

УДК 66.01-52

ББК 24. 35

У78

Рецензент:

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII,
У78 № 9 (205). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 96 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2018», XXXII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52

ББК 24. 35

УДК 621.039.73

Белова К.Ю., Куликова С.А., Тюпина Е.А.

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ–КАЛИЙ-ФОСФАТНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Белова Ксения Юрьевна, студентка 5 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия;

Куликова Светлана Анатольевна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии, e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru;

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19

Тюпина Екатерина Александровна, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Синтезированы образцы низкотемпературного минералоподобного магний-калий-фосфатного компаунда при отверждении азотнокислых растворов натрия, цезия, стронция, лантана, в том числе имитатора промышленных высокоактивных отходов после переработки отработавшего ядерного топлива водо-водяного энергетического реактора с мощностью 1000 МВт (ВВЭР-1000). Изучена гидролитическая устойчивость синтезированных образцов в соответствии с международным статическим тестом PCT (Product Consistency Test) при 90±2°C. Показано, что магний-калий-фосфатный компаунд обладает высокой гидротермальной устойчивостью, которая обеспечивает невозможность попадания компонентов компаунда в окружающую среду.

Ключевые слова: магний-калий-фосфатный компаунд, натрий, цезий, стронций, лантан, иммобилизация, гидротермальная устойчивость.

HYDROTHERMAL STABILITY OF MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE COMPOUND FOR SOLIDIFICATION OF RADIOACTIVE WASTE

Belova K. Yu., Kulikova S.A. *, Tyupina E.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

The samples of low-temperature mineral-like magnesium potassium phosphate compound were synthesized under solidification of nitric acid solutions of sodium, cesium, strontium, lanthanum, including industrial high level waste surrogate solution after reprocessing spent nuclear fuel of 1000 MW water-water energetic reactor (WWER-1000). The hydrolytic stability of the synthesized samples was studied in accordance with the international static test of PCT (Product Consistency Test) at 90±2 °C. It was shown that the magnesium potassium phosphate compound possesses high hydrothermal stability, which prevents the entrance of compound components in the environment.

Key words: magnesium potassium phosphate compound, sodium, cesium, strontium, lanthanum, immobilization, hydrothermal stability.

Введение

С точки зрения радиационной безопасности перед длительным контролируемым хранением и/или захоронением жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) должны быть переведены в стабильную твердую форму с использованием консервирующих матриц. Особый интерес представляют минералоподобные фосфатные материалы, получаемые при комнатной температуре в водном растворе при химическом взаимодействии между, как правило, оксидами металлов(II) (магния, цинка, железа, кальция) с ортофосфорной кислотой или ее производными (например, (ди)гидрофосфаты металлов(I) или аммония) [1].

Ранее в работах [2-6] было показано, что магний-калий-фосфатный (МКФ) компаунд на основе матрицы $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, являющейся аналогом природного минерала К-струвит [7], является перспективным низкотемпературным материалом

для иммобилизации различных типов радиоактивных отходов (РАО).

В данной работе проведено исследование одной из наиболее важных характеристик компаунда для кондиционирования высокоактивных отходов (ВАО) – устойчивости к выщелачиванию компонентов при повышенной температуре (гидротермальная устойчивость), которая может быть достигнута при контакте компаунда, содержащего тепловыделяющие радионуклиды, с грунтовыми водами.

Экспериментальная часть

Использованные в экспериментах химические реагенты имели чистоту не ниже «х.ч». Образцы МКФ компаундов синтезировали при комнатной температуре согласно методике, ранее приведенной в работе [2].

Влияние состава отверждаемого раствора на гидротермальную устойчивость МКФ компаундов

определяли после отверждения концентрированных азотнокислых растворов натрия, цезия, стронция и лантана как имитаторов компонентов РАО, в том числе раствора-имитатора ВАО после переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реакторных

установок ВВЭР-1000. Состав отвержденных азотнокислых растворов и содержание металлов в синтезированных образцах МКФ компаундов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание металлов в отвержденных растворах и образцах МКФ компаундов

Образец	Содержание металлов в отвержденных растворах, г/л	Содержание металлов в образцах МКФ компаундов, мас%
МКФ-Na	Na – 123.9	Na – 3.5
МКФ-Cs	Cs – 156.6	Cs – 4.8
МКФ-Sr	Sr – 705.0	Sr – 7.7
МКФ-La	La – 242.4	La – 6.7
МКФ-ВАО	Na – 13.3*; Cs – 9.3; Sr – 3.9; Nd – 28.8; Zr – 7.6; Mo – 0.9; Ba – 6.4; Fe – 1.0; Cr – 2.8; Ni – 0.5; U – 3.1	Na – 1.86; Cs – 0.20; Sr – 0.08; Nd – 0.61; Zr – 0.16; Mo – 0.02; Ba – 0.14; Fe – 0.02; Cr – 0.06; Ni – 0.01; U – 0.07

*содержание Na в растворе-имитаторе ВАО до нейтрализации

Содержание HNO_3 в растворе-имитаторе ВАО – 3.2 моль/л. Подготовку раствора-имитатора ВАО к отверждению проводили путем его нейтрализации до pH 7.0 ± 0.1 раствором гидроксида натрия с концентрацией 15.0 ± 0.1 моль/л. В качестве минерального наполнителя МКФ компаунда (образец МКФ-ВАО) использовали волластонит (FW-200, Nordkalk) с размером частиц 0.07-0.16 мм, наполнение – 23.0 мас%.

Устойчивость к выщелачиванию компонентов МКФ компаундов определяли в соответствии с международным статическим тестом РСТ [8]. Условия теста: размолотый образец (размер частиц 0.07-0.15 мм); выщелачиватель – бидистиллированная вода (pH 6.6 ± 0.1); температура $90 \pm 2^\circ\text{C}$; продолжительность выщелачивания – 7 суток; масса размолотого образца, г/объем выщелачивателя, мл – 1/10. Эксперимент проводили в термостатируемом шкафу 2В-15 в закрывающихся тефлоновых стаканах.

Величину нормализованной скорости выщелачивания компонентов рассчитывали по уравнению:

$$R = \frac{c \cdot V}{S \cdot f \cdot t},$$

где R – нормализованная скорость выщелачивания элемента, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$; c – концентрация элемента в растворе после выщелачивания, г/л; V – объем выщелачивателя, л; S – удельная поверхность размолотого образца, м^2 ; f – содержание элемента в матрице, г/г; t – время выщелачивания, сутки.

Удельную поверхность размолотых образцов определяли методом физической адсорбции БЭТ (адсорбат – азот) на установке Quadrasorb SI/Kr. Для определения кислотности растворов после выщелачивания (выщелатов) использовали pH-метр «Mettler Toledo MP 230» с комбинированным стеклянным электродом (Hanna Instrument HI 1131B). Содержание компонентов, выщелоченных

из образцов МКФ компаундов, в выщелатах определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) (спектрометр X Series2, Thermo Scientific, США) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) (iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, Великобритания).

Результаты и обсуждение

Полученные данные определения гидротермальной устойчивости образцов МКФ компаундов в соответствии с тестом РСТ представлены в таблице 2. Показано, что pH выщелатов составил $(10.26 \dots 12.47) \pm 0.05$ в зависимости от отвержденных растворов. Установлена низкая скорость выщелачивания металлов из образцов после отверждения концентрированных растворов с учетом значительной удельной поверхности размолотых образцов МКФ компаундов (до $50 \text{ м}^2/\text{г}$). Значения скоростей выщелачивания имитаторов наиболее опасных радионуклидов ЖРО из образцов МКФ-Cs, МКФ-Sr, МКФ-La составили для Cs – $1.4 \cdot 10^{-5}$; Sr – $1.1 \cdot 10^{-6}$; La – $2.3 \cdot 10^{-7} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$, соответственно, и согласуются со значениями в случае отверждения многокомпонентного раствора-имитатора ВАО. Значительное выщелачивание Na (до 89 мас%) из образцов МКФ компаундов связано с растворением легкорастворимого NaNO_3 , присутствующего в большом количестве в отвержденных растворах. Выщелачивание Mo из образцов (МКФ-ВАО) сопоставимо с выщелачиванием Na, такие же закономерности были установлены и при выщелачивании боросиликатных стекол [9]. Указанные значения скоростей выщелачивания компонентов (Na, Cs, Sr) МКФ компаунда ниже данных для боросиликатного стекла при отверждении раствора-имитатора ВАО аналогичного состава и при той же загрузке [10].

Таблица 2. Гидротермальная устойчивость образцов МКФ компаундов

Выщелачиваемый элемент	Наполнение компаундов по солям, мас%	pH растворов после выщелачивания	Скорость выщелачивания, г/(м ² ·сутки)	Степень выщелачивания, мас%
Na	12.9	11.68± 0.05	1.9·10 ⁻³	63.889
Cs	7.0	11.71 ± 0.05	1.4·10 ⁻⁵	0.459
Sr	18.5	10.26 ± 0.05	1.1·10 ⁻⁶	0.037
La	15.6	12.47± 0.05	2.3·10 ⁻⁷	0.004
МКФ-ВАО				
Na	10.2	10.76± 0.05	2.6·10 ⁻³	88.301
Cs			6.5·10 ⁻⁵	2.183
Sr			5.4·10 ⁻⁷	0.018
Nd			6.3·10 ⁻⁸	0.002
Zr			<1.5·10 ⁻⁶	<0.049
Mo			2.5·10 ⁻³	84.204
Ba			<1.1·10 ⁻⁷	<0.004
Fe			4.4·10 ⁻⁵	1.477
Cr			6.9·10 ⁻⁷	0.023
Ni			3.1·10 ⁻⁵	1.049
U	1.2·10 ⁻⁵	0.407		

Таким образом, установлено, что магний-калий-фосфатный компаунд обладает высокой гидротермальной устойчивостью, которая обеспечивает невозможность попадания компонентов компаунда в окружающую среду и обеспечивает радиационную безопасность при обращении с ЖРО.

Определение содержания элементов в растворах методами АЭС-ИСП и МС-ИСП проведено в Лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов ГЕОХИ РАН (Громьяк И.Н., Жилкина А.В.).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10539).

Список литературы

1. Wagh A.S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications: Second Edition. – Elsevier Inc. – 2016. – P. 400.
2. 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 // Radiochem. – 2018. – Vol. 60. N 1. – pp. 70-78.
3. 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. N 1. – pp. 189-192.

4. Singh, D.; Mandalika, V.R.; Parulekar, S.J.; Wagh, A.S. Magnesium potassium phosphate ceramic for ⁹⁹Tc immobilization // J. Nucl. Mater. – 2006. – 348. – pp. 272-282.

5. Wagh, A.S.; Strain, R.; Jeong, S.Y. et al. Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics // J. Nucl. Mater. – 1999. – 265. – pp. 295-307.

6. С.А. Куликова, К.Ю. Белова, С.Е. Винокуров, Е.А. Тюпина. Гидролитическая устойчивость магний-калий-фосфатной матрицы, содержащей уран и лантан // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 10. — С. 25–27.

7. Graeser, S.; Postl, W.; Bojar, H.-P. et al. Struvite-(K), KMgPO₄·6H₂O, the potassium equivalent of struvite – a new mineral // Eur. J. of Mineral. – 2008. – N 20. – pp. 629-633.

8. Nuclear waste glass product consistency test (PCT) – Version 7.0. Westinghouse Savannah River Company, 1994.

9. Никандрова М.В. Механизм фиксации высокоактивных отходов в измененном поверхностном слое боросиликатного стекла: дис.... канд. хим. наук. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 155.

10. Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. Образование поверхностных слоев при выщелачивании боросиликатных стекол с разным включением модельных ВАО // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. N 3. – С. 267–273.