DOI: 10.25283/2587-9707-2026-2-31-42 УДК 621.039.736

# ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, СОСТАВ И СВОЙСТВА МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

**М. К. Крапивина[1], М. А. Черников[1], Д. Ю. Сунцов[1], В. А. Кащеев[1], С. В. Артоболевский[1], С. А. Фимина[2], Н. Д. Чалышева[2], С. Е. Винокуров[2]**

**[1] АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара», Москва**

**[2] Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва**

Статья поступила в редакцию 1 апреля 2026 г.

*В работе представлены результаты комплексного исследования процесса иммобилизации имитаторов радиоактивных отходов (РАО), содержащих $^{14}C$, и отработавшего сорбента операции хроматографического разделения америция-кюрия с использованием низкотемпературного минералоподобного магний-калий-фосфатного (МКФ) компаунда. Показано, что порядок введения связующих компонентов оказывает существенное влияние на интенсивность протекания нежелательных процессов при отверждении данных видов РАО, в том числе газовыделение, пенообразование, тепловыделение, высокую скорость схватывания. Выбраны оптимальные базовые режимы их отверждения. Исследованы свойства МКФ-компаунда, содержащего 10 масс.% карбоната кальция, как формы отходов с $^{14}C$, и 20 масс.% имитатора отработавшего сорбента. Выявлено, что физико-механические характеристики его образцов соответствуют нормативным требованиям к отвержденным РАО. Предложенные режимы будут использованы на создаваемом макете опытно-промышленной установки отверждения РАО в МКФ-компаунд.*

**Ключевые слова:** *радиоактивные отходы, магний-калий-фосфатная матрица, МКФ-компаунд, иммобилизация $^{14}C$, отработавший сорбент, америций, кюрий, прочность на сжатие, морозостойкость, водостойкость, микроструктура.*

## Введение

В настоящее время наблюдается значительный научный интерес к поиску радиационно стойких матриц с высокими показателями качества и устойчивостью при длительном хранении для иммобилизации радиоактивных отходов, образующихся при реализации замкнутого ядерного топливного цикла с использованием реакторов на тепловых и быстрых нейтронах.

Перспективной матрицей для иммобилизации РАО различной активности и агрегатного состояния является низкотемпературная кристаллическая минералоподобная матрица на основе $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ — синтетического аналога природного минерала К-струвита [1]. МКФ-матрица образуется в стандартных условиях (при температуре окружающей среды и атмосферном давлении) в результате химического взаимодействия оксида магния и дигидрофосфата калия в водной среде по реакции (1):

$$MgO + KH_2PO_4 + 5H_2O \rightarrow MgKPO_4 \cdot 6H_2O \quad (1)$$

Она имеет ряд существенных преимуществ перед традиционно используемым в технологии обращения с РАО портландцементом, в том

числе более высокие плотность, химическую стойкость и степень включения радиоактивных отходов. Кроме того, МКФ-матрица обладает минералоподобной структурой, что свидетельствует о потенциально значительной устойчивости при долгосрочном хранении и указывает на перспективу ее применения для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО).

Ранее проведенные исследования [2]—[11] подтвердили возможность ее применения при отверждении РАО, образующихся при переработке смешанного нитридного уран-плутониевого ядерного топлива (отходов $^{14}C$ и отработавшего электролита пирохимического передела); среднеактивных отходов (САО) с высоким содержанием ионов аммония, железа, нитратов, сульфатов и хлоридов; актинидсодержащих жидких высокосолевых ВАО; отработавшего ионообменного сорбента (ОИОС) после операции сорбционно-хроматографического разделения фракций америция, кюрия и редкоземельных элементов; органических РАО и других типов отходов. Данная работа направлена на развитие исследований по отверждению РАО, содержащих $^{14}C$, а также ОИОС хроматографического разделения Am-Cm.

Для реализации данной технологии необходимо детально изучить и последовательно подтвердить эффективность каждого этапа отверждения и режима его реализации, а также соответствие качества итогового продукта нормативным требованиям. Создаваемый макет опытно-промышленной установки будет использоваться для практической отработки и дальнейшего совершенствования предлагаемых технологических режимов синтеза МКФ-компаунда с включенными имитаторами РАО. Именно поэтому на текущем этапе исследований важно предложить их предварительные варианты, которые в дальнейшем будут проверены при масштабировании технологии, и изучить особенности процесса отверждения РАО, содержащих $^{14}C$.

Процесс обращения с РАО, содержащими $^{14}C$, состоит из нескольких этапов [12], [13]: при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) практически весь $^{14}C$ выделяется в газовую фазу в виде углекислого газа $CO_2$ на операции окисления топлива; для улавливания $^{14}C$ предложено использовать абсорбционную насадочную колонну, орошаемую водным раствором гидроксида натрия NaOH в циркуляционном режиме (реакция 2) с последующей регенерацией гидроксида натрия и выделением $^{14}C$ в форме карбоната кальция $CaCO_3$ путем осаждения гидроксидом кальция $Ca(OH)_2$ (реакция 3):

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad (2)$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3 \quad (3)$$

Полученная пульпа $CaCO_3$ направляется на отверждение для дальнейшего хранения. Карбонат кальция является термически неустойчивой формой, в связи с этим обращение с данным типом РАО подразумевает применение только низкотемпературных процессов.

Для иммобилизации пульпы $CaCO_3$ традиционно рассматривалась цементная матрица. Однако цементные матрицы обладают рядом недостатков при включении карбонатов, в частности высокой скоростью выщелачивания, низкой коррозионной стойкостью, склонностью к трещинообразованию и ухудшению механических свойств. В связи с этим научный интерес представляют минералоподобные матрицы. Их структурное сходство с природными минералами обеспечивает высокую химическую стойкость и долговечность, что делает их перспективными материалами для иммобилизации РАО с $^{14}C$.

Ранее в работах [4], [5] было показано, что МКФ-матрица позволяет включать до 50 масс.% $CaCO_3$. Однако для обоснования проектных решений по захоронению РАО необходимо определить предельно допустимое содержание $CaCO_3$ в матрице. Учитывая, что объем наработки $^{14}C$ для нитридного ОЯТ составляет $4 \cdot 10^{10}$ Бк/кг ОЯТ (при среднем выгорании СНУП ОЯТ 8% т.а.), количество $^{14}C$ составит 2,4 кг/год. С учетом изотопного разбавления $^{12}C : {}^{14}C = 50 : 1$, количество $CaCO_3$ составит около 1000 кг/год с активностью $4{,}0 \cdot 10^{11}$ Бк/кг. В соответствии с требованиями по обеспечению неизменности изолирующих свойств матрицы на протяжении 1000 лет для РАО 2 класса и с учетом экспериментально подтвержденной радиационной стойкости МКФ-матрицы до поглощенной дозы $10^7$ Гр [5], допустимое включение $CaCO_3$ в МКФ-матрицу составит 10 масс.%. Такое ограничение обеспечивает соответствие предельно допустимой удельной активности $^{14}C$ в МКФ-матрице и должно гарантировать сохранение структуры, химической стабильности и изолирующих характеристик компаунда на период до 1000 лет.

Особенностями отверждения пульпы карбоната кальция в МКФ-матрицу являются его частичное разложение в процессе синтеза с выделением $CO_2$, пенообразование, приводящее к увеличению объема реакционной смеси, высокая скорость ее схватывания (время до начала твердения), тепловыделение непосредственно в данном процессе. Эти эффекты обуславливают

ряд препятствий и одновременно ставят следующие задачи при разработке технологии: реализация нестандартных конструктивных узлов установки отверждения и обеспечение ее герметичности; определение порядка ввода матрицеобразующих компонентов и отверждаемых отходов в ходе синтеза компаунда; подбор оптимального режима перемешивания и конструкции перемешивающего устройства (мешалки), гарантирующих равномерное распределение всех компонентов реакционной смеси и формирование однородного компаунда; организация рецикла углекислого газа, выделяющегося в процессе его синтеза, с возвращением в технологический цикл процесса отверждения; формирование однородной плотной матрицы, физико-химические характеристики которой удовлетворяют критериям качества, установленным в нормативной документации. Важнейшей задачей также становится оптимизация самого способа отверждения и поиск эффективных подходов к минимизации негативных эффектов. Эти задачи решались в рамках данного исследования.

Следует также отметить важность обоснования МКФ-компаунда для отверждения ВАО в виде отработавшего сульфокатионита при хроматографическом разделении минорных актинидов и редкоземельных элементов, накапливающегося после фракционирования ВАО на завершающей стадии переработки отработавшего ядерного топлива [14]—[16]. Его предварительные результаты приведены в работе [6]. При отверждении ОИОС основной задачей является оптимизация времени схватывания: продолжительность перемешивания реакционной смеси должна обеспечивать равномерность распределения компонентов без преждевременного загустения материала и формирование монолитного компаунда, свойства которого соответствуют нормативным требованиям.

Таким образом, цель данной работы состояла в проведении комплексного исследования процесса отверждения РАО с $^{14}C$ и ОИОС операции хроматографического разделения Am-Cm в МКФ-компаунд, включая оптимизацию данного процесса с учетом особенностей его синтеза и определения физико-механических характеристик, структуры и фазового состава.

## Иммобилизация РАО с $^{14}C$ в МКФ-компаунд

Для синтеза МКФ-компаунда использовали следующие реагенты: дигидрофосфат калия $KH_2PO_4$ (ч .д .а., ООО «ТД «ХимМед», Россия), оксид магния MgO (ч .д .а., ООО «Русский Химик», Россия), предварительно прокаленный при 1 200 °C в течение 2 ч. Синтез проводили при массовом соотношении компонентов $MgO : H_2O$ (в отверждаемых отходах) : $KH_2PO_4 = 1 : 2 : 3$. Для снижения скорости реакции (1) использовали борную кислоту $H_3BO_3$ (х .ч., ООО «АО Реахим», Россия) из расчета ее содержания в компаунде 1,5 масс .%. В качестве функциональной добавки, улучшающей его физико-механические характеристики, использовали порошок микроволластонита $CaSiO_3$ марки «МИВОЛЛ 10-96» (АО «Геоком», Россия) в количестве 10 масс .%.

В качестве имитатора РАО, содержащих $^{14}C$, использовали пульпу карбоната кальция $CaCO_3$, приготовленную по следующей методике. Для имитации реальных условий работы абсорбционной колонны и регенерации орошающего раствора NaOH готовили раствор 0,8 моль/л $Na_2CO_3$ в 0,1 моль/л NaOH, затем добавляли навеску $Ca(OH)_2$ для протекания реакции (3) при постоянном перемешивании в течение 3—4 ч с последующим отстаиванием в течение 8 ч, декантацией и получением пульпы с концентрацией 300 г/л. Синтезировали образцы компаунда, содержащие 10 масс .% пульпы $CaCO_3$, в объеме 200 мл.

Предварительно было установлено, что последовательность введения связующих компонентов может оказывать влияние на интенсивность протекания неблагоприятных эффектов (например, газовыделение, пенообразование, тепловыделение и высокая скорость схватывания). В этой связи синтез компаунда проводили по трем вариантам отверждения в зависимости от добавления связующих компонентов и замедлителя реакции (1): вариант 1 — введение в пульпу смеси сухих компонентов MgO, $KH_2PO_4$, $H_3BO_3$; вариант 2 — введение в пульпу на первом этапе смеси MgO и $H_3BO_3$ с последующим введением $KH_2PO_4$; вариант 3 — введение в пульпу на первом этапе кислых компонентов $KH_2PO_4$ и $H_3BO_3$ с последующим введением MgO (рис. 1).

Изменение порядка введения компонентов и режимов перемешивания влияет на характерное время схватывания компаунда. Это позволяет оптимизировать процесс и обеспечивает однородное распределение компонентов, что особенно важно при масштабировании технологии.

При синтезе образцов компаунда установлено, что реакционная смесь увеличивается в объеме с образованием пены, при этом интенсивность данного процесса была наименьшей при реализации варианта 3 (рис. 1в). Образование пены вследствие разложения карбоната кальция в процессе синтеза образцов усложняет получение компаунда, удовлетворяющего требованиям по

*Рис. 1. Образцы МКФ-компаунда, содержащие 10 масс.% $CaCO_3$, при различных вариантах введения компонентов: а) вариант 1 — введение в пульпу смеси сухих компонентов MgO, $KH_2PO_4$, $H_3BO_3$; б) вариант 2 — введение в пульпу на первом этапе MgO и $H_3BO_3$ с последующим введением $KH_2PO_4$; в) вариант 3 — введение в пульпу на первом этапе кислых компонентов $KH_2PO_4$ и $H_3BO_3$ с последующим введением MgO*

прочности и гомогенности, а также затрудняет реализацию процесса — при масштабировании технологии возможен выход пены за пределы контейнера, что при отверждении РАО способно вызвать загрязнение узлов установки и элементов автоматизированной системы управления технологическим процессом. В связи с этим наиболее приемлемым является режим приготовления компаунда, позволяющий минимизировать выход пены к моменту схватывания образцов. При отверждении по варианту 3 показано, что степень пенообразования в процессе синтеза не превышала 15 об.%, при этом к началу схватывания наблюдалось отсутствие пены на поверхности образцов, что обеспечило формирование однородной структуры компаунда (рис. 1в). Результаты свидетельствуют о возможности реализации предложенного режима отверждения в условиях масштабирования.

При проведении серии экспериментов по отверждению пульпы карбоната кальция в МКФ-компаунд с добавлением универсальных пеногасителей (в том числе ПС-1, Пента, TechnoDEF) отмечена невосприимчивость реакционной системы к указанным агентам. Данный факт объясняется природой формируемого слоя пены, не содержащего поверхностно-активных веществ и, как следствие, стойкого к воздействию традиционных пеногасителей.

Установлено, что максимальный унос углекислого газа составил 10—30 масс.% в зависимости от длительности перемешивания кислых компонентов на первом этапе отверждения по варианту 3. Температура смеси в процессе синтеза компаунда не превышала 70 °С и не оказывала негативного влияния на его качество.

С учетом того, что процесс отверждения пульпы сопровождается газовыделением и сопряжен с риском уноса $^{14}C$ в газовую фазу, при разработке технологии необходимо предусмотреть узел улавливания $^{14}C$ в газовой фазе, образующейся при синтезе МКФ-компаунда, с последующим получением пульпы карбоната кальция с $^{14}C$ и ее включением в МКФ-матрицу.

После выдержки в течение 14 суток на воздухе, путем механической обработки получали тестовые образцы кубической формы со стороной 20 мм, которые имели плотную, гомогенную структуру без внешних повреждений, трещин, пор и каналов (рис. 2).

*Рис. 2. Внешний вид тестовых образцов МКФ-компаунда, содержащего 10 масс.% $CaCO_3$*

Проводили оценку фазового состава, структуры и физико-механических характеристик образцов компаунда, содержащих 10 масс.% $CaCO_3$, в том числе прочность на сжатие после 28 суток с момента отверждения, морозостойкость, устойчивость к длительному пребыванию в воде (водостойкость).

Фазовый состав синтезированных образцов исследовали с применением дифрактометра Colibri (АО ИЦ «Буревестник», Россия). Съемку производили в дискретном режиме при минимальном шаге сканирования — 0,005° по 2Θ; излучение $CuK_\alpha$; никелевый β-фильтр. Анализ дифрактограмм проводили с использованием базы данных PDF-2022 при помощи программных пакетов Match! и X'Pert Highscore Plus, а также аналитического комплекса «Кристаллография и дифракционный анализ».

Для анализа микроструктуры компаунда применяли сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Coxem CX-200 Plus (Республика Корея), оснащенный модулем рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) Aztec от Oxford Instruments (Великобритания). Образцы для исследований представляли собой сколы после разрушения стандартного тестового образца.

Для определения механической прочности на сжатие компаунда применяли испытательную машину марки Testing Cybertronic Cyber-Plus Evolution (Германия). Морозостойкость образцов оценивали путем их многократного переменного замораживания-оттаивания при

температуре (+40 …–40) °С с помощью камеры тепла/холода КТХ-74-40/165 (Смоленское СКТБ СПУ, Россия). Для изучения устойчивости к длительному пребыванию в воде их помещали в бюксы, заливали водой до полного погружения, выдерживали в течение 90 суток с последующим определением прочности на сжатие.

При исследовании фазового состава компаунда подтверждено, что все полученные образцы состоят из целевых фаз $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (группа симметрии $Pm2_1n$) — аналог природного минерала К-струвита, MgO (группа симметрии $Fm$-3m), $CaCO_3$ (группа симметрии $R$-3c). Появление рефлексов фазы MgO связано с избытком затвердителя относительно стехиометрии реакции синтеза МКФ-матрицы [6]. Пример дифрактограммы компаунда (без волластонита), представлен на рис. 3.

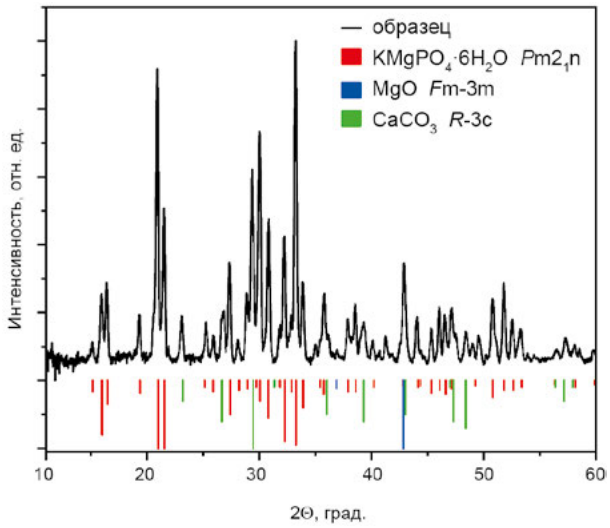


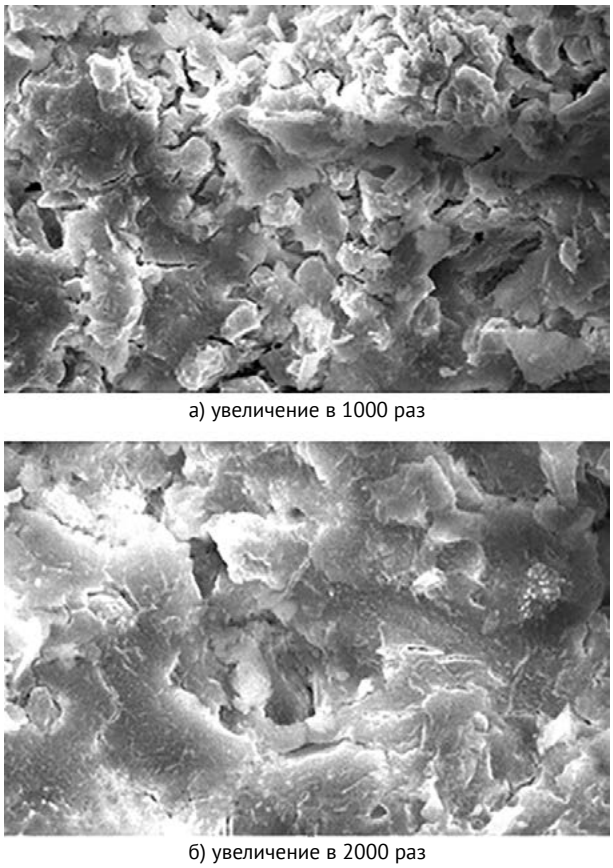

*Рис. 3. Порошковая дифрактограмма МКФ-компаунда, содержащего 10 масс.%* $CaCO_3$
*Рефлексы соответствуют карточкам 00-020-0685* ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, $Pm2_1n$ [17]), *01 086-8570* (MgO, $Fm$-3m [18]) *и 00-003-0596* ($CaCO_3$, $R$-3c [19])

На СЭМ-изображениях поверхности компаунда не визуализируются крупные поры и капилляры (рис. 4). Признаков агломерации и развития кристаллической структуры не обнаружено.

Распределение компонентов компаунда по данным СЭМ/ЭДС представлено на рис .5. Появление сигнала кремния связано с введением в состав образцов минеральной добавки — волластонита.

В работе проведена оценка соответствия физико-механических свойств МКФ-компаунда нормативным требованиям для цементированных РАО [20], [21].

На рис. 6 представлены данные о прочности на сжатие образцов компаунда, в том числе с



а) увеличение в 1000 раз

б) увеличение в 2000 раз

*Рис. 4. Микроструктура МКФ-компаунда, содержащего 10 масс.%* $CaCO_3$

функциональной добавкой волластонита, на 28-е сутки после отверждения.

Установлено, что образцы, синтезированные по варианту 1 без введения волластонита, обладают прочностью на сжатие ниже нормативных требований — 4,9 МПа [20], [21]. Ее увеличение при добавлении 10 масс .% волластонита составляет 20—100 % в зависимости от способа отверждения. Прочность всех образцов с добавкой волластонита соответствует нормативным требованиям для цементированных РАО.

Следует отметить, что несмотря на то, что полученные по варианту 2 образцы продемонстрировали удовлетворительные значения по прочности, отверждение пульпы карбоната кальция сопровождалось значительным пенообразованием (до 50 об .%) и газовыделением (30 масс .%), что существенно затрудняет его технологическую реализуемость с точки зрения управления процессом и стабилизации реакционной смеси. Кроме того, полученный компаунд отличался ярко выраженной неоднородностью и развитой пористой структурой (рис .1б), что при иммобилизации РАО потенциально способно привести к увеличению скорости выхода радиоактивных компонентов за пределы

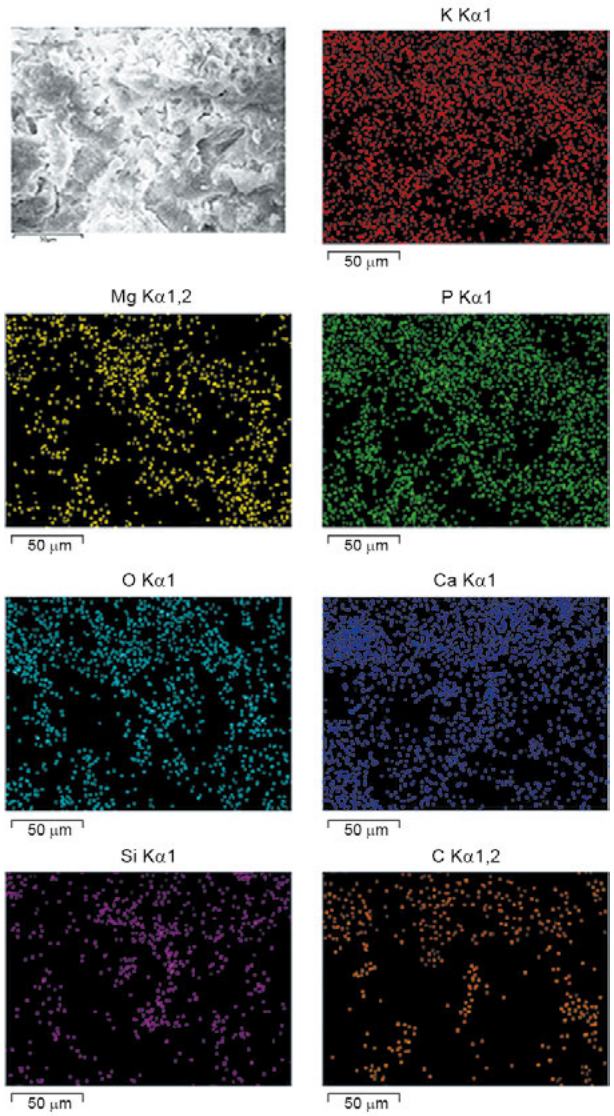



*Рис. 5. Распределение элементов по данным СЭМ/ЭДС поверхности МКФ-компаунда, содержащего 10 масс.% $CaCO_3$ и 10 масс.% волластонита*

матрицы. Эти факторы исключают возможность использования указанного режима синтеза.

Результаты оценки прочности на сжатие образцов компаунда после 30 циклов замораживания — оттаивания показывают, что все исследованные из них обладают необходимой устойчивостью к термическим циклам (рис. 7).

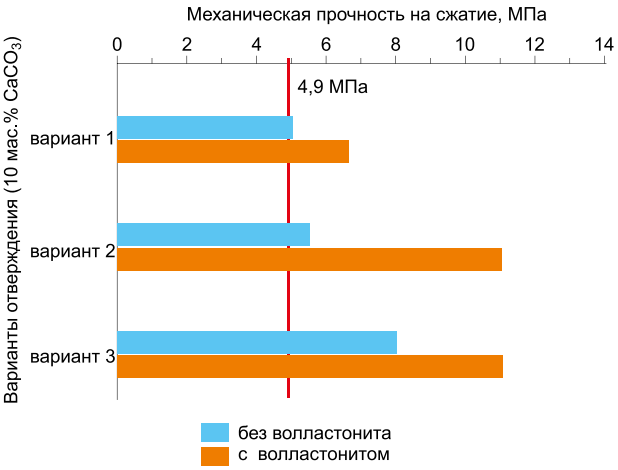



*Рис. 7. Прочность на сжатие образцов МКФ-компаунда, содержащего 10 масс.% $CaCO_3$ после испытаний на морозостойкость*

Все образцы, содержащие 10 масс.% волластонита, после 90 суток погружения в воду удовлетворяли на сжатие нормативным требованиям (не менее 4,9 МПа) [20], [21] (рис. 8). Образцы, синтезированные по варианту 2, продемонстрировали потерю прочности более 25 % спустя 90 суток испытаний. Для подтверждения стабильности данных свойств в следующем периоде исследований запланировано проведение дополнительных испытаний продолжительностью 180 суток.

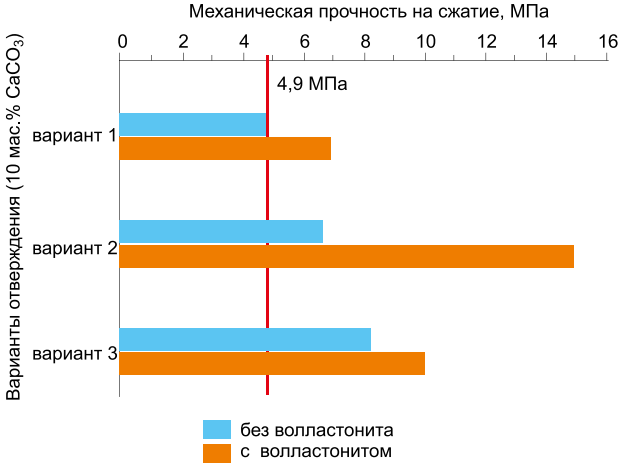



*Рис. 6. Прочность на сжатие образцов МКФ-компаунда, содержащего 10 масс.% $CaCO_3$*

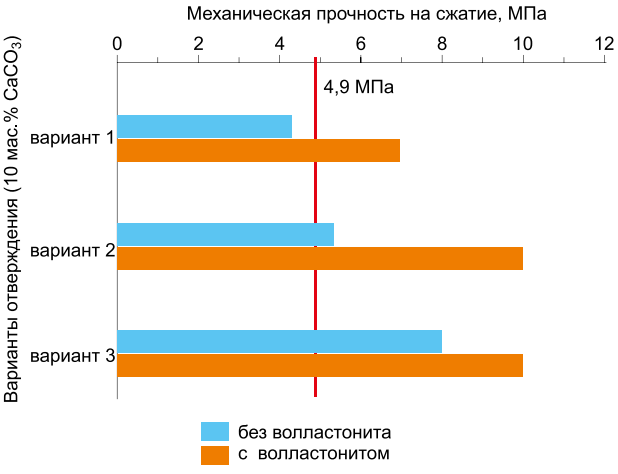



*Рис. 8. Прочность на сжатие образцов МКФ-компаунда, содержащего 10 масс.% $CaCO_3$ после испытаний на устойчивость к длительному пребыванию в воде*

## Иммобилизация ОИОС операции хроматографического разделения Am-Cm в МКФ-компаунд

В качестве имитатора ОИОС хроматографического разделения Am-Cm была использована катионообменная смола КУ-2-8 с размером частиц 30—100 мкм (рис. 9). Степень ее включения в компаунд составила 20 масс .%.

*Рис. 9. Имитатор ОИОС операции хроматографического разделения Am-Cm в виде катионообменной смолы КУ-2-8 до (слева) и после (справа) измельчения до частиц размером 30—100 мкм*

Отверждение имитатора ОИОС проводили по следующей схеме: в порошок сорбента вносили воду в количестве, необходимом для синтеза МКФ-матрицы по реакции (1), после этого в полученную смесь («имитатор ОИОС + вода») вводили MgO и $H_3BO_3$, затем $KH_2PO_4$ и функциональную добавку волластонита (в количестве 10 масс .%).

Предварительные исследования показали, что повышение концентрации замедлителя реакции (1) ($H_3BO_3$) до 5 масс .% не оказывало влияние на время схватывания матрицы с имитатором ОИОС. В связи с этим было предложено изменить последовательность добавления связующих компонентов и использовать параметр «порядок загрузки компонентов» как основной в задаче регулирования сроков схватывания при отверждении ОИОС в компаунд.

Синтез МКФ-компаунда с ОИОС проводили по двум вариантам: вариант 1 — введение в смесь «имитатор ОИОС + вода» на первом этапе MgO и $H_3BO_3$ с последующим введением $KH_2PO_4$, вариант 2 — введение в смесь «имитатор ОИОС + вода» на первом этапе кислых компонентов $KH_2PO_4$; и $H_3BO_3$ с последующим введением MgO. Волластонит вводили как на этапе добавления оксида магния, так и на этапе добавления дигидрофосфата калия независимо от варианта отверждения.

Установлено, что временной промежуток до начала схватывания составлял 30—40 минут при максимальной температуре в процессе синтеза около 40 °C, что является приемлемым при масштабировании процесса. Внешний вид полученного компаунда представлен на рис. 10.

*Рис. 10. МКФ-компаунд с 20 масс.% имитатора ОИОС хроматографического разделения Am-Cm*

При исследовании фазового состава образцов подтверждено наличие целевых фаз (рис .11): $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (группа симметрии $Pm2_1n$), MgO ($Fm$-3m), а также введенного модификатора волластонита $CaSiO_3$ ($C$-1).

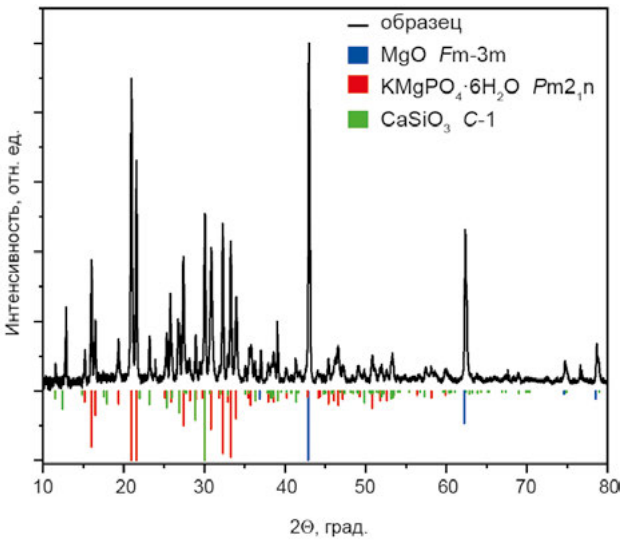



*Рис. 11. Дифрактограмма МКФ-компаунда, содержащего 20 масс.% имитатора ОИОС хроматографического разделения Am-Cm.*
*Рефлексы соответствуют карточкам 00-020-0685* ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, $Pm2_1n$ [17]), *01-086-8570* (MgO, $Fm$-3m [18]) *и 00-042-0550* ($CaSiO_3$, $C$-1 [22])

На микрофотографии поверхности образца полученного компаунда (рис. 12) видно, что в ходе синтеза компаунда частицы ОИОС не вступают в химическое взаимодействие с матрицеобразующими компонентами и равномерно распределяются в структуре материала в виде включений.

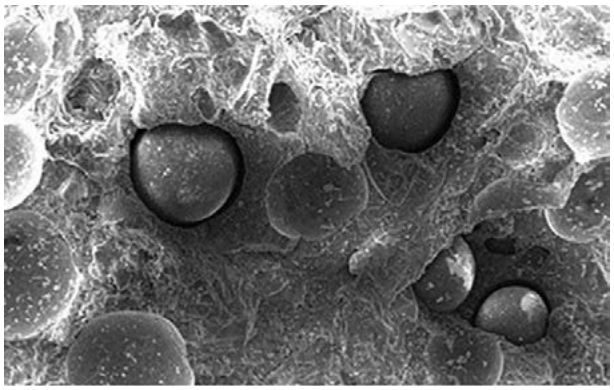


*Рис. 12. Микроструктура МКФ-компаунда, содержащего 20 масс.% имитатора ОИОС хроматографического разделения Am-Cm*

Установлено, что прочность на сжатие образцов, полученных по варианту 1, с добавкой 10 масс .% волластонита составляет около 15 МПа (рис .13), что соответствует нормативным требованиям к цементированным РАО [20], [21]. Образцы обладают необходимой устойчивостью к термическим циклам и водостойкостью — прочность на сжатие образцов после испытаний составила не менее 10 МПа при потере прочности при испытаниях менее 25 %. В запланированных экспериментальных исследованиях предполагается оптимизировать состав и количество упрочняющих добавок с целью дальнейшего повышения механических свойств компаунда.

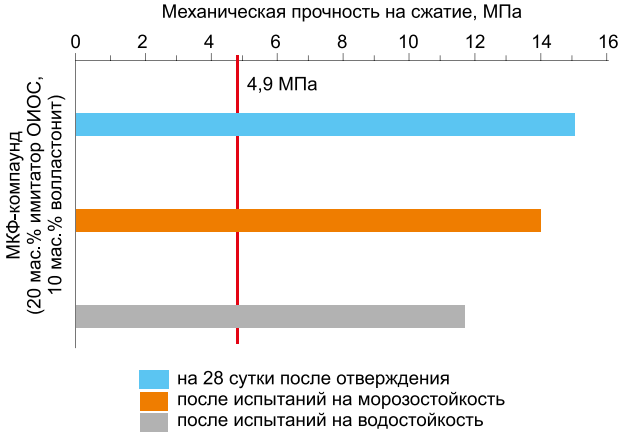



*Рис. 13. Прочность на сжатие образцов МКФ-компаунда, содержащего 20 масс.% имитатора ОИОС хроматографического разделения Am-Cm, синтезированных по варианту 1*

## Заключение

Определены оптимальные режимы отверждения в МКФ-компаунд имитатора РАО с $^{14}C$ в виде пульпы $CaCO_3$ в количестве 10 масс .%, а также имитатора ОИОС операции хроматографического разделения Am-Cm в количестве 20 масс .%. По результатам испытаний МКФ-компаундов установлено соответствие их физико-механических свойств нормативным требованиям к отвержденным РАО [20], [21]. Подтверждено образование целевых кристаллических фаз во всех полученных образцах.

Подобранные режимы отверждения будут применены при испытаниях полномасштабного макета опытно-промышленной установки включения РАО с использованием МКФ-матрицы.

## Литература

1 . *Винокуров С. Е., Куликова С. А.* Магний-калий-фосфатная матрица для отверждения радиоактивных отходов: от научных исследований до практического использования в России // Химическая промышленность сегодня. 2019. № 3. С .34—39.

2 . *Borzunov A. I., Dyakov S. V., Poluektov P. P.* Immobilization of radioactive wastes by embedding in phosphate ceramic // Atomic Energy. 2004. Vol. 96. No. 2. Pp .123—126. DOI: 10.1023/B:ATEN.0000027880.04363.d6.

3 . *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. Vol. 265. No. 3. Pp. 295—307. DOI: 10 .1016 S0022-3115(98)00650-3.

4 . *Дмитриева А. В., Каленова М. Ю., Куликова С. А. и др.* Магний-калий-фосфатная матрица для иммобилизации $^{14}C$ // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 4. С. 572—577.

5 . *Лизин А. А., Яндаев Д. М., Шадрин А. Ю. и др.* Радиационная и химическая устойчивость магнийфосфатной матрицы для иммобилизации $^{14}C$ // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 1. С. 79—86. DOI: 10 .31857/S0033831120010116

6 . *Фимина С. А., Чалышева Н. Д., Белова К. Ю. и др.* Иммобилизация отработавшего сорбента для разделения америция и кюрия в магний-калий-фосфатный компаунд // Атомная энергия. 2025. Т .138. № 3. С. 125—130.

7 . *Винокуров С. Е ., Куликова С. А., Мясоедов Б. Ф., Крупская В. В.* Магний-калий-фосфатная матрица для отверждения среднеактивных отходов, содержащих актиниды и нитрат аммония // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 105—113.

8 . *Винокуров С. Е., Куликова С. А., Крупская В. В., Мясоедов Б. В.* Магнийкалийфосфатный компаунд для иммобилизации радиоактивных отходов:

фазовый состав, структура, физико-химическая и гидролитическая устойчивость // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 1. С. 66—73.
9 . *Винокуров С. Е., Куликова С. А., Мясоедов Б. Ф.* Кондиционирование РАО с использованием МКФ-матрицы // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2021. № 2 (108). С. 38—50.
10 . *Sayenko S. Yu., Shkuropatenko V. A., Pylypenko O. V. et al.* Radioactive waste immobilization of Hanford sludge in magnesium potassium phosphate ceramic forms // Progress in Nuclear Energy. 2022. Vol. 152. P .104315. DOI: 10 .1016/j .pn ene .2022 .10431
11 . *Wagh A. S., Sayenko S. Y., Shkuropatenko V. A. et al.* Experimental study on cesium immobilization in struvite structures // J. Hazard. Mat. 2016. Vol. 302. Pp. 241—249. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.049.
12 . *Якунин С. А., Устинов О. А., Шадрин А. Ю., Шудегова О. В.* Очистка газовых выбросов от $^{14}C$ при переработке отработавшего нитридного уран-плутониевого ядерного топлива // Атомная энергия. 2016. Т. 120. № 3. С. 176—178.
13 . *Устинов О. А., Шадрин А. Ю., Якунин С. А. и др.* Аппаратурное обеспечение систем газоочистки гидрометаллургических операций переработки облученного топлива // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2018. № 2 (93). С. 82—95.
14 . *Кащеев В. А., Логунов М. В., Шадрин А. Ю. и др.* Стратегия фракционирования ВАО от переработки ОЯТ // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 6—16. DOI: 10 .25283/258 -9707-2022-2-6-16.
15 . *Виданов В. Л., Парабин П. В., Гуров Г. Л. и др.* «Горячий» тест разделения америция и кюрия методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 3. С .234—239. DOI: 10 .31857/S0033831123030048
16 . *Gutorova S. V., Logunov M. V., Voroshilov Yu. A. et al.* Modern trends in spent nuclear fuel reprocessing and waste fractionation // Rus. J. Gen. Chem. 2024. Vol. 94. No. S2. Pp. S243—S430. DOI: 10 .1134 S1070363224150015.
17 . *Fraizer A. W., Smith J. P., Lehr J. R.* Precipitated impurities of fertilizers prepared from wet-process phosphoric acid // J. Agric. Food Chem. 1966. Vol. 14. No. 5. Pp. 522—529. DOI: 10 .1021/jf6014 a026.
18 . *Ewais E. M. M. et al.* Synthesis of nanocrystalline $MgO/MgAl_2O_4$ spinel powders from industrial wastes // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 691. Pp. 822—833. DOI: 10 .1016/j .jal om .2016 .08 .2
19 . *Antao S., Hassan I.* Temperature Dependence of the Structural Parameters in the Transformation of Aragonite to Calcite, as Determined from In Situ Synchrotron Powder X-ray-Diffraction Data // The Canadian Mineralogist. 2010. Vol. 48. No. 5. Pp .1225—1236. DOI: 10 .3749/canmin .48 .5 .1
20 . ГОСТ Р 51883-2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. — М. : Издательство стандартов, 2002. 7 с.
21 . НП-019-15. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (утв. приказом Ростехнадзора № 242 от 27 .06 .201 с изм. от 13 .09 .202 приказ Ростехнадзора № 299).
22 . *Ohashi Y.* Polysynthetically-twinned structures of enstatite and wollastonite // Phys. and Chem. Mineral. 1984. Vol. 10. No. 5. Pp. 217—229. DOI: 10 .1007/bf00309314

## Информация об авторах

*Крапивина Маргарита Кирилловна,* ведущий инженер-технолог, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт им. академика А. А. Бочвара» (123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: MaKKrapivina@bochvar .ru

*Черников Максим Александрович,* ведущий эксперт, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт им. академика А. А. Бочвара» (123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: MAChernikov@bochvar .ru

*Сунцов Дмитрий Юрьевич,* начальник отдела, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт им. академика А. А. Бочвара» (123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: DYSuntsov@bochvar .ru

*Кащеев Владимир Александрович,* кандидат физико-математических наук, заместитель генерального директора — директор научно-технологического отделения, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт им. академика А. А. Бочвара» (123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: VlAKascheev@bochvar .ru

*Артоболевский Сергей Владимирович,* научный сотрудник, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт им. академика А. А. Бочвара» (123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: SVArtobolevsky@bochvar .ru

*Фимина Светлана Анатольевна,* кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (119991, Москва, ул. Косыгина, д .19), e-mail: kulikova@geokhi .ru

*Чалышева Наталия Дмитриевна,* младший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19), e-mail: chalysheva@geokhi .ru

*Винокуров Сергей Евгеньевич,* профессор, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19), e-mail: vinokurov@geokhi .ru

**Библиографическое описание статьи**

*Крапивина М. К., Черников М. А., Сунцов Д. Ю., Кащеев В. А., Артоболевский С. В., Фимина С. А., Чалышева Н. Д., Винокуров С. Е.* Особенности синтеза, состав и свойства магний-калий-фосфатного компаунда для иммобилизации радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2026. № 2 (35). С .31—42. DOI: 10 .25283/258 -9707-2026-2-31-42.

# FEATURES OF SYNTHESIS, COMPOSITION AND PROPERTIES OF MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE COMPOUND FOR RADIOACTIVE WASTE IMMOBILIZATION

**Krapivina M. K.[1], Chernikov M. A.[1], Suntsov D. Yu.[1], Kascheev V. A.[1], Artobolevskii S. V.[1], Fimina S. A.[2], Chalysheva N. D.[2], Vinokurov S. E.[2]**

**[1] JSC "Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar", Moscow, Russia**

**[2] Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia**

Article received on April 1, 2026

*The paper presents a comprehensive study exploring the immobilization of radioactive waste (RW) simulants containing $^{14}C$ and spent sorbent from the chromatographic separation of americium-curium using a low-temperature mineral-like magnesium potassium phosphate (MPP) compound. It shows that the order in which the binding components are introduced has great impact on the intensity of undesirable processes during the solidifi ation of these RW types, including gas evolution, foaming, heat generation, high setting rate. Optimal basic solidifi ation modes were selected for the considered RW. The properties of a MPP compound containing 10 wt.% of calcium carbonate as a waste form with $^{14}C$, and 20 wt.% of spent ion-exchange resin simulants were studied. The study shows that the physicomechanical properties of compound samples comply with the regulatory requirements for solidified RW. The proposed solidifi ation modes will be tested on a prototype of a pilot unit that is now being developed for RW solidifi ation in a MPP compound.*

**Keywords:** *radioactive waste, magnesium potassium phosphate matrix, MPP compound, $^{14}C$ immobilization, spent sorbent, americium, curium, compressive strength, frost resistance, water resistance, microstructure.*

## References


1 . Vinokurov S. E., Kulikova S. A. Magniy-kaliy-fosfatnaya matritsa dlya otverzhdeniya radioaktivnykh otkhodov: ot nauchnykh issledovaniy do prakticheskogo ispol'zovaniya v Rossii [Magnesium Potassium Phosphate Matrix for Solidification of Radioactive Waste: From Scientific Research to Practical Application in Russia]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya — Chemical Industry Developments,* 2019, no. 3, pp. 34—39.

2 . Borzunov A. I., Dyakov S. V., Poluektov P.P. Immobilization of radioactive wastes by embedding in phosphate ceramic. *Atomic Energy,* 2004, vol. 96, no. 2, pp .123—126. DOI: 10 .1023/B: TEN .0000027880 .04363 .

3 . 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, vol. 265, no. 3, pp. 295—307. DOI: 10 .1016 S0022-3115(98)00650-3.

4 . Dmitrieva A. V., Kalenova M. Yu., Kulikova S. A. et al. Magniy-kaliy-fosfatnaya matritsa dlya immobilizatsii $^{14}C$ [Magnesium-Potassium Phosphate Matrix for Immobilization of $^{14}C$]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian Journal of Applied Chemistry,* 2018, vol. 91, no. 4, pp. 572—577. DOI: 10 .1134 S107042721804016X.

5 . Lizin A. A., Yandaev D. M., Shadrin A. Yu. et al. Radiatsionnaya i khimicheskaya ustoychivost' magniyfosfatnoy matritsy dlya immobilizatsii $^{14}C$ [Radiation and chemical stability of a magnesium phosphate matrix for $^{14}C$ immobilization]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2020, vol. 62, no. 1, pp. 79—86. DOI: 10 .31857/S0033831120010116

6 . Fimina S. A., Chalysheva N. D., Belova K. Yu. et al. Immobilizatsiya otrabotavshego sorbenta dlya razdeleniya ameritsiya i kyuriya v magniy-kaliy-fosfatnyy kompaund [Immobilization of spent sorbent for separation of americium and curium into magnesium potassium phosphate compound]. *Atomnaya energiya — Atomic Energy,* 2025, vol. 138, no .3, pp .154—161. DOI: 10 .1007/s10512-025-01240 w.

7 . Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Myasoedov B .F., Krupskaya V. V. Magniy-kaliy-fosfatnaya matritsa dlya otverzhdeniya sredneaktivnykh otkhodov, soderzhashchikh aktinidy i nitrat ammoniya [Magnesium potassium phosphate matrix for solidification of intermediate-level waste containing actinides and ammonium nitrate]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste,* 2018, no. 3 (4), pp. 105—113.

8 . Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Myasoedov B. F., Krupskaya V. V. Magniykaliyfosfatnyy kompaund dlya immobilizatsii radioaktivnykh otkhodov: fazovyy sostav, struktura, fizi o-khimicheskaya i gidroliticheskaya ustoychivost' [Magnesium Potassium Phosphate Compound for Radioactive Waste Immobilization: Phase Composition, Structure, and Physicochemical and Hydrolytic Durability]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2018, vol. 60, no. 1, pp .70—78. DOI: 10 .1134/S1066362218010125

9 . Kulikova S. A., Vinokurov S. E., Myasoedov B. F. Konditsionirovaniye RAO s ispol'zovaniyem MKF matritsy [Conditioning of radioactive waste using MPP matrix]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedeniye i novyye materialy — Aspects of Nuclear Science and Engeneering. Series: Materials Science and New Materials,* 2021, no. 2 (108), pp .38—50.

10 . Sayenko S. Yu., Shkuropatenko V. A., Pylypenko O .V. et al. Radioactive waste immobilization of Hanford sludge in magnesium potassium phosphate ceramic forms. *Progress in Nuclear Energy,* 2022, vol .152, p. 104315. DOI: 10 .1016/j pnucene .2022 .10431

11 . Wagh A. S., Sayenko S. Y., Shkuropatenko V. A. et al. Experimental study on cesium immobilization in struvite structures. *J. Hazard.* Mat., 2016, vol. 302, pp .241—249. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.049.

12 . Yakunin S. A., Ustinov O. A., Shadrin A. Yu., Shudegova O. V. Ochistka gazovykh vybrosov ot $^{14}C$ pri pererabotke otrabotavshego nitridnogo uran-plutoniyevogo yadernogo topliva [Purification of Gaseous Emissions by $^{14}C$ Removal During Reprocessing of Spent Uranium-Plutonium Nuclear Fuel]. *Atomnaya energiya — Atomic Energy,* 2016, vol. 120, no .3, pp .229—232. DOI: 10 .1007/s10512-016-0122 y.

13 . Ustinov O. A., Shadrin A. Yu., Yakunin S. A. et al. Apparaturnoye obespecheniye sistem gazoochistki gidrometallurgicheskikh operatsiy pererabotki obluchennogo topliva [Equipment for Gas Cleaning Systems of Hydrometallurgical Operations During Processing of Irradiated Fuel]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedeniye i novyye materialy — Aspects of Nuclear Science and Engeneering. Series: Materials Science and New Materials,* 2018, no. 2 (93), pp. 82—95.

14 . Kashcheev V. A., Logunov M. V., Shadrin A. Yu., Rykunova A. A., Schmidt O. V. Strategiya fraktsionirovaniya VAO ot pererabotki OYAT [Strategy for the fractionation of HLW from SNF reprocessing]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste,* 2022, no. 2 (19), pp. 6—16. DOI: 10 .25283/258 -9707-2022-2-6-16.

15 . Vidanov V. L., Parabin P. V., Gurov G. L. et al. "Goryachiy" test razdeleniya ameritsiya i kyuriya metodom vytesnitel'noy kompleksoobrazovatel'noy khromatografii [Hot Test for the Separation of Americium and Curium by the Complex Displacement Chromatography]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2023, vol. 65, no. 3, pp. 296—301. DOI: 10 .1134 s1066362223030049.

16 . Gutorova S. V., Logunov M. V., Voroshilov Yu .A. et al. Modern trends in spent nuclear fuel reprocessing

and waste fractionation. *Rus. J. Gen. Chem.,* 2024, vol. 94, no. S2, pp. S243—S430. DOI: 10 .1134 S1070363224150015.
17 . Fraizer A. W., Smith J. P., Lehr J. R. Precipitated impurities of fertilizers prepared from wet-process phosphoric acid. *J. Agric. Food Chem.,* 1966, vol. 14, no. 5, pp. 522—529. DOI: 10 .1021/jf6014 a026.
18 . Ewais E. M. M. et al. Synthesis of nanocrystalline MgO/$MgAl_2O_4$ spinel powders from industrial wastes. *J. Alloys Compd.,* 2017, vol. 691, pp. 822—833. DOI: 10 .1016/j .jal om .2016 .08 .2
19 . Antao S., Hassan I. Temperature Dependence of the Structural Parameters in the Transformation of Aragonite to Calcite, as Determined from In Situ Synchrotron Powder X-ray-Diffraction Data. *The Canadian Mineralogist,* 2010, vol. 48, no. 5, pp. 1225—1236. DOI: 10 .3749/canmin .48 .5 .1
20 . GOST R 51883-2002. *Otkhody radioaktivnyye tsementirovannyye. Obshchiye tekhnicheskiye trebovaniya* [Cemented Radioactive Waste. General Technical Requirements]. Moscow, Izdatelstvo Standartov Publ., 2002. 7 p.
21 . NP-019-15. *Federal'nyye normy i pravila v oblasti ispol'zovaniya atomnoy energii "Sbor, pererabotka, khraneniye i konditsionirovaniye zhidkikh radioaktivnykh otkhodov. Trebovaniya bezopasnosti"* [Federal Norms and Rules in the Field of Atomic Energy Use. Collection, Processing, Storage, and Conditioning of Liquid Radioactive Waste. Safety Requirements]. Approved by Rostekhnadzor Order No. 242 of June 27, 2015, as amended on September 13, 2021, and Rostekhnadzor Order No. 299.
22 . Ohashi Y. Polysynthetically-twinned structures of enstatite and wollastonite. *Phys. and Chem. Mineral.,* 1984, vol. 10, no. 5, pp. 217—229. DOI: 10 .1007 bf00309314.

## Information about the authors

*Krapivina Margarita Kirillovna,* PhD Student, Leading Process Engineer at the Department of Radioactive Waste Management Technologies, JSC "Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar" (5a, Rogova st., Moscow, 123098, Russia), e-mail: MaKKrapivina@bochvar.ru.

*Chernikov Maxim Alexandrovich,* Leading Expert of the Department of Technologies for the Management of Radioactive Waste, JSC "Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A .A. Bochvar" (5a, Rogova st., Moscow, 123098, Russia), e-mail: MAChernikov@bochvar .ru

*Suntsov Dmitry Yurievich,* Head of the Department of Radioactive Waste Management Technologies, JSC "Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar" (5a, Rogova st., Moscow, 123098, Russia), e-mail: DYSuntsov@bochvar .ru

*Kascheev Vladimir Alexandrovich,* PhD in Physics and Mathematics, Deputy Director General — Director of the Scientific and Technological Department, JSC "Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar" (5a, Rogova st., Moscow, 123098, Russia), e-mail: ppp@bochvar.ru.

*Artobolevskii Sergey Vladimirovich,* Postgraduate student, Researcher at the Department of Radiochemical Technologies, JSC "Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A .Bochvar" (5a, Rogova st., Moscow, 123098, Russia), e-mail: SVArtobolevsky@bochvar .ru

*Fimina Svetlana Anatolyevna,* PhD in Chemistry, Senior Researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (19, Kosygina st., Moscow, 119991, Russia), e-mail: kulikova@geokhi .ru

*Chalysheva Natalia Dmitrievna,* Junior Researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (19, Kosygina st., Moscow, 119991, Russia), e-mail: chalysheva@geokhi .ru

*Vinokurov Sergey Evgenievich,* Professor of RAS, Doctor of Chemistry, Deputy Director for Research, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (19, Kosygina st., Moscow, 119991, Russia), e-mail: vinokurov@geokhi .ru

## Bibliographic description

Krapivina M. K., Chernikov M. A., Suntsov D. Yu., Kascheev V. A., Artobolevskii S. V., Fimina S. A., Chalysheva N. D., Vinokurov S. E. Features of Synthesis, Composition and Properties of Magnesium Potassium Phosphate Compound for Radioactive Waste Immobilization. *Radioactive Waste,* 2026, no .2 (35), pp. 31—42. DOI: 10 .25283/258 -9707-2026-2-31-42. (In Russian).