

Отверждение высокоактивных отходов с использованием магний-калий-фосфатного компаунда

и.о. н.с. Куликова Светлана Анатольевна

м.н.с. Белова Ксения Юрьевна

Лаборатория радиохимии

Введение. Актуальность работы обусловлена проблемой обращения с высокоактивными отходами (ВАО), которые образуются при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) атомных электростанций. Одним из ключевых этапов обращения с ВАО с точки зрения радиационной безопасности является экологически безопасное хранение/захоронение. Для этого необходимо переводить ВАО в стабильную твердую форму с использованием консервирующих матриц. В настоящее время остекловывание является единственной промышленной технологией обращения с ВАО, однако в России на сегодняшний день нет ни одной действующей установки остекловывания. Кроме короткого срока службы и высокой стоимости плавильного оборудования и систем газоочистки данный метод имеет и другие существенные недостатки, в том числе невысокие химическая и кристаллизационная устойчивость стеклоподобного компаунда при повышенных температурах. Следует также особо отметить, что ликвидация плавильного оборудования после окончания срока его эксплуатации представляет огромную и пока нерешенную радиоэкологическую проблему.

В качестве альтернативы стеклу для отверждения ВАО рассматривают кристаллическую минералоподобную калий-фосфатную (МКФ) матрицу $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, которая является синтетическим аналогом природного минерала К-струвит и образуется при комнатной температуре в водном растворе по реакции (1):



Цель настоящей работы состояла в оптимизации метода отверждения ВАО с использованием МКФ матрицы для получения компаунда с необходимыми показателями качества отвержденных ВАО. Основные задачи: исследовать влияние природы различных сорбентов на эффективность предварительного связывания Cs^+ в высокосолевым растворе-имитаторе ВАО; изучить фазовый состав, структуру, механическую прочность, гидrolитическую, термическую и радиационную устойчивость МКФ компаунда согласно стандартным тестам.

Методическая часть. Готовили образцы МКФ компаунда согласно стехиометрии реакции (1) с 10 масс.% избытком MgO. Для отверждения использовали имитатор промышленных азотнокислых ВАО, образующихся при экстракционной переработке ОЯТ реакторов ВВЭР-1000, а также отработавшего электролита в системе LiCl-KCl-CsCl после пирохимической переработки смешанного нитридного уран-плутониевого ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах.

Фазовый состав образцов исследовали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, структуру и элементный состав - методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом; удельную поверхность порошков определяли методом БЭТ. Гранулометрический состав MgO и использованных сорбентов определяли методом лазерной дифракции. Механическую прочность МКФ компаунда оценивали по его прочности на сжатие, а его гидrolитическую устойчивость - в соответствии с российским стандартом ГОСТ Р 52126-2003 при $(25 \pm 3)^\circ C$ [Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания, 2003] и международным стандартом РСТ при $(90 \pm 2)^\circ C$ [The Product Consistency Test, 1994]. Содержание элементов в растворах после выщелачивания определяли методами АЭС-ИСП- и МС-ИСП, а радионуклидов – радиометрическими методами альфа-, бета- и гамма-спектрометрии. Термическую устойчивость компаундов исследовали методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Радиационную устойчивость МКФ компаундов оценивали после гамма-облучения и облучения ускоренными электронами; поглощенные дозы составили 0,12 и 1 МГр соответственно.

Результаты и обсуждение. Предварительно нами изучены фазовый состав, морфология частиц и гранулометрический состав коммерческих образцов порошков MgO различной химической чистоты (классификация от «тех.» до «х.ч.») для синтеза минералоподобного МКФ компаунда согласно реакции (1). Установлено, что необходимым условием для получения гомогенного компаунда с высокой прочностью на сжатие (около 15 МПа), соответствующей нормативным требованиям к отвержденным ВАО, наряду с предварительной высокотемпературной обработкой ($1300^\circ C$, 3 ч) используемого оксида магния является размер частиц порошка не более 50 мкм при высокой степени

их кристалличности (размер кристаллитов не менее 40 нм). При этом особо отмечено, что примеси кремния, кальция и железа в MgO не оказывают влияния на условия синтеза и механическую прочность компаунда [1].

Впервые нами исследованы состав, структура, прочность на сжатие, гидролитическая, термическая и радиационная устойчивость МКФ компаунда, полученного при отверждении азотно- и солянокислых растворов-имитаторов ВАО. Основной кристаллической фазой всех исследованных образцов МКФ компаунда оказалась целевая фаза $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$. Показано, что введение в состав компаунда минеральных модификаторов - природного цеолита [2,4,5] или волластонита [3,4] - повышает его прочность, термическую устойчивость и устойчивость к выщелачиванию. Установлено, что прочность на сжатие компаунда, содержащего 28,6 масс.% природного цеолита или 23,3 масс.% волластонита, после термообработки до 450 °С составляет около 10 и 19 МПа соответственно, что соответствует нормативным требованиям к отвержденным ВАО. Коэффициент термического расширения МКФ компаунда составляет $(11,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} 1/^\circ C$ в диапазоне (250-550) °С, а коэффициент теплопроводности около 0,5 Вт/(м·К) в диапазоне (20-500) °С [3]. Радиационная устойчивость компаунда подтверждена неизменностью его структуры и гидролитической устойчивости [3]. Дифференциальная скорость выщелачивания радионуклидов из компаунда, содержащего 28,6 масс.% природного цеолита, составляет $2,9 \cdot 10^{-6}$ для ^{90}Sr ; $1,7 \cdot 10^{-9}$ для ^{239}Pu и $2,9 \cdot 10^{-9}$ г/(см²·сут) для ^{241}Am [2], что соответствует величинам для высокотемпературных материалов. Выполнены систематические исследования по использованию сорбентов различной природы, в том числе ферроцианида калия-никеля (ФЦКН), природного и синтетического цеолита (Na-морденит), кремневольфрамовой кислоты (всего 14 различных сорбентов), для иммобилизации цезия в МКФ компаунде. Показано, что МКФ компаунд с ФЦКН и волластонитом сохраняет высокую устойчивость к выщелачиванию ^{137}Cs при разогреве до 270°С; скорость выщелачивания - $8,8 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут). При этом компаунд, содержащий другие сорбенты, термически устойчив до 450 °С, однако скорость выщелачивания ^{137}Cs оказалась выше: $(2,9-11) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) [4].

При отверждении раствора-имитатора отработавшего электролита LiCl-KCl-CsCl показано, что компаунды обладают высокой прочностью на сжатие 17-26 МПа. Дифференциальная скорость выщелачивания цезия при из различных монолитных образцов на 90 сутки контакта компаунда с водой составила $(5-11) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут) в соответствии с тестом ГОСТ Р 52126-2003, а за 7 дней из размолотых образцов - $(4-29) \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут) в соответствии с стандартом РСТ [5].

Таким образом, нами был оптимизирован метод отверждения ВАО различного вида в МКФ компаунде, в том числе были определены необходимые характеристики MgO для получения компаунда высокого качества и исследованы сорбенты различной природы для сорбции цезия из высокосолевых растворов-имитаторов ВАО. Характеристики (прочность на сжатие, гидролитическая, термическая и радиационная устойчивость) полученных образцов МКФ компаунда соответствуют действующим нормативным требованиям к отвержденным ВАО в России.

Список литературы

1. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В. и др. 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.
2. **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. – 24(19). – 3421.
3. Vinokurov S.E., **Kulikova S.A.**, Myasoedov B.F. Solidification of high level waste using magnesium potassium phosphate compound // Nuclear Engineering and Technology. – 2019. – Vol. 51. N 3. – P.755-760.
4. **Kulikova S.A.**, Danilov S.S., **Belova K.Y.** et al. Optimization of the Solidification Method of High-Level Waste for Increasing the Thermal Stability of the Magnesium Potassium Phosphate Compound // Energies. – 2020. – 13(15). – 3789.
5. **Kulikova S.A.**, **Belova K.Y.**, Tyupina E.A. et al. Conditioning of Spent Electrolyte Surrogate LiCl-KCl-CsCl Using Magnesium Potassium Phosphate Compound // Energies. – 2020. – 13(8). – 1963.