

Научная статья
УДК 621.039.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.010

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СОРБЦИИ И ИММОБИЛИЗАЦИИ ^{60}Co МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Олег Олегович Шичалин¹, Софья Борисовна Ярусова², Никита Павлович Иванов³, Евгений Константинович Папынов⁴, Антон Алексеевич Белов⁵, Иван Гундарович Тананаев⁶

^{1, 3–6}Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, Владивосток, Россия

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

²Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, Россия

⁶Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹shichalin.oo@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2441-6209>

²yarusova_10@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1500-1319>

³ivanov.np@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7651-2091>

⁴papynov.ek@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1185-7718>

⁵belov.aa@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3120-819X>

⁶geokhi@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Аннотация

Мезопористый адсорбент на основе силиката кальция (CaSiO_3) синтезирован методом щелочной гидротермальной конверсии отходов производства борной кислоты (борогипса). Материал демонстрирует высокую сорбционную емкость по отношению к ионам Co^{2+} , достигающую 220,8 мг/г. Установлено, что сорбция протекает преимущественно по механизму ионного обмена с образованием прекурсора $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$. Методом искрового плазменного спекания (SPS) при температуре 1 000 °С получены высокоплотные ($3,33 \text{ г/см}^3$) керамические матрицы с высокой прочностью на сжатие (481 МПа) и микротвердостью ($\sim 7,54 \text{ ГПа}$). Скорость выщелачивания кобальта из матриц составила $2,04 \times 10^{-7} \text{ г/см}^2 \times \text{сут}$, что соответствует требованиям к отвержденным радиоактивным отходам.

Ключевые слова:

силикат кальция, адсорбция кобальта-60, твердофазные матрицы, искровое плазменное спекание, утилизация отходов

Финансирование:

синтез материалов, искровое плазменное спекание керамики и исследования структурных и функциональных свойств были выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FZNS-2023-0003.

Для цитирования:

Получение твердофазных матриц на основе силиката кальция из отходов производства борной кислоты для сорбции и иммобилизации ^{60}Co методом искрового плазменного спекания / О. О. Шичалин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 64–67. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.010.

Original article

CALCIUM SILICATE SOLID-STATE MATRICES FROM BORIC ACID PRODUCTION WASTE FOR ^{60}Co REMOVAL AND IMMOBILIZATION BY SPARK PLASMA SINTERING

Oleg O. Shichalin¹, Sofia B. Yarusova², Nikita P. Ivanov³, Evgenii K. Papynov⁴, Anton A. Belov⁵, Ivan G. Tananaev⁶

^{1, 3–6}Far Eastern Federal University, Russky Island, Vladivostok, Russia

²Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

²Vladivostok State University of Economics and Service, Vladivostok, Russia

⁶Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹shichalin.oo@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2441-6209>

²yarusova_10@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1500-1319>

³ivanov.np@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7651-2091>

⁴papynov.ek@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1185-7718>

⁵belov.aa@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3120-819X>

⁶geokhi@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Abstract

A mesoporous calcium silicate (CaSiO_3) adsorbent was synthesized by alkaline hydrothermal conversion of boric acid production waste (borogypsum). The material demonstrated a high adsorption capacity for Co^{2+} ions. The capacity reached 220.8 mg/g. It was found that sorption proceeds predominantly via an ion exchange mechanism with the formation of a $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ precursor. Dense (3.33 g/cm^3) ceramic matrices with high compressive strength (481 MPa) and microhardness ($\sim 7.54 \text{ GPa}$) were obtained by spark plasma sintering (SPS) at $1\,000^\circ\text{C}$. The cobalt leaching rate from the matrices was $2.04 \times 10^{-7} \text{ g/(cm}^2 \times \text{day)}$. This meets the requirements for solidified radioactive waste.

Keywords:

calcium silicate, cobalt-60 adsorption, solid-state matrices, spark plasma sintering, waste-to-waste

Funding:

Synthesis of the materials, spark plasma sintering of ceramics, and studies of structural and functional properties were carried out within the framework of State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, topic No.-2023-0003.

For citation:

Calcium silicate solid-state matrices from boric acid production waste for ^{60}Co removal and immobilization by spark plasma sintering / O. O. Shichalin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 64–67. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.010.

Введение

Проблема обезвреживания жидких радиоактивных отходов (ЖРО), содержащих долгоживущий радионуклид ^{60}Co , остается актуальной. Одним из перспективных методов является сорбционное концентрирование с последующей иммобилизацией радионуклидов в прочные керамические матрицы. Целью работы являлась оценка возможности использования матриц на основе силиката кальция, полученного гидротермальной конверсией отходов производства борной кислоты, для иммобилизации кобальта.

Экспериментальная часть

Исходный борогипс (ООО «ДХК Бор», г. Дальнегорск) представлял собой многокомпонентную систему $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. Синтез CaSiO_3 проводили гидротермальной обработкой суспензии борогипса в растворе КОН (1,7 атм, 2 ч). Сорбцию Co^{2+} из растворов CoCl_2 изучали в статических условиях. Насыщенный кобальтом сорбент ($\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$) консолидировали методом SPS на установке SPS-515S (Dr. Sinter LABTM, Япония) при температурах 800–1 000 °C, давлении 24,5 МПа и времени выдержки 5 мин. Характеризацию порошковых и керамических образцов проводили методами РФА, СЭМ-ЭДС, ИК-Фурье спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и аргона, рентгенофлуоресцентного анализа. Прочностные свойства и скорость выщелачивания определяли согласно ГОСТ Р 52126-2003 [1].

Результаты и обсуждение

Синтезированный адсорбент CaSiO_3 имел удельную поверхность 55,03 м²/г и мезопористую структуру (рис. 1). По данным РФА и ЭДС, основными элементами являлись Ca и Si (мольное отношение $\text{Ca/Si} = 1,1$). Изотерма сорбции Co^{2+} относилась к Н-типу по Жило, что указывает на ионообменный механизм. Максимальная экспериментальная статическая обменная емкость составила 220,8 мг/г (3,742 ммоль/г). Насыщение сорбента ионами Co^{2+} приводило к значительному изменению морфологии и увеличению удельной поверхности до 331,5 м²/г за счет образования микропор (табл. 1).

Кинетика уплотнения при ИПС показала, что окончательная консолидация материала происходит при 900–1 000 °C (рис. 2, а). По данным РФА, после спекания формировалась стабильная фаза $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ (PDF #00-084-1288) (рис. 2, б). СЭМ-анализ подтвердил, что образцы, спеченные при 1 000 °C, имеют монолитную поверхность с минимальным количеством дефектов.

Механические свойства и скорость выщелачивания кобальта существенно зависели от температуры спекания (табл. 2). Оптимальные характеристики показали образцы, полученные при 1 000 °C: прочность на сжатие 481 МПа, плотность 3,33 г/см³, скорость выщелачивания кобальта $2,04 \times 10^{-7} \text{ г/(см}^2 \times \text{сут)}$. Рассчитанный коэффициент диффузии (D_e) составил $1,07 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, а индекс выщелачивания (L) — 11,81, что свидетельствует о высокой стабильности матриц.

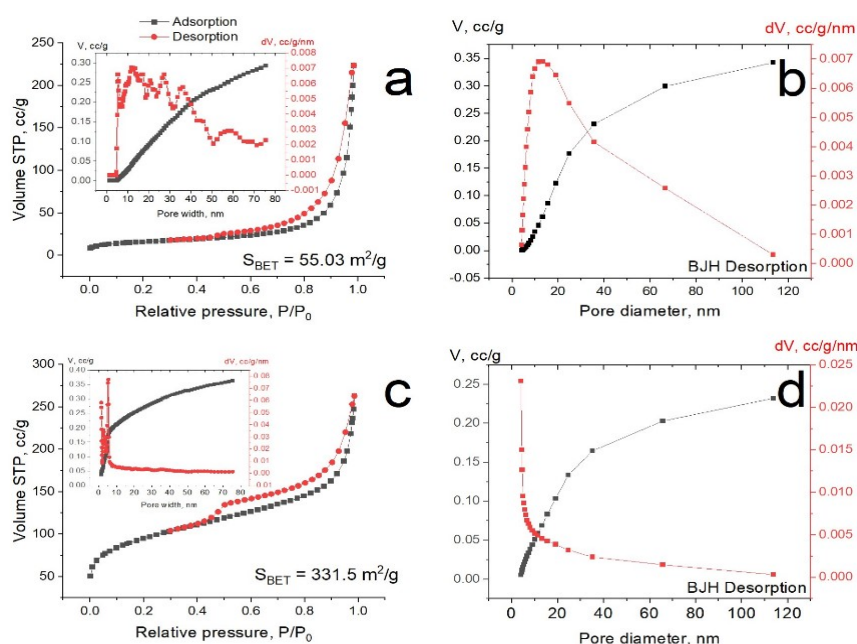


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 , распределения пор по размерам DFT (a, c) и распределения пор по размерам десорбции BJH (b, d) $CaSiO_3$ (a, b) и $CaCoSi_2O_6$ (c, d), полученных из отходов

Таблица 1

Сравнительная характеристика сорбционной емкости материалов по отношению к $Co(II)$

Адсорбент	Q , мг/г	Источник
Цеолитовый материал из золы-уноса	37,13	[2]
Мезопористый силикат кальция из золы-уноса	154,8	[3]
Гидроксипатит из отходов яичной скорлупы	457,0	[4]
Модельный силикат кальция	195,7	[5]
$CaSiO_3$ из борогипса (данная работа)	220,8	—

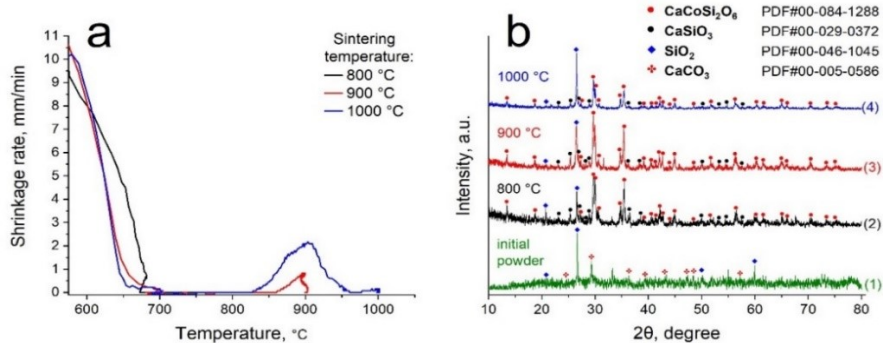


Рис. 2. Скорости усадки (a) и рентгеновские дифрактограммы (b) исходных порошков $CaCoSi_2O_6$ (1) и твердых матриц, полученных методом SPS при температуре 800 °C (2), 900 °C (3) и 1 000 °C (4)

Таблица 2

Физико-механические свойства матриц $CaCoSi_2O_6$ и параметры выщелачивания

T , °C	Плотность, г/см ³	Прочность, МПа	Твердость, ГПа	R (Co), г/(см ² × сут)	D_e , см ² /с	L
800	2,89	193	3,29	$1,08 \times 10^{-6}$	$2,50 \times 10^{-10}$	9,60
900	3,25	429	8,34	$8,19 \times 10^{-7}$	$4,85 \times 10^{-11}$	10,31
1 000	3,33	481	7,54	$2,04 \times 10^{-7}$	$1,07 \times 10^{-12}$	11,81

Заключение

Разработан метод получения мезопористого силиката кальция из отходов производства борной кислоты с высокой сорбционной емкостью по ионам Co^{2+} (220,8 мг/г). Методом искрового плазменного спекания при 1 000 °С получены высокоплотные и прочные керамические матрицы на основе фазы $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$. Низкая скорость выщелачивания кобальта и высокие физико-механические характеристики позволяют рассматривать данные матрицы как перспективный материал для иммобилизации радиоактивного ^{60}Co , соответствующий требованиям к отвержденным РАО. Технология сочетает утилизацию техногенных отходов и решение проблемы обезвреживания радиоактивных отходов.

Список источников

1. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической стойкости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания.
2. Islam M. A., Morton D. W., Johnson B. B. et al. Opportunities and constraints of using the innovative adsorbents for the removal of cobalt(II) from wastewater: A review // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2018. Vol. 10. P. 435–456.
3. Shichalin O. O., Yarusova S. B., Ivanets A. I. et al. Synthesis and spark plasma sintering of solid-state matrices based on calcium silicate for ^{60}Co immobilization // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 912. P. 165233.
4. Qi G., Lei X., Li L. et al. Preparation and evaluation of a mesoporous calcium-silicate material (MCSM) from coal fly ash for removal of Co(II) from wastewater // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 279. P. 777–787.
5. Mignardi S., Archilletti L., Medeghini L., De Vito C. Valorization of Eggshell Biowaste for Sustainable Environmental Remediation // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10. P. 2436.

References

1. GOST R 52126-2003. Otkhody radioaktivnye. Opredelenie khimicheskoy stoykosti otverzhdennykh vysokoaktivnykh otkhodov metodom dlitel'nogo vyshchelachivaniya [Radioactive wastes. Determination of chemical durability of solidified high-level wastes by long-term leaching test]. (In Russ.).
2. Islam M. A., Morton D. W., Johnson B. B. et al. Opportunities and constraints of using the innovative adsorbents for the removal of cobalt(II) from wastewater: A review [Vozmozhnosti i ogranicheniya ispol'zovaniya innovatsionnykh adsorbentov dlya udaleniya kobal'ta(II) iz stochnykh vod: obzor]. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 2018, vol. 10, pp. 435–456.
3. Shichalin O. O., Yarusova S. B., Ivanets A. I. et al. Synthesis and spark plasma sintering of solid-state matrices based on calcium silicate for ^{60}Co immobilization. *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 912, p. 165233.
4. Qi G., Lei X., Li L. et al. Preparation and evaluation of a mesoporous calcium-silicate material (MCSM) from coal fly ash for removal of Co(II) from wastewater. *Chem. Eng. J.*, 2015, vol. 279, pp. 777–787.
5. Mignardi S., Archilletti L., Medeghini L., De Vito C. Valorization of Eggshell Biowaste for Sustainable Environmental Remediation. *Sci. Rep.*, 2020, vol. 10, p. 2436.

Информация об авторах

О. О. Шичалин — кандидат химических наук, научный сотрудник;

С. Б. Ярусова — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник,

Н. П. Иванов — младший научный сотрудник;

Е. К. Папынов — кандидат химических наук, руководитель проекта;

А. А. Белов — кандидат химических наук, младший научный сотрудник;

И. Г. Тананаев — академик РАН, доктор химических наук, профессор, заместитель генерального директора по научной работе, директор.

Information about the authors

O. O. Shichalin — PhD (Chemistry), Researcher;

S. B. Yarusova — PhD (Chemistry), Researcher;

N. P. Ivanov — Research Assistant;

E. K. Papynov — PhD (Chemistry), Project Lead;

A. A. Belov — PhD (Chemistry), Research Assistant;

I. G. Tananaev — Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), DSc (Chemistry), Professor, Deputy General Director for Research / Director.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.