. 109, № 4. С. 222.
14. *Кононенко О.А., Алиев А.Д., Павлов Ю.С., Пуряева Т.П., Милютин В.В., Козлитин Е.А.* // Вопр. радиац. безопасности. 2016. № 4. С. 27.
15. *Wagh. A. S.* Chemically Bonded Phosphate Ceramics. Elsevier, 2016. 2nd Ed. 422 p.
16. *Xing F., Ding Z., Li Z.* // Adv. Cem. Res. 2011. Vol. 23, N 2. P. 81.
17. *Ding Z., Dong B., Xing F., Han N., Li Z.* // Ceram. Int. 2012. Vol. 38. P. 6218.
18. *Tan Y., Yu H., Li Y., Wu C., Dong J., Wen J.* // Ceram. Int. 2014. Vol. 40. P. 13543.
19. *Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2019. Т. XXXIII, № 1(211). С. 36.
20. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф.* // Радиоактивные отходы. 2018. № 2(3). С. 105.
21. *Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Ваг А.С., Мэлони М.Д., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 1. С. 56.
22. *Shkuropatenko V.A.* // East Eur. J. Phys. 2016. Vol. 3, N.1. P. 49.
23. *Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F.* // Materials. 2018. Vol. 11. N 6. Article ID. 976 <https://doi.org/103390/ma11060976>
24. *Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Danilov S.S., Gromyak I.N., Myasoedov B.F.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 315, N 3. P. 481.
25. *Vinokurov S.E., Kulyako Y.M., Slyuntchev O.M., Rovny S.I., Myasoedov B.F.* // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 385, N 1. P. 189.
26. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Куляко Ю.М., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф., Перевалов С.А., Травников С.С., Трофимов Т.И.* Патент RU 2645737. 2017. Опубл. 28.02.2018. Бюл. №7.

27. ГОСТ Р 52126-2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003. 8 с.
28. *Wagh A.S.* // *ISRN Ceramics*. 2013. Article ID 983731. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/983731>
29. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Тюнина Е.А.* // *ЖПХ*. 2019. Т. 92, № 4. С. 450–457.
30. *Bouaoun I., Hammi H., M'nif A.* // *J. Tunis. Chem. Soc.* 2016. Vol. 18. P. 152.
31. *Zhao S., Yan H., Zhang H., Wang H., Li Y., Hu Z., Sun H.* // *Adv. Cem. Res.* 2018. Vol. 30, N 2. P. 83.
32. *Yang H., Fu M., Wu B., Zhang Y., Ma R., Qian J.* // *Sci. Technol. Nucl. Install.* 2019. Vol. 2019. Article ID 4936379
<https://doi.org/10.1155/2019/4936379>
33. *Jeong S.Y., Wagh A.S.* Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Cementing the Gap Between Ceramics, Cements, and Polymers. (электронный ресурс). <https://www.researchgate.net/publications/228391636>. Дата обращения 20.10.2020.
34. *Wagh A.S.* // *ISRN Ceram.* 2013. Article ID 983731. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/983731>
35. *Liu Z., Qian G., Zhou J., Li C., Xu Y., Qin Z.* // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol 157. P. 146.
36. *Gardner L.J., Bernal S.A., Walling S.A., Corkhill C.L., Provis J.L., Hyatt N.C.* // *Cem. Concr. Res.* 2015. Vol. 74. P. 78.
37. *Wagh A.S., Jeong S., Lohan D., Elizabeth A.* US Patent 6518212. 2000. Оpubл. 11.02.2003.
38. *Перевалов С.А., Винокуров С.Е., Молочникова Н.П., Мясоедова Г.В., Мищенко С.В., Мясоедов Б.Ф.* // Тез. докл. Шестой Рос. конф. по радиохимии. Москва, 12–16.10.2009 г. Озерск: Маяк, 2009. С. 136.
39. *Конonenко О.А., Милютин В.В., Гелис В.М.* // Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии. Железногорск, 28.09–02.10.2015 г. Железногорск, 2015. С. 287.
40. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф.* // *Радиохимия*. 2018. Т. 60. № 1. С. 66.
41. *Bykov G.L., Ershov V.A., Ershov B.G.* // *Constr. Build. Mater.* 2020. Vol. 252. Article ID. 119156
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119156>
42. *Soudée E., Péra J.* // *Cem. Concr. Res.* 2000. Vol. 30, N 2. P. 315.
43. *Hall D.A., Stevens R., El-Jazairi B.* // *Cem. Concr. Res.* 2001. Vol. 31. N 3. P. 455.
44. *Whitaker A., Jeffery J.W.* // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1970. Vol. 26, N 10. P. 1429.
45. *Taylor A.W., Frasier A.W., Gurney E.L., Smith J.P.* // *Trans. Faraday Soc.* 1963. Vol. 59, N 7. P. 1580.
46. *Luff B.B., Reed R.B.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1980. Vol. 25, N 4. P. 310.
47. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии НП-019-15. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. М.: НТЦ ЯРБ, 2015. 22 с.
48. *Конonenко О.А., Алиев А.Д., Павлов Ю.С., Пуряева Т.П., Козлитин Е.А., Гелис В.М., Милютин В.В.* // *Вопр. радиац. безопасности*. 2014. № 4. С. 3.
49. *Слюнчев О.М., Козлов П.В., Бобров П.А., Заринов А.Р., Галузин Д.Д., Ровный С.И.* // Тез. докл. V Всерос. конф. по радиохимии. Дубна, 23–27.10.2006 г. Озерск: Маяк, 2006. С. 234.