

# Алюможелезофосфатное стекло для иммобилизации продуктов коррозии и продуктов деления

*н.с., к.х.н. Данилов Сергей Сергеевич  
и.о. м.н.с. Фролова Анна Владимировна*

*Лаборатория радиохимии*

**Введение.** Проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО) является ключевой на пути развития современной атомной энергетики России. Самыми опасными среди РАО являются высокоактивные отходы (ВАО), образующиеся при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащие высокотоксичные актиниды, а также продукты деления и коррозии. Также значительный объем ВАО накоплен при прошлой оборонной деятельности СССР (так называемые «исторические» отходы). Остекловывание в настоящее время является единственной промышленной технологией обращения с такими отходами. Ранее нами [1] был разработан состав алюможелезофосфатного (АЖФ) стекла в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ , а также получены данные изучения влияния на структуру и свойства стекла различных групп элементов, в том числе редкоземельных элементов (РЗЭ), урана и трансурановых элементов (ТУЭ).

Целью данной работы было изучение влияния продуктов коррозии и деления на АЖФ стекло, как универсальную матрицу для отверждения отходов различного химического состава.

Задачами исследования было определить структуру, гидролитическую устойчивость, фазовый состав и другие характеристики полученных АЖФ стекол.

**Методическая часть.** Для изучения влияния продуктов коррозии и деления на АЖФ матрицу были синтезированы образцы стекла в системе  $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ , мол.%, содержащие молибден, цирконий, хром, никель, стронций, цезий, рений, технеций в количестве 1-6 мас.%. Была изучена структура и гидролитическая устойчивость полученных образцов. Для изучения структуры и состава использовались методы ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), рентгеновской дифрактометрии (РД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА). Степень окисления рения, технеция и железа определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Гидролитическую устойчивость проверяли по стандартам РСТ (The Product Consistency Test, 1994) и ГОСТ Р 52126-2003 (Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания, 2003), в том числе при повышенной температуре. Механизм выщелачивания Na и Re оценивали согласно модели де Гроота и ван дер Слоота.

**Результаты.** Впервые установлена возможность иммобилизации циркония и молибдена, обычно ограниченно включающихся в стеклоподобную матрицу. Показано, что включение до 5 мас.%  $\text{MoO}_3$  и до 1 мас.%  $\text{ZrO}_2$  в АЖФ стекло не приводит к образованию самостоятельных кристаллических фаз. Стекла, содержащие такие количества Mo и Zr, обладают аморфной структурой и низкими скоростями выщелачивания элементов – на уровне  $10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) [2].

Установлено, что добавление оксидов хрома и никеля более 1 мас.% негативно сказывается на кристаллизационной устойчивости, что становится очевидным при отжиге стекла. Это связано со смещением на диаграмме составов  $\text{Na}_2\text{O}-(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5$ -стекло, которое приводит к тому, что данные стекла не являются устойчивыми к кристаллизации. Из полученных данных можно предположить, что более эффективной будет пропорциональная замена  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на оксиды переходных металлов, вплоть до полного исключения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [3].

Показано, что синтезированные образцы АЖФ, содержащие Cs и Sr, оказались однородными. Отмечено, что включение Cs и Sr не привело к ухудшению гидролитических

свойств матрицы, скорости выщелачивания элементов составляют порядка  $10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), что соответствует нормативным требованиям к отвержденным ВАО.

В ходе работы разработан способ иммобилизации весовых количеств летучего при высоких температурах технеция. В связи с летучестью технеция при высокотемпературных процессах остекловывания, количество работ посвященных включению технеция в стекла, ограничено. В предварительных исследованиях на примере Re как имитатора поведения Tc было установлено, что включение Re в АЖФ стекло как в окислительных, так и в восстановительных условиях не приводит к заметным изменениям в решетке стекла. Re присутствует в стеклофазе в виде Re(VII) и в металлической фазе как Re(0) [4]. Технеций присутствует преимущественно в виде Tc (IV). Показано, что включение летучих Re и Tc в стекло составляет до 70% от введенного в шихту количества. Так, стеклофаза ренийсодержащего образца содержала до 2,23 мас% Re [5]. Установлено, что скорость выщелачивания структурообразующих элементов - Na, Al, Fe и P составляет около  $10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) [6].

При изучении механизмов выщелачивания компонентов из АЖФ стекла установлено, что выщелачивание рения и натрия в первые 3 и 7 суток соответственно происходит за счет их вымывания с поверхности стекол. При продолжении теста механизм выщелачивания рения и натрия изменяется и соответствует начавшемуся растворению поверхностного слоя стекла. При этом следует особо отметить, что несмотря на растворение стекла, скорость выщелачивания натрия на 28 сутки ниже, чем для модельного фосфатного стекла при повышенной температуре

**Выводы.** Нами показано, что АЖФ стекло в системе, мол. %: 40Na<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, обладает высокой кристаллизационной и гидролитической устойчивостью при включении переходных металлов и продукты коррозии ВАО. Подтверждено, с учетом ранее выполненных работ по включению в АЖФ стекло РЗЭ, урана и ТУЭ, что изученное стекло является перспективным и универсальным компаундом для иммобилизации ВАО, применение которого перспективно в промышленном масштабе.

1. Стефановский С.В., Стефановская О.И., Винокуров С.Е. и др. Фазовый состав, структура и гидролитическая устойчивость стекол системы Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при замещении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>// Радиохимия. – 2015. – Т. 57. – № 4. – С. 295.
2. Фролова А. В., Данилов С.С., Кононкова Н.Н. и др. Влияние молибдена и циркония на структуру и гидролитическую устойчивость алюмофосфатного стекла для иммобилизации радиоактивных отходов // Физикохимия – 2018: XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. Сборник тезисов докладов. – 2018. – С. 242-244.
3. Данилов С. С., Фролова А.В., Тюпина Е.А. и др. Изучение структуры натрийалюмофосфатного стекла при включении переходных металлов // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т.33. - №1 – С. 38-40.
4. Данилов С.С., Фролова А.В., Куликова С.А. и др. Иммобилизация рения как имитатора технеция в алюможелезофосфатное стекло // Радиохимия. – 2020. - №5.
5. Фролова А.В., Данилов С.С., Куликова С.А. и др. Изучение структуры и гидролитической устойчивости натрийалюможелезофосфатного стекла, содержащего перренат калия//Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – №. 9. – С. 7-9.
6. Фролова А.В., Данилов С.С., Куликова С.А. и др. Алюможелезофосфатное стекло для иммобилизации радиоактивных отходов: обоснование и перспективы практического использования // Вопросы радиационной безопасности. – 2020. - №3. – С. 33-41.