

## Стабилизация технеция органическими модификаторами для долговременного хранения в цементном компаунде

Каморный Д.А., Сафонов А.В., Прошин И.М., Тюпина Е.А., Герман К.Э., Горбунова О.А.

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
ФГУП РОСРАО

Проведена оценка влияния органических модификаторов на прочностные свойства цемента и изучено их влияние на биологическую деструкцию цементного камня. Установлено, что ПГМГ-гидрохлорид оптимален как с точки зрения прочностных качеств цемента, так и в качестве стабилизирующей добавки наряду с ТФФ-хлорид, ПЭИ, тиомочевинной, (уменьшение выщелачивания в 2-3 раза). Установлено, что присутствие ПГМГ-гидрохлорида обеспечивает защиту от биологической деструкции цементного камня.

Целью нашей работы был поиск органических молекул, стабилизирующих технеций в цементной матрице за счет образования малорастворимых комплексов и не ухудшающих физических свойств цементной матрицы. Для оценки выщелачивания были приготовлены образцы с водоцементным соотношением 0,5 (оптимальное водоцементное соотношение), содержащие пертехнетат калия ( $\text{KTcO}_4$ ) концентрацией  $10^{-3}$  М,  $10^{-4}$  М,  $10^{-5}$  М по пертехнетат-иону. Так же эти образцы содержали стабилизирующий лиганд различной концентрации (0,1 мас.%, 0,5 мас.%, 1 мас.%). Для изучения возможности биологической деструкции была приготовлена серия матриц из 5 образцов, затворенная на модельном растворе ЖРО с добавлением 1 мас.% каждого из используемых стабилизирующих лигандов. Далее матрицы были загружены в эксикатор на 28 дней, где предварительно была сознательно создана очень жесткая биологическая среда из микроорганизмов, которые обитают в водоносных горизонтах и теоретически могут существовать в хранилищах РАО.

Все образцы с водо-цементным соотношением 0,4 прошли необходимый порог прочности в 4,9 МПа. Образцы, содержащие ПГМГ; 0,1 масс.% ПЭИ; 0,5, 1 масс.% Тиомочевины продемонстрировали большой запас прочности, чем «холостой» образец (22,3 МПа). Можно предположить, что данные добавки в определенном соотношении увеличивают запас прочности цементного компаунда. Образцы содержащие 1 масс.% ТФФ; 0,1 масс.% тиомочевины показали наименьший предел прочности.

Выщелачивание из образцов, погруженных в индивидуальные боксы с раствором «Томская поверхностная вода» через 30 суток достигло следующих результатов (табл. 1):

**Таблица 1.** Результаты измерения выщелачивания через 30 суток Концентрация  $[\text{TcO}_4]^-$  в цементном компаунде, 0,162г/л

Стабилизирующий лиганд	Содержание лиганда в компаунде, масс.%	Процент выщелачивания $[\text{TcO}_4]^-$ , %
Холостой образец	-	43
ПГМГ-гидрохлорид	0,1	23
	0,5	9
	1	7
ТФФ-хлорид	0,1	10
	0,5	13
	1	17
ПЭИ	0,1	13
	0,5	8
	1	7
Тиомочевина	0,1	29
	0,5	9
	1	8

Лучшие показатели выщелачивания (7% от изначально добавленного  $[TcO_4]^-$ ) через 30 суток показали образцы содержащие 1 масс.% ПГМГ-гидрохлорида, 1 масс.% ПЭИ. В ходе испытаний по определению выщелачиваемости пертехнитат ионов было определено, что увеличение концентрации ТФФ-хлорида и Хитозана приводит к увеличению показателя выщелачиваемости, увеличение концентрации ПГМГ-гидрохлорида, ПЭИ, Тиомочевины наоборот, ведет к снижению выщелачиваемости  $[TcO_4]^-$  - ионов из цементного компаунда.

Таким образом, образцы, содержащие ПГМГ-гидрохлорид, показали высокий запас прочности. Включение остальных стабилизирующих лигандов ухудшило механические характеристики цементных матриц в 1,5-2 раза. Из образцов, которые не содержали стабилизирующих лигандов через 180 суток выщелочилось 56% включенного технеция. За одинаковый промежуток времени из образцов, содержащих ПГМГ-гидрохлорид, ТФФ-хлорид, ПЭИ, тиомочевину, выщелочилось 12-13% от изначально включенного в матрицу технеция. Было доказано, что биологическая деструкция не оказывает критического воздействия на механические характеристики компаундов. Следует отметить, что отрицательное влияние биологического воздействия на образцы, содержащие ПГМГ-гидрохлорид, не выявлено. На основании полученных данных можно предположить, что наилучшим стабилизирующим компонентом, который может быть добавлен в компаунды, содержащие технеций, является ПГМГ-гидрохлорид.

### Литература

1. Low Temperature Waste Immobilization Testing [Text] / R.L. Russell, M.J. Schweiger, J.H. Westsik, Jr., et. al. // PNNL-16052, Rev. 1. – 2006. – P.21.
2. Technetium Immobilization/ J.H. Westsik, Jr., K.J. Cantrell, R.J. Serne, N.P. Qafoku, , PNNL-23329 EMSP-RPT-023. – 2014. – P.51.
3. Evolution of Technetium Speciation in Reducing Grout / W.W. Lukens, J.J. Bucher, D.K. Shuh, et.al. // Environmental Science and Technology. – 2005.– 39. – P.8064-8070.

## **Stabilization of technetium by organic modifiers for long-term storage in a cement compound**

Kamorny D.A., Safonov A.V., Proshin I.M., Tyupina E.A., German K.E., Gorbunova O.A.

<sup>1</sup>Russian academy of sciences A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS

<sup>2</sup>D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia  
FSUE ROSRAO

The effect of organic modifiers on the strength properties of cement was evaluated and their effect on the biological degradation of cement stone was studied. It was found that PGMG-hydrochloride is optimal both in terms of strength properties of cement and as a stabilizing additive along with TFF-chloride, PEI, thiourea (reduction of leaching by 2-3 times). It was established that the presence of PGMG hydrochloride provides protection against the biological destruction of cement stone.

