**Новые стеклоподобные, стеклокомпозитные и минералоподобные матрицы для отверждения радиоактивных отходов, содержащих летучие компоненты**

*м.н.с., аспирант 3 года обучения Фролова Анна Владимировна*

*н.с., к.х.н. Куликова Светлана Анатольевна*

*м.н.с. Белова Ксения Юрьевна*

*Лаборатория радиохимии*

**Введение.** В настоящее время в России реализуется концепция о необходимости повышения уровня безопасности обращения с накопленными высоко- и среднеактивными отходами (ВАО и САО, соответственно) широкой номенклатуры, состоящая в их переводе в твердые химически- и радиационно-стойкие матрицы для последующего временного контролируемого хранения или окончательного захоронения в подземных глубинных хранилищах. В этой связи особенно актуальными являются задачи по поиску стабильных матричных материалов для конечных форм отходов и разработки эффективных технологий их получения, а также обеспечение надежной изоляции отходов в хранилищах на период, необходимый для распада иммобилизованных радионуклидов до безопасного уровня. Остекловывание является единственной промышленной технологией обращения с ВАО, однако содержание в отходах летучих компонентов ограничивает применение высокотемпературных технологий их отверждения.

Цель данного исследования состояла в разработке стеклоподобных, стеклокомпозитных и минералоподобных матриц для включения летучих компонентов ВАО и САО. Основными задачами исследования были: синтезировать образцы матриц при различных температурах синтеза; изучить структуру, состав, гидролитическую, термическую и радиационную устойчивость матриц.

**Методическая часть.** Синтезировали образцы натрий-алюмо-железо-фосфатного (НАЖФ) стекла состава, мол%: 40Na2O-10Al2O3-10Fe2O3-40P2O5 путем плавления в высокотемпературной печи при 950-1200 °С, дальнейшей изотермической выдержки в течение 30-60 минут и последующим сливом полученного расплава на металлический поддон для быстрого охлаждения на воздухе (закалка) [1-3]. Образцы железо-фосфатного (ЖФ) стеклокомпозитного материала готовили путем предварительного синтеза высокотемпературного стекла состава, мол%: 40Fe2O3-60P2O5, затем измельчения полученных стекол до фракции меньше 0,07 мм, прессования таблеток под давлением 3-4 МПа и их дальнейшего спекания при температурах 450-750 °С в течение 6 часов [4]. Образцы минералоподобной магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы получали путем химической реакции между MgO и KH2PO4 при комнатной температуре [1,3]. Отверждали имитаторы радиоактивных отходов (РАО), содержащих летучие компоненты: смесь солей хлоридов как имитатор отработавшего электролита от переработки смешанного уран-плутониевого нитридного топлива системы Li0.4K0.28La0.08Cs0.016Sr0.016Ba0.016Cl, перренат калия как имитатор отходов технеция (99Тс), пертехнетат калия и карбонат кальция как имитатор формы отходов, содержащей радиоуглерод (14С).

Фазовый состав образцов матриц исследовали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, структуру и элементный состав - методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом. Степень окисления 99Tc определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Гидролитическую устойчивость образцов оценивали в соответствии с российским стандартом ГОСТ Р 52126-2003 при (25±3) °С [Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания, 2003] и международным стандартом РСТ при (90±2) °С [The Product Consistency Test, 1994], в том числе в растворах пероксида водорода, имитирующего присутствие продуктов радиолиза. Радиационную устойчивость образцов оценивали после облучения ускоренными электронами до поглощенной дозы 108 Гр. Термическую устойчивость оценивали путем термической обработки образцов при 450 °С в течение 4 часов.

**Результаты и обсуждение.** Разработаны НАЖФ стекло и МКФ матрица для отверждения отработавшего электролита состава Li0.4K0.28La0.08Cs0.016Sr0.016Ba0.016Cl. Отмечено, что НАЖФ стекло с хлоридами образует гомогенную аморфную систему, имеющую высокую кристаллизационную устойчивость, в том числе после облучения до поглощенной дозы 108 Гр и термической обработки до 450 °С. Скорость выщелачивания как макрокомпонентов (натрия и цезия), так и иммобилизованных радионуклидов 137Cs, 152Eu, 239Pu и 241Am из образцов, содержащих 10 мас% хлоридов, соответствовала нормативным требованиям к отвержденным высокоактивным РАО. Показано, что облучение ускоренными электронами до поглощенной дозы 108 Гр, а также включение весового количества 239Pu (0,1 мас%) не приводило к изменению их гидролитической устойчивости [1]. Установлена высокая гидролитическая устойчивость МКФ матрицы, в том числе после нагрева компаунда до 450 °С и после радиационного облучения ускоренными электронами до поглощенной дозы 108 Гр. Дифференциальная скорость выщелачивания 137Cs и 152Eu из образцов МКФ компаунда составила около 10−5 г/(см2·сут), а 239Pu – около 10−6 г/(см2·сут) [1]. Установлено, что НАЖФ стекло и МКФ матрица обладают высокой гидролитической устойчивостью, в том числе при повышенной температуре, что имитирует последствие радиоактивного распада нуклидов в матрицах [1], в растворе пероксида водорода, что имитирует возможный радиолиз подземных вод [3].

Впервые установлена степень окисления летучего 99Tc, участвующего в осложняющих процесс синтеза окислительно-восстановительных реакциях, в НАЖФ стекле. Преимущественная степень окисления Tc(IV), а скорость выщелачивания Tc из стекла составляет 3,05∙10-6 г/(см2∙сут) [2].

Впервые нами разработан ЖФ стеклокомпозитный материал для отверждения РАО, содержащих летучие компоненты. Для ЖФ стеклокомпозитного материала характерно образование ортофосфатных фаз при более низких температурах синтеза (550 °С) и пирофосфатов при более высоких (750 °С). Установлено, что образцы ЖФ стеклокомпозитного материала, содержащие имитаторы РАО, обладают высокой гидролитической устойчивостью. Для структурообразующих элементов характерна низкая скорость выщелачивания: для фосфора – не более 1,6∙10-6 г/(см2∙сут) и для железа - не более 3,5∙10-8 г/(см2∙сут))[4].

Таким образом, нами было предложено три типа матриц перспективных для отверждения летучих компонентов радиоактивных отходов, каждая из которых имеет ряд достоинств и может быть рассмотрена как перспективная для промышленного использования.

*Список литературы*

1. **Kulikova S.A**., Danilov S.S., Matveenko A.V., **Frolova A.V.**, **Belova K.Y**., Petrov V.G., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. Perspective Compounds for Immobilization of Spent Electrolyte from Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuel // Applied Sciences. – 2021. – Т. 11. – №. 23. – С. 11180.

2. Danilov S.S., **Frolova A.V**., Teterin A.Y., Maslakov K.I., Teterin Y.A., **Kulikova S.A**., Vinokurov S.E. Immobilization of Technetium into a Sodium-Aluminum-Iron Phosphate Glass: Degree of Oxidation of Technetium and Iron, Hydrothermal Stability of the Glass // Radiochemistry. – 2021. – Т. 63. – №. 6. – С. 843-850.

3. **Frolova A.V., Kulikova, S.A., Belova K.Y.**, Danilov S.S., Vinokurov S.E. Behavior of Glass-like and Mineral-like Phosphate Compounds with an Immobilized Chloride Mixture in Hydrogen Peroxide Solutions // Energies. – 2022. – Т. 15. – №. 17. – С. 6477.

4. **Frolova A.V**., Vinokurov S.E., Gromyak I.N., Danilov S.S. Medium-Temperature Phosphate Glass Composite Material as a Matrix for the Immobilization of High-Level Waste Containing Volatile Radionuclides // Energies. – 2022. – Т. 15. – №. 20. – С. 7506.