

МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ СРЕДНЕАКТИВНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИНИДЫ И НИТРАТ АММОНИЯ

С. Е. Винокуров¹, С. А. Куликова¹, В. В. Крупская², Б. Ф. Мясоедов¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 06 февраля 2018 г.

Синтезированы образцы компаундов на основе минералоподобной магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы при иммобилизации имитатора среднеактивных отходов (САО), содержащих актиниды и нитрат аммония. Механическая прочность приготовленных образцов компаундов составляет 10–15 МПа, в том числе после их облучения пучком электронов и источником Cs-137 (поглощенная доза 1 и 0,12 МГр соответственно), после 30 циклов замораживания/оттаивания (–40 ...+40°С), а также после 90-дневного погружения в воду, что соответствует требованиям НП-019-15 для цементного компаунда (≥5 МПа). Установлена высокая гидролитическая устойчивость компаундов в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003. Показано, что выщелачивание компонентов компаунда происходит в соответствии с различными механизмами, что связано с образованием в компаунде соединений с различной растворимостью. Таким образом, МКФ матрица перспективна для отверждения САО, в том числе высокосолевых актинидсодержащих отходов сложного химического состава.

Ключевые слова: магний-калий-фосфатная матрица, аммоний, цезий, стронций, плутоний, америций, среднеактивные отходы, иммобилизация.

Введение

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), образующиеся в большом количестве в ядерном топливном цикле (ЯТЦ), представляют значительную экологическую опасность для населения и окружающей среды. Общеизвестно, что от эффективности решения проблемы обращения с ЖРО зависит будущее развитие атомной энергетики. В настоящее время перед длительным контролируемым хранением и/или захоронением рекомендуется переводить ЖРО в отвержденные формы, которые должны надежно изолировать радионуклиды в течение длительного времени и обеспечить максимальную радиоэкологическую безопасность.

Реализация на ФГУП «ПО «Маяк» концепции безопасного обращения с ЖРО предусматривает обращение с отходами различной

номенклатуры. При этом отвердить некоторые виды ЖРО промышленно используемыми методами цементирования и остекловывания недопустимо по причине несоответствия действующим нормативным требованиям НП-019-15 [1]. В ряду таких отходов можно выделить ЖРО среднего уровня активности (САО), которые образуются при регенерации отработавшего ядерного топлива на стадии экстракционного аффинажа плутония и нептуния. Такие САО содержат альфа-излучающие нуклиды с высокой удельной активностью (более 10^7 Бк/л), а также нитрат аммония, поэтому не могут быть включены в цементный компаунд в соответствии с требованиями [1]. В то же время отходы содержат в большом количестве коррозионно-активные компоненты (железо, сульфаты), негативно влияющие

на качество алюмофосфатного стекла. Таким образом, разработка новой универсальной матрицы для иммобилизации ЖРО сложного химического состава является актуальной задачей.

Для отверждения ЖРО перспективно использовать минералоподобную магний-калий-фосфатную (МКФ) матрицу ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$), получаемую при комнатной температуре и являющуюся аналогом природного минерала К-струвит [2]. Эффективность практического использования МКФ матрицы была нами продемонстрирована ранее при отверждении как имитаторов, так и реальных ЖРО ПО «Маяк» [3–5]. Было установлено, что МКФ матрица имеет ощутимые преимущества в сравнении с портландцементом, прежде всего устойчивость к выщелачиванию радионуклидов, а также большее соотношение раствор/связующее (обычно до 0,8 л/кг) при высоком наполнении по солям ЖРО (до 30 масс. %) и возможности отверждать отходы в широком диапазоне pH 2–10. При этом следует отметить, что практическое использование МКФ матрицы в отличие от остекловывания не требует создания массивных высокотемпературных электропечей или специальных плавителей, ликвидация которых после окончания срока эксплуатации представляет огромную радиоэкологическую проблему и в настоящее время не осуществляется.

В данной статье представлены результаты исследований возможности отверждения высокосолевых аммонийсодержащих САО с использованием МКФ матрицы, в том числе приведены данные о фазовом составе, структуре, механической, термической и радиационной стойкости, а также о гидролитической устойчивости полученных фосфатных компаундов и механизме выщелачивания их компонентов.

Экспериментальная часть

Для выполнения исследований предварительно готовили сильноокислый раствор-имитатор САО (далее — раствор 1) с плотностью 1,37 г/см³, химический и радионуклидный состав которого приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический и радионуклидный состав раствора 1

Химический состав	Концентрация, г/л	Радионуклидный состав	Удельная активность, Бк/л
HNO ₃	300		
H ₂ SO ₄	150	¹³⁷ Cs	7,0·10 ⁷
NH ₄ NO ₃	265	⁹⁰ Sr	9,8·10 ⁷
Fe(NO ₃) ₃	64,8	²³⁹ Pu	4,1·10 ⁸
CsNO ₃	12,8	²⁴¹ Am	5,7·10 ⁷
Sr(NO ₃) ₂	9,6		

Подготовку раствора 1 к отверждению проводили путем его нейтрализации при подаче под слой раствора гидроксида натрия (концентрация $(15,0 \pm 0,1)$ моль/л) при перемешивании магнитной мешалкой до кислотности раствора на уровне pH $(2,0 \pm 0,1)$, чтобы избежать выделения аммиака и осаждения железа при его гидролизе. Для предварительного связывания цезия в нейтрализованный раствор вносили Ni(NO₃)₂ и K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O, при этом рассчитывали массу этих реагентов, необходимую для образования ферроцианида калия-никеля в количестве 1% от массы получаемого компаунда. Для отверждения нейтрализованного раствора 1 использовали KН₂РO₄ с размером частиц 0,15–0,25 мм и MgO, предварительно прокаленный при 1300 °С в течение 3 часов. Образцы компаундов готовили при соотношении раствор/связующее 0,68 л/кг: на отверждение 1 л подготовленного раствора 1 использовали 0,371 кг MgO и 1,113 кг KН₂РO₄. Для снижения скорости схватывания реакционной смеси вносили борную кислоту в количестве $(1,3 \pm 0,1)$ % от массы образующегося компаунда [6]. Наполнение полученного компаунда по солям раствора 1 составило 20,8 масс. %.

Для изучения поведения ионов аммония при иммобилизации САО с использованием МКФ матрицы аналогичным образом синтезировали образцы компаунда при отверждении водного раствора, содержащего 530 г/л нитрата аммония (далее — раствор 2) с плотностью 1,15 г/см³. Наполнение компаунда по нитрату аммония составило 15,1 масс. %.

В результате отверждения исследуемых растворов были синтезированы образцы МКФ компаунда кубической формы с размерами 2×2×2 см, плотность которых составила $(1,8 \pm 0,1)$ г/см³. Образцы выдерживали для набора прочности компаундов в течение не менее 15 суток.

Фазовый состав полученных компаундов изучали методом рентгеновской дифракции (Ultima-IV, Rigaku, Япония); для расшифровки полученных данных использовали программный пакет Jade 6.5 (MDI) с порошковой базой данных PDF-2. Изучение структуры образцов методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии (СЭМ) проводили на электронном микроскопе LEOSupra 50 VP (Carl Zeiss, Германия), а также методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с использованием ИК-спектрометра Nicolet IR 200 (Thermo Scientific, Великобритания). Рентгеноспектральный микроанализ компаундов выполняли с использованием энергодисперсионного анализатора X-MAX 80 (Oxford Inst., Великобритания).

Механическую прочность образцов на сжатие определяли согласно методикам [7, 8], в том числе при исследовании устойчивости образцов к термическим циклам (30 циклов замораживания/оттаивания в диапазоне температур $(-40 \dots +40 \text{ °C})$) и радиационной устойчивости к

облучению на линейном ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 с вертикально сканирующим пучком электронов (энергия 8 МэВ, ИФХЭ РАН) и облучению источником ^{137}Cs (МГУ).

Гидролитическую устойчивость МКФ компаунда с иммобилизованным раствором 1 к выщелачиванию радионуклидов САО (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu и ^{241}Am) и других компонентов определяли согласно полудинамическому тесту ГОСТ Р 52126-2003 [9]. Содержание радионуклидов в растворах после выщелачивания определяли радиометрическими методами (гамма- и альфа-спектрометры Canberra, США; установка УМФ 2000, Россия), а других элементов — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр iCAP-6500 Duo, ThermoScientific, Великобритания). Содержание аммиака в растворах после выщелачивания определяли согласно ГОСТ 33045-2014 [10]. Интенсивность окраски полученных после внесения реактива Несслера растворов, пропорциональную массовой концентрации ионов аммония, определяли при длине волны пика в интервале 385–400 нм с использованием спектрофотометра Unicam Visible Spectrometer UV 300.

Механизм выщелачивания компонентов компаунда изучали согласно модели диффузии [11]. Порядок расчета суммарного выхода элементов (В, Бк/м² или мг/м²) из компаунда при контакте с водой приведен в работе [12]. Значениям тангенса угла наклона графика зависимости логарифма выхода элемента из компаунда ($\log B$) от логарифма времени контакта его с водой ($\log t$), соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов из компаунда: $> 0,65$ — растворение поверхностного слоя; $0,35$ – $0,65$ — диффузия; $< 0,35$ — вымывание с поверхности (в том числе с последующим обеднением поверхностного слоя).

Результаты и обсуждение

Фазовый состав и структура МКФ компаундов. На рис. 1 представлены рентгеновские дифракционные картины полученных образцов МКФ компаундов, в том числе для сравнения приведены данные для матрицы $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1а) [13].

Показано, что основной кристаллической фазой компаундов, полученных при отверждении растворов 1 и 2 (рис. 1б и 1в соответственно), является синтетический аналог минерала струвит — $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что указывает на вхождение аммония в структуру матрицы. Для сравнения приведены дифрактограммы МКФ матрицы и компаунда с иммобилизованным нитратом аммония в диапазонах 14–17, 20,5–21,5 и 24–28,5° 2 θ , в которых наиболее очевидны различия в положении характерных пиков (рис. 1г). Следует отметить, что в составе компаунда, полученного при иммобилизации раствора 2 (рис. 1в),

не обнаружено собственной фазы NH_4NO_3 , что подтверждает нахождение аммония в компаунде в форме малорастворимого фосфатного соединения с общей формулой $\text{MgK}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В составе компаундов также обнаружены фаза KNO_3 (нитер), которая образуется в результате замещения в кристаллической решетке МКФ матрицы $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ калия на аммоний и, вероятно, натрия в случае образца с иммобилизованным раствором 1 (MgNaPO_4 на рис. 1б), а также фаза MgO (периклаз), что связано с избытком использованного MgO в соответствии с методикой [6, 12]. В компаунде с иммобилизованным раствором 1 в незначительных количествах также присутствуют NH_4NO_3 (нитрамит), NaNO_3 (нитратин) и Na_3PO_4 (олимпит) (рис. 1б). При этом других кристаллических фаз достоверно идентифицировать не удалось, что связано с их низким содержанием в образцах (например, содержание железа в образцах 0,3 масс. %) или с их слабой закристаллизованностью.

По данным СЭМ и рентгеновского спектрального микроанализа подтверждено, что компаунд, полученный при иммобилизации раствора 2, состоит из двух основных фаз: фосфатного соединения, в котором атомное отношение калия и аммония в отдельных найденных частицах достигает 0,26 (что соответствует составу $\text{MgK}_{0,21}(\text{NH}_4)_{0,79}\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), а также нитрата калия.

При сравнении ИК-спектров компаунда с иммобилизованным раствором 2 (рис. 2а) и МКФ матрицы (рис. 2б) в интервале 900–1500 см⁻¹ установлены различия, ранее отмеченные в работе [14] при изучении природных минералов струвит и К-струвит, которые также подтверждают ранее сделанное заключение о замещении калия аммонием в матрице $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Так, в спектре компаунда (рис. 2а) присутствует полоса 999 см⁻¹, которая в случае МКФ матрицы (рис. 2б) смещена в коротковолновую область до 1011 см⁻¹, а полоса 1072 см⁻¹ отсутствует. При этом в спектре появились полосы 1431 и 1461 см⁻¹, а также полоса 1385 см⁻¹, характерные для ионов аммония и нитрат-ионов соответственно.

Физико-химическая и гидролитическая устойчивость МКФ компаундов. Установлено, что прочность на сжатие компаундов, полученных при отверждении растворов 1 и 2 составляет (15,7 ± 3,7) и (12,2 ± 2,5) МПа соответственно, что значительно превышает минимально допустимое значение для цементного компаунда — 5 МПа [1]. При этом показано соответствие требованиям [1] следующих характеристик компаундов, также оцениваемых по их механической прочности (не менее 5 МПа): радиационной устойчивости после облучения пучком электронов или источником ^{137}Cs (поглощенные дозы 1 и 0,12 МГр соответственно), устойчивости к 30 термическим циклам (–40 ... +40 °С), а также водостойкости при 90-дневном погружении в воду.

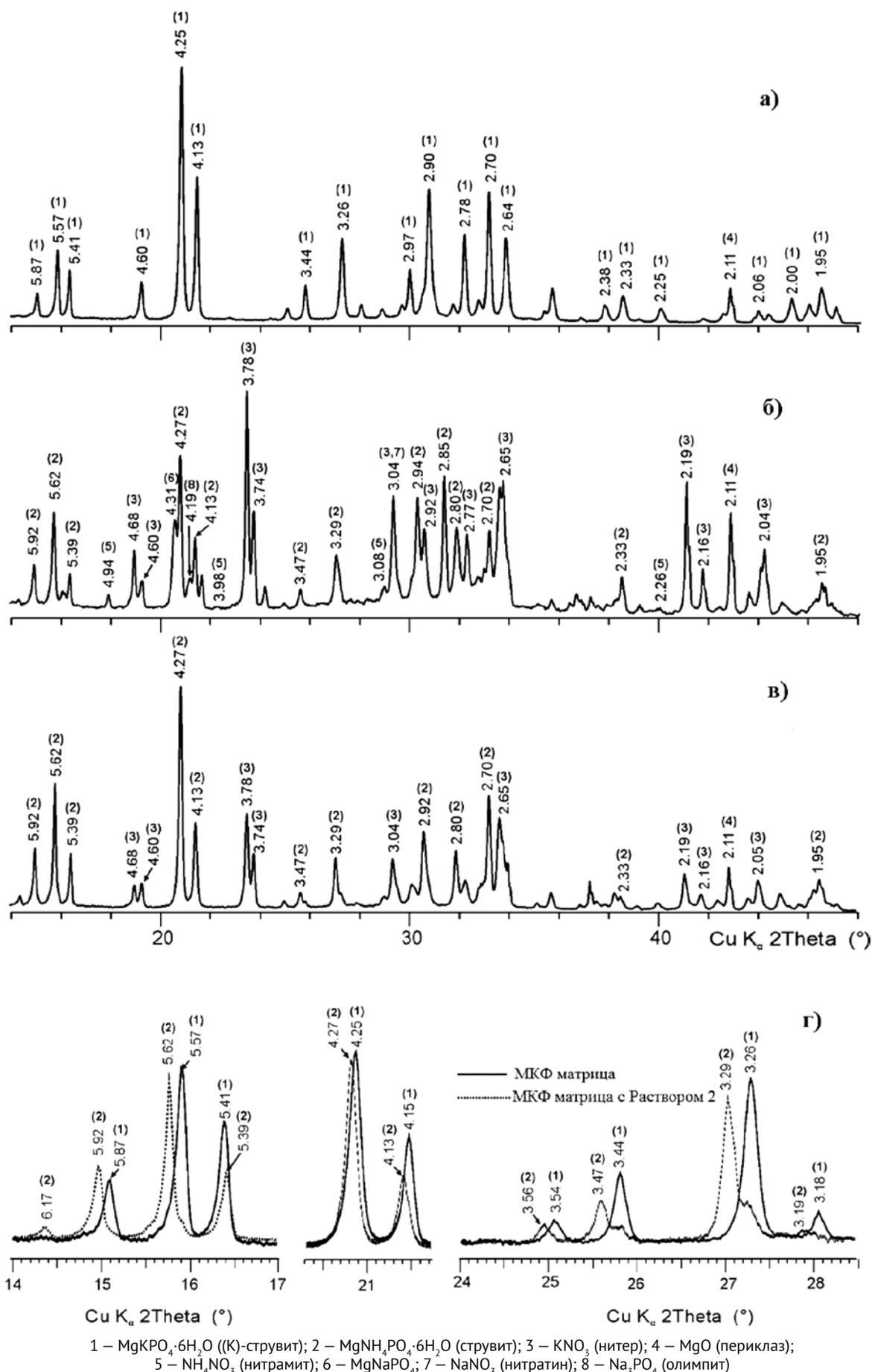


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные картины МКФ матрицы (а) и компаундов, полученных при отверждении растворов 1 и 2 (б и в соответственно), а также сравнительные данные их характерных пиков (г)

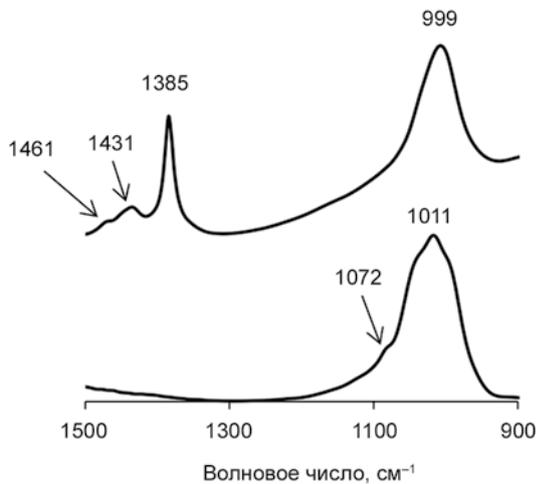


Рис. 2. ИК-спектры МКФ компаунда, полученного при отверждении раствора 2 (а), и МКФ матрицы (б)

При изучении гидролитической устойчивости компаунда определено, что pH растворов после выщелачивания повышается в диапазоне от 7 до 10 в зависимости от продолжительности контакта образцов с водой. Полученные данные о скоростях выщелачивания компонентов компаунда представлены на рис. 3 и в табл. 2.

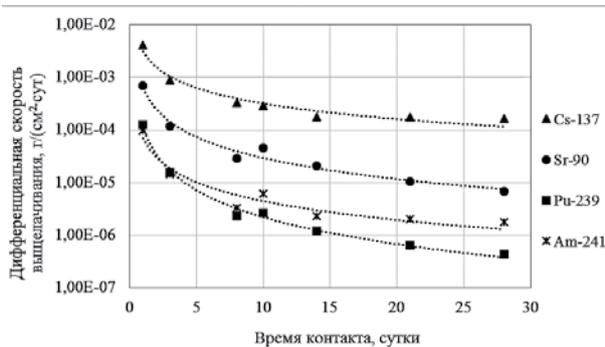


Рис. 3. Дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из МКФ компаунда, полученного при отверждении раствора 1

Таблица 2. Гидролитическая устойчивость МКФ компаундов с иммобилизованным раствором 1 на 28 сутки контакта с водой в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [9]

Компоненты компаунда	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сутки)	
	дифференциальная	интегральная
¹³⁷ Cs	1,6·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻⁴
⁹⁰ Sr	6,9·10 ⁻⁶	4,9·10 ⁻⁵
²³⁹ Pu	4,3·10 ⁻⁷	6,7·10 ⁻⁶
²⁴¹ Am	1,8·10 ⁻⁶	6,8·10 ⁻⁶
Na	1,0·10 ⁻³	1,4·10 ⁻²
NH ₄	6,9·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻³
Fe	6,9·10 ⁻⁵	8,7·10 ⁻⁵

Установлено, что дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из МКФ компаунда на 28 сутки контакта с водой (табл. 2) составляет, г/(см²·сутки): ¹³⁷Cs — 1,6·10⁻⁴; ⁹⁰Sr — 6,9·10⁻⁶; ²³⁹Pu — 4,3·10⁻⁷; ²⁴¹Am — 1,8·10⁻⁶, что значительно ниже данных для цементных компаундов [15].

Интегральная скорость выщелачивания ионов аммония из компаунда с иммобилизованным раствором 1 составляет 1,3·10⁻³ г/(см²·сутки) (табл. 2) при степени выщелачивания 5,9 масс. %. Столь низкая величина также подтверждает данные о преимущественном связывании ионов аммония в устойчивом фосфате MgK_{1-x}(NH₄)_xPO₄·6H₂O. При этом очевидно, что выход ионов аммония из компаунда обусловлен в основном растворением несвязанной доли нитрата аммония, присутствие которого в небольшом количестве (около 5 масс. %) было отмечено на рис. 1б.

Результаты по изучению механизма выщелачивания компонентов МКФ компаунда с отвержденным раствором 1 приведены на рис. 4 и в табл. 3. Установлено, что, несмотря на схожее монотонное снижение значений скорости выщелачивания радионуклидов из МКФ компаунда в зависимости от времени его контакта с

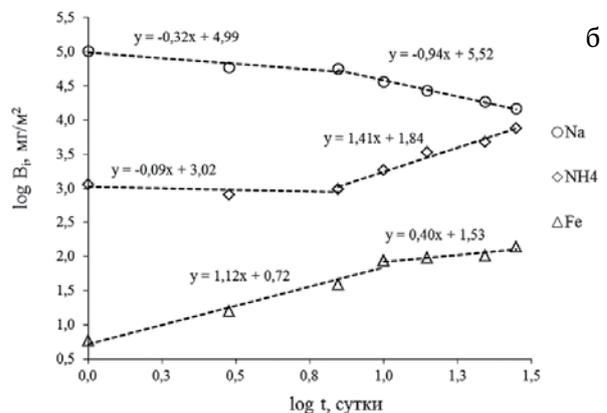
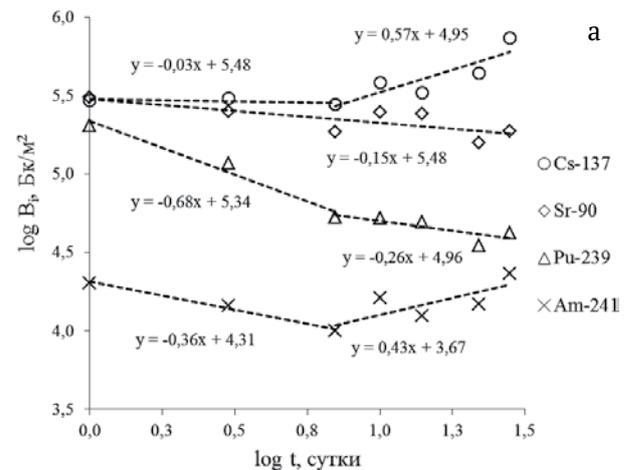


Рис. 4. Зависимость логарифма выхода компонентов САО из МКФ компаунда от логарифма времени его контакта с водой: а) Cs-137, Sr-90, Pu-239 и Am-241; б) аммоний, натрий и железо

Таблица 3. Механизм выщелачивания компонентов из МКФ компаунда, полученного при отверждении раствора 1

Компоненты матрицы	Время контакта компаунда с водой, сутки	Тангенс угла наклона линейной зависимости $\log B$ от $\log t$ (рис. 4)	Механизм выщелачивания
^{137}Cs	0–7	–0,03	вымывание
	7–28	0,57	диффузия
^{90}Sr	0–28	–0,15	вымывание
^{239}Pu	0–7	–0,68	обеднение
	7–28	–0,26	вымывание
^{241}Am	0–7	–0,36	вымывание
	7–28	0,43	диффузия
Na	0–7	–0,32	вымывание
	7–28	–0,94	обеднение
NH_4	0–7	–0,09	вымывание
	7–28	1,41	растворение
Fe	0–10	1,12	растворение
	10–28	0,40	диффузия

водой (рис. 3), механизм их выщелачивания различается и может изменяться в процессе самого выщелачивания во времени, также как и механизм выщелачивания химических элементов — компонентов раствора 1 (рис. 4 и табл. 3). Например, выщелачивание ^{137}Cs (рис. 4а), Na и NH_4 (рис. 4б) в первые 7 суток происходит аналогично и определяется их вымыванием с поверхности исследованных образцов компаунда (тангенсы углов наклона: –0,03, –0,32 и –0,09, соответственно). Затем выщелачивание ^{137}Cs определяется диффузией (0,57), очевидно, из малорастворимого ферроцианидного соединения, тогда как натрия — обеднением поверхностного слоя (–0,94), а аммония — постепенным растворением поверхностного слоя (1,41), вероятно, обогащенного по несвязанному нитрату аммония. Механизм выщелачивания ^{239}Pu в первые 7 суток соответствует обеднению поверхностного слоя (–0,68), а далее за счет вымывания с поверхности компаунда (–0,26). Поведение при выщелачивании ^{90}Sr и ^{241}Am в первые 7 суток в целом идентично и определяется их вымыванием с поверхности компаунда (–0,15 и –0,36 соответственно). При продолжении контакта образцов с водой механизмы выщелачивания этих радионуклидов становятся различными: ^{90}Sr продолжается вымывание с поверхности компаунда, а ^{241}Am — за счет диффузии из внутренних слоев компаунда (0,43), вероятно, из химически стойкого ортофосфата Am(III) — аналога минерала монацит. Выщелачивание железа в первые 10 суток контакта образцов с водой происходит, вероятно, за счет растворения (1,12) нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а при последующей выдержке — за счет диффузии (0,40) из малорастворимого фосфата Fe(III).

Заключение

На основе полученных в работе результатов показано, что отверждение САО сложного химического состава, содержащих актиниды и нитрат аммония, с использованием низкотемпературной МКФ матрицы обеспечивает получение компаунда, характеристики которого соответствуют требованиям НП-019-15 к цементному компаунду. При этом следует также отметить более высокую в сравнении с цементом плотность получаемого компаунда (около 1,8 г/см³) при оптимальной степени его наполнения солями ЖРО около 20 масс. %, что позволит до 2 раз снизить объем отвержденных форм отходов в сравнении с цементированием.

Одной из важнейших характеристик компаунда при отверждении ЖРО является его устойчивость к возможному выщелачиванию природными водами. В работе показано, что скорость выщелачивания ^{137}Cs и ^{90}Sr составляет $1,6 \cdot 10^{-4}$ и $6,9 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки) соответственно, что значительно ниже данных для цементного компаунда. Особо следует подчеркнуть, что цементирование ЖРО с удельной активностью альфа-излучающих нуклидов более 10^7 Бк/л не допускается и не нормируется. Тогда как нами определена также низкая скорость выщелачивания ^{239}Pu и ^{241}Am из МКФ компаунда: $4,3 \cdot 10^{-7}$ и $1,8 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки) соответственно.

Установлено, что МКФ компаунд имеет высокую прочность на сжатие — около 15 МПа, в том числе его прочность также соответствует требованиям НП-019-15 (не менее 5 МПа) после радиационного облучения (доза 1 МГр), 30 термических циклов (–40 ... +40 °С), а также 90-дневного погружения в воду.

Таким образом, использование МКФ матрицы для отверждения ЖРО сложного химического и радионуклидного состава имеет ряд преимуществ перед цементированием и остекловыванием, что подчеркивает несомненную перспективность ее промышленного применения.

Благодарность

Работа поддержана Государственной корпорацией по атомной энергии «Росатом» (№ Н.4д.21.(2.4).16.1044 от 06.04.2016 г.). Изучение структуры компаунда и механизма выщелачивания его компонентов проведено при поддержке программы Президиума РАН I.34(0137-2018-0051).

Литература

1. НП-019-15. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности».

2. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite — new mineral / S.Graeser, W.Postl, H.-P. Bojar et al. // Eur. J. Mineralogy. 2008. Vol. 20. P. 629—633.
3. Магний-калий-фосфатные матрицы для иммобилизации жидких высокоактивных отходов / С. Е. Винокуров, Ю. М. Куляко, О. М. Слюнчев и др. // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 1. С. 56—62.
4. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices / S. E Vinokurov, Yu. M. Kulyako, O. M. Slyunchev et al. // J. Nuclear Materials. 2009. V. 385. No 1. P. 189—192.
5. Винокуров С. Е., Куляко Ю. М., Мясоедов Б. Ф. Иммобилизация радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатных матрицах // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 3. С. 81—88.
6. Винокуров С. Е., Куликова С. А., Громяк И. Н. Химическая и механическая устойчивость магний-калий-фосфатных компаундов для кондиционирования среднеактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. №6 (175). С. 106—108.
7. ФР.1.28.2014.18803, МИ-171-13 Методика измерений предела прочности цементных компаундов, содержащих радиоактивные отходы, на испытательной машине Testing Sybertronic.
8. МПИ-04-12 Методика проведения испытаний. Определение морозостойкости цементных компаундов, содержащих РАО, в климатической камере МК-53.
9. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003.
10. ГОСТ 33045-2014. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ. М.: Стандартиформ, 2015.
11. 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.
12. Винокуров С. Е., Куликова С. А., Крупская В. В., Мясоедов Б. Ф. Магний-калий-фосфатный компаунд для иммобилизации радиоактивных отходов: фазовый состав, структура, физико-химическая и гидролитическая устойчивость // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 1. С. 66—73.
13. 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.
14. Postl W., Walter F., Ettinger K., Bojar H.-P. Erster Nachweis des Kalium-Analogons $\text{MgK}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von Struvit, und der kristallinen Phase $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ aus dem ehemaligen Bleibergbau Rossblei, Eschachalm, Schladminger Tauern, Steiermark, Österreich // Joannea Min. 2000. No1. P. 45—52.
15. Козлов П. В., Горбунова О. А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов. — Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2011. — 144 с.

Информация об авторах:

Винокуров Сергей Евгеньевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, (119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19). e-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com

Куликова Светлана Анатольевна, младший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, (119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19). e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru

Крупская Виктория Валерьевна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, (119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35). e-mail: krupskaya@guclay.com

Мясоедов Борис Федорович, академик РАН, главный научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН. (119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19). e-mail: bfmayas@mail.ru

Библиографическое описание статьи.

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.

MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE MATRIX
FOR SOLIDIFICATION OF INTERMEDIATE LEVEL WASTE CONTAINING
ACTINIDES AND AMMONIUM NITRATE

Vinokurov S. E.¹, Kulikova S. A.¹, Krupskaya V. V.², Myasoedov B. F.¹

¹Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Article received 06 February 2018

The compound samples based on the mineral-like magnesium potassium phosphate (MPP) matrix were synthesized upon immobilization of the intermediate level waste (ILW) imitator containing actinides and ammonium nitrate. The mechanical strength of the prepared compound samples is 10-15 MPa, including after their irradiation with an electron beam and a source of Cs-137 (absorbed dose is 1 and 0.12 MGy, respectively), after 30 cycles of freezing/thawing (-40...+40°C), and also after a 90-day immersion in water, which corresponds to the requirements of the NP-019-15 for cement compound (≥ 5 MPa). High hydrolytic stability of the compounds was established in accordance with GOST R 52126-2003. It was shown that the leaching of the compound components occurs in accordance with various mechanisms, which is due to the formation of components with different solubility in the compound. Thus, the MPP matrix is promising for solidification of ILW, including high-salt actinide-containing waste of complex chemical composition.

Keywords: magnesium potassium phosphate matrix, ammonium, cesium, strontium, plutonium, americium, intermediate level waste, immobilization.

Acknowledgements

The research was supported by the State Atomic Energy Corporation «ROSATOM» (H.4д.21 (2.4).16.1044, 06.04.2016). The structure of the compound and the mechanism of leaching of its components were studied with the support of the Presidium of the Russian Academy of Sciences, program I.34 (0137-2018-0051).

References

1. NP-019-15. Federalnyye normy i pravila v oblasti ispolzovaniya atomnoy energii «Sbor, pererabotka, khraneniye i konditsionirovaniye zhidkikh radioaktivnykh otkhodov. Trebovaniya bezopasnosti». (In Russian).
2. Graeser S., Postl W., Bojar H.-P. et al. Struvite-(K). $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite — new mineral. *Eur. J. Mineralogy*, 2008, vol. 20, pp. 629–633.
3. Vinokurov S. E., Kulyako Yu. M., Slyunchev O. M. et al. Magniy-kaliy-fosfatnyye matrity dlya immobilizatsii zhidkikh vysokoaktivnykh otkhodov. *Radiokhimiya*, 2009, vol. 51, no. 1, pp. 56–62. (In Russian).
4. Vinokurov S. E., Kulyako Yu. M., Slyunchev O. M. et al. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices. *J. Nuclear Materials*, 2009, vol. 385, no. 1, pp. 189–192.
5. Vinokurov S. E., Kulyako Yu. M., Myasoedov B. F. Immobilizatsiya radioaktivnykh otkhodov v magniykaliy-fosfatnykh matrityakh. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 3, pp. 81–88. (In Russian).
6. Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Gromyak I. N. Khimicheskaya i mekhanicheskaya ustoychivost magniy-kaliy-fosfatnykh kompaundov dlya konditsionirovaniya sredneaktivnykh otkhodov. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2016, vol. XXX, no. 6, (175), pp. 106–108. (In Russian).
7. FR.1.28.2014.18803. MI-171-13 Metodika izmereniy predela prochnosti tsementnykh kompaundov, sodержashchikh radioaktivnyye otkhody, na ispytatelnoy mashine Testing Sybertronic. (In Russian).
8. MPI-04-12 Metodika provedeniya ispytaniy. Opredeleniye morozostoykosti tsementnykh kompaundov, sodержashchikh RAO, v klimaticheskoy kamere MK-53. (In Russian).
9. GOST R 52126-2003. Otkhody radioaktivnyye. Opredeleniye khimicheskoy ustoychivosti otverzhdenykh vysokoaktivnykh otkhodov metodom dlitelnogo vyshchelachivaniya. M.: Gosstandart Rossii, 2003. (In Russian).
10. GOST 33045-2014. Voda. Metody opredeleniya azotsodержashchikh veshchestv. M.: Standartinform, 2015. (In Russian).
11. 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, pp. 149–170.

12. Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Krupskaya V. V., Myasoedov B. F. Magniykaliyfosfatnyy kompaund dlya immobilizatsii radioaktivnykh otkhodov: fazovyy sostav. struktura. fiziko-khimicheskaya i gidroliticheskaya ustoychivost. *Radiokhimiya*, 2018, vol. 60, no. 1, pp. 66–73. (In Russian).

13. Kulikova S. A., Vinokurov S. E., Myasoedov B. F. Perspektivy ispolzovaniya magniy-kaliy-fosfatnoy matritsy dlya otverzheniya zhidkikh radioaktivnykh

otkhodov. *VANT, Seriya: Materialovedeniye i novyye materialy*, 2017, vol. 2(89), pp. 32–39. (In Russian).

14. Postl W., Walter F., Ettinger K., Bojar H.-P. Erster Nachweis des Kalium-Analogons $MgK(PO_4) \cdot 6H_2O$ von Struvit, und der kristallinen Phase $Mg_2KH(PO_4) \cdot 15H_2O$ aus dem ehemaligen Bleibergbau Rosssblei, Eschachalm, Schladminger Tauern, Steiermark, Österreich. *Joannea Min*, 2000, no. 1, pp. 45–52.

15. Kozlov P. V., Gorbunova O. A. Tsementirovaniye kak metod immobilizatsii radioaktivnykh otkhodov. Ozersk: RITs VRB FGUP «PO «Mayak», 2011, 144 p. (In Russian).

Information about the authors

Vinokurov Sergey Evgenevich, PhD, Head of Laboratory, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (19, Kosygina st., Moscow, 119991). E-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com

Kulikova Svetlana Anatolevna, Junior Research Associate, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (19, Kosygina st., Moscow, 119991). E-mail: kulikova.sveta92@mail.ru

Krupskaya Viktoriya Valerevna, PhD, Senior Research Associate, Institute of Ore Deposits Geology, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of Russian Academy of Sciences (35, Staromonetny st., Moscow, 119017). E-mail: krupskaya@ruclay.com

Myasoedov Boris Fedorovich, Member of the Russian Academy of Sciences, Chief Research Associate, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (19, Kosygina st., Moscow, 119991). E-mail: bfmyas@geokhi.ru

Bibliographic description

Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Krupskaya V. V., Myasoedov B. F. Magnesium potassium phosphate matrix for solidification of intermediate level waste containing actinides and ammonium nitrate. *Radioactive Waste*, 2018, no 3 (4), pp. 105–113.