

УДК 621.039.7

УСТОЙЧИВОСТЬ В ВОДЕ МАТРИЦ РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-АКТИНИДНОЙ ФРАКЦИИ ВЫСОКОРАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2023 г. И. М. Мельникова^{1,2,*}, М. Ю. Каленова¹,
А. С. Щепин¹, член-корреспондент РАН С. В. Юдинцев^{1,2}

Поступило 02.08.2022 г.

После доработки 12.10.2022 г.

Принято к публикации 13.10.2022 г.

Изучена при 25, 200 и 240°C устойчивость в воде матриц для иммобилизации редкоземельно-актинидной фракции высокорadioактивных отходов, сложенных фазами $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$ (структура типа пироклора) или $\text{Nd}_4(\text{Ti,Zr})_9\text{O}_{24}$ (ромбическая сингония, природный аналог отсутствует). Образцы получены плавлением гранулированной шихты в холодном тигле индукционного нагрева. На 28-е сутки контакта значение скорости выщелачивания имитатора отходов (Nd^{3+}) меньше 5×10^{-8} г/(см² сут), что доказывает высокую гидротермальную устойчивость матриц.

Ключевые слова: актиниды, матрица, пироклор, ромбический титанат, ИПХТ, выщелачивание

DOI: 10.31857/S2686739722601594, **EDN:** SWTVVB

Обращение с высокорadioактивными отходами (ВАО) оборонной промышленности и мирной ядерной энергетики уже 70 лет остается важнейшей научной и технической задачей [1–6]. ВАО предлагается включать в особые материалы – матрицы для размещения в геологическом хранилище. Используемые для этой цели стекла В–Si или Na–Al–P-состава [2–5] под действием радиогенного тепла и действия подземных вод будут замещаться вторичными фазами [7–9], что ухудшает их защитные свойства. Альтернативой стеклам служат многофазные керамики типа Синрок для ВАО или более простого строения для актинидов и редкоземельно-актинидной (РЗЭ-МА) фракций [6, 10, 11]. Фракционирование позволяет извлечь из ВАО ценные продукты деления, вернуть делящиеся изотопы (U, Pu) в топливный цикл, оптимизировать обращение с отходами путем сокращения объема и выбора подходящей матрицы. Фракции ВАО состоят из близких по химическим свойствам элементов, что упрощает их иммобилизацию в материалы с необходимыми свойствами. Одно из главных требований к матрицам связано с практической возможностью их дистанционного получения. Для этого перспек-

тивен метод индукционного плавления в “холодном” тигле, ИПХТ [4], который с 2010 г. применяют для остекловывания ВАО во Франции [12]. Этим способом ранее [13, 14] уже были получены блоки керамических матриц с имитаторами ВАО или РЗЭ-актинидной фракции массой от 6 до 15 кг.

Сложной задачей перехода от лабораторного синтеза матриц с имитаторами ВАО к реальной технологии их получения является подготовка исходной радиоактивной шихты. В настоящее время используются два приема, протекающие в 1 или 2 стадии [2–4]. В первом случае для получения низкоплавких (900°C) Al–P-стекломатриц концентрированные жидкие отходы вместе с раствором фосфорной кислоты подают в керамическую печь – плавитель. По второй технологии жидкие ВАО нагреванием превращают в порошок оксидов (кальцинат), который смешивается с компонентами шихты для получения матриц плавлением при температурах 1150–1200°C (В–Si-стекла) или спеканием при 1200–1400°C и обычном или повышенном давлении (керамики) [1–7].

Специалистами АО “ВНИИХТ” предложен новый способ иммобилизации ВАО в матрицы, который совмещает получение гранулированного прекурсора и последующую его плавку в ИПХТ с образованием компактной конечной формы. Такой подход позволит снизить уносы в сравнении с кальцинатом [15], уменьшить абразивное и коррозионное воздействие на аппарат – гранулятор

¹АО “Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии”, Москва, Россия

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: irina.sokolova95@yandex.ru

Таблица 1. Технические характеристики установки – гранулятора

Характеристика		Значение
Тарель		
Материал		сталь марки 12X18H10T, лист толщиной 4 мм
Высота борта, мм		200
Диаметр, мм		1000
Максимальная температура дна, °C		300
Регулировка мощности нагрева		Ступенчатая, с шагом 1В, посредством ЛАТР TDGC 2–7 (Suntek, Китай)
Диапазон углов наклона от нормали, град		15–75
Масса, кг		50
Мотор-редуктор		
Мощность, Вт		3000
Частота вращения на валу, об/мин	при 50 Гц	45
	при 60 Гц	54
Управление частотой вращения		Бесступенчатое, с помощью векторного ПЧ Hyundai N700E-037HF

за счет образования плотного слоя гарнисажа, повысить эффективность получения матрицы в ИПХТ из-за снижения в прекурсор содержания воды до 20 мас. %.

Наработка гранул прекурсора проводилась на демонстрационном обогреваемом тарельчатом

Таблица 2. Технические характеристики лабораторной установки плавления ВЧИ-120

Наименование характеристики	Значение
Внутренний диаметр холодного тигля, мм	120
Высота холодного тигля, мм	350
Максимальная масса матрицы за одну плавку, кг	8
Максимальная температура в холодном тигле, °C	3000
Избыточное давление в плавильной камере, Па	$(10.3–13.7) \times 10^4$
Остаточное давление перед заполнением инертным газом, Па	13.3
Режим работы	периодический
Продолжительность одной плавки, час	1–3
Расход воды на охлаждение, м ³ /час	8
Потребляемая мощность от сети, не более, кВт	140
Колебательная мощность номинальная, кВт	100
Частота тока в индукторе, МГц	1.76
Выходная мощность, не менее, кВт	60

грануляторе (рис. 1 а, табл. 1), в чашу которого загружалась смесь компонентов, отвечающая составу матрицы. Затем на волну порошка дозированно подавался имитатор жидких ВАО с формированием окатышей. Их размер и прочность зависели, в первую очередь, от состава смеси, в меньшей степени – температуры, задаваемой в пределах 200–270°C. Толщину гарнисажного слоя регулировали положением скребка. В ходе грануляции скорость вращения борта тарели 1.54 м/с, угол наклона тарели к вертикали равнялся 40°. Полученный гранулированный прекурсор (рис. 1 б, в) порциями загружали в плавильный узел ИПХТ (рис. 1 г, д, табл. 2) на зеркало стартовой ванны расплава. После гомогенизации расплава и выключения установки осуществлялись его кристаллизация, охлаждение до комнатной температуры и механическое извлечение блока (рис. 1 е), обусловленное особенностями конструкции холодного тигля. Подготовка образцов для испытания (рис. 1 ж) проводилась с использованием прецизионных станков. Матрицы получены способом и в масштабе, близкими к реальным технологическим условиям, что обеспечивает соответствие строения этих образцов промышленному продукту.

Для изоляции РЗЭ-актинидной фракции, РЗЭ-МА (МА = Am, Cm) перспективны фазы системы Nd₂O₃–TiO₂–ZrO₂ [5, 13, 16]. Они содержат большое количество элементов РЗЭ–МА-фракции, устойчивы к радиации, однако их выщелачивание в воде изучалось, в основном, при температурах до 100°C. Распад радионуклидов в первые сотни–тысячи лет после захоронения матрицы приведет к ее разогреву до 300°C и выше, а затем температура снизится до фоновых значений [17, 18].



Рис. 1. Установка для грануляции (а). Гранулы исходной шихты образцов “П” (б) и “РТ” (в). “Холодный” тигель (г) и установка ИПХТ (д). Подготовленные для изучения образцы (е, ж).

Цель работы заключалась в изучении поведения матриц с имитатором РЗЭ-актинидной фракции (Nd) в воде при 25, или 200 и 240°C и давлении насыщенного пара воды.

Плавлением гранулированной шихты методом ИПХТ при 1600°C получены 2 образца (рис. 1) состава: $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$ (образец “П”) и 80% $\text{Nd}_4\text{Ti}_8\text{ZrO}_{24}$ + 20% TiO_2 (образец “РТ”) мас-

Таблица 3. Составы образцов “П” и “РТ” по данным методов ICP–MS- и СЭМ/ЭДС-анализа

Элемент	Содержание элементов, мас. %, ICP-MS			Коэффициент вариации*, отн. %	Данные СЭМ/ЭДС, мас. %
	Периферия блока		Центр блока		
Образец “П”					
Nd	47.8	47.8	47.1	0.8	50.9
Ti	10.0	10.0	9.7	2.1	8.6
Zr	15.8	16.1	16.2	1.3	19.4
O**	26.4	26.1	27.0	—	21.1
Образец “РТ”					
Nd	30.0	29.2	28.4	2.8	33.5
Ti	36.2	38.3	35.7	3.7	29.7
Zr	11.1	9.8	10.4	6.2	8.4
O**	22.7	22.7	25.5	—	28.4

Примечание. * — разница составов в центре и на периферии блока, ** — исходя из суммы, равной 100 мас. %.

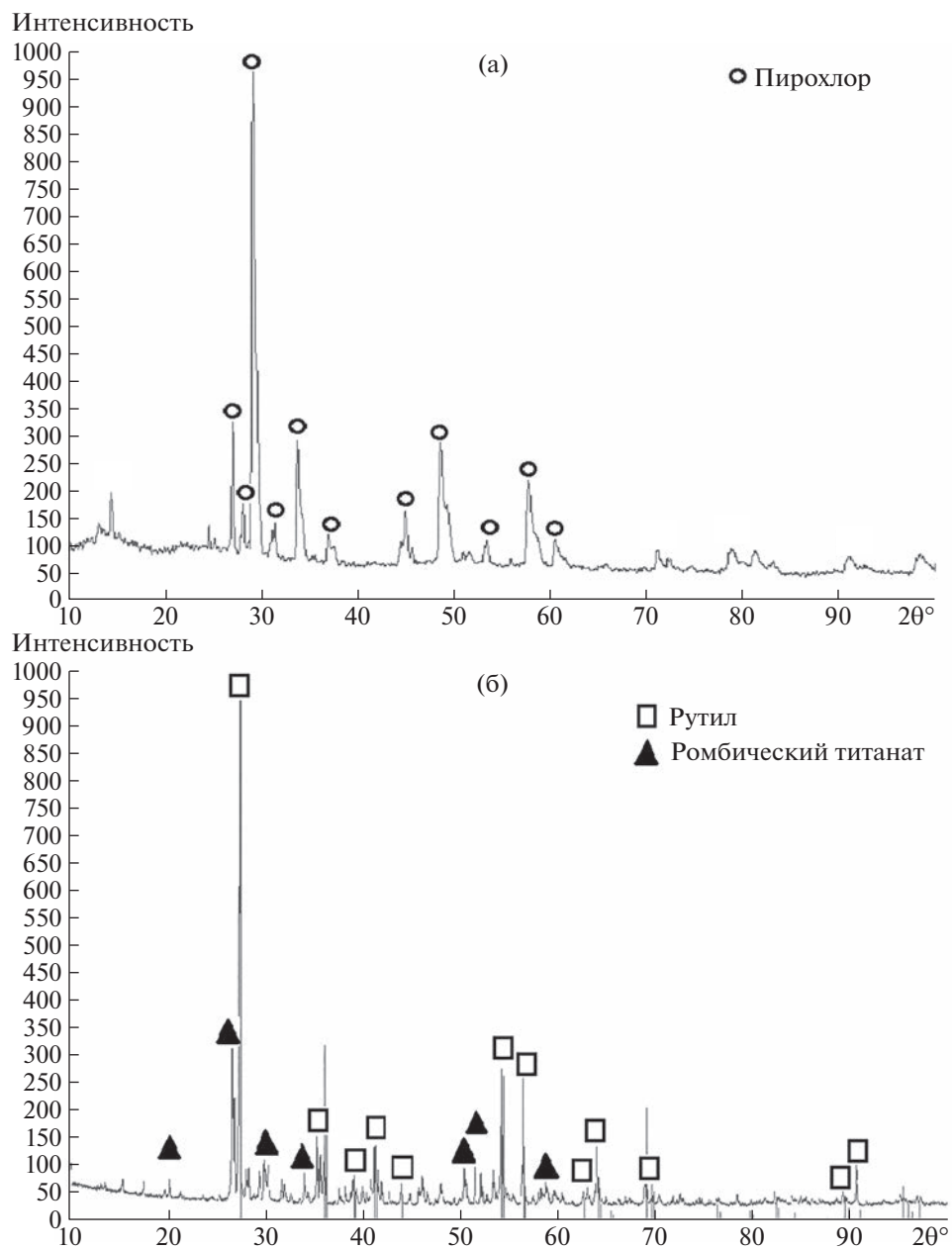


Рис. 2. Дифрактограммы образца “П” (а) и “РТ” (б). Вертикальные отрезки – эталоны базы PDF: пирохлор – 96-153-0980, ромбический титанат Nd – 00-033-0943, рутил – 00-021-1276.

сой 1.8 кг каждый. Их изучали рентгенофазовым анализом (РФА) и в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ/ЭДС), состав растворов определен на спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, XSeries II). Этим же методом проанализированы составы самих образцов.

Для выщелачивания готовили образцы с площадью поверхности 10–12 см² (рис. 1 ж). Раствором служили дистиллированная вода (при 25°C) и модельная вода гранитных массивов (200 и 240°C) состава, в мг/л: 6 (Na⁺ + K⁺), 50 Ca²⁺, 12 (Mg²⁺ +

+ Sr²⁺), 5 (Cl⁻ + SO₄²⁻), 190 HCO₃⁻, 22 H₂CO₃, pH 7.1, что близко к данным [8, 9]. Исследования выполнялись в аналитических центрах АО “Гиредмет”, АО “ВНИИХТ”, а также в ИГЕМ РАН (СЭМ/ЭДС анализ образцов).

В опытах при 25°C образцы размещали на подставке во фторопластовом контейнере, в него заливали воду (отношение V_ж/S_{тв} от 3 до 10), после чего контейнер закрывали. В опытах при 200 и 240°C образцы помещали на дно контейнера и добавляли раствор. Контейнеры загружали в автоклавы, помещали в микроволновую установку,

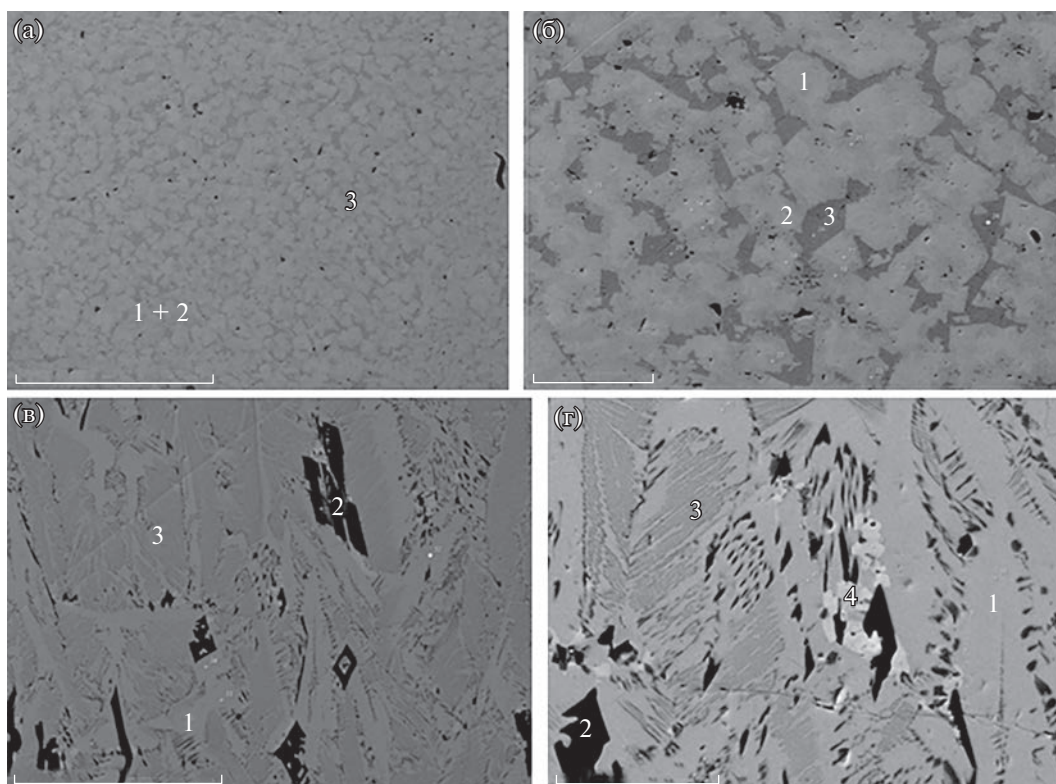


Рис. 3. СЭМ/ЭДС-снимки образцов “П” (а, б: 1 и 2 — пироклор, 3 — перовскит, черное — поры) и “РТ” (в, г: 1 — ромбический титанат Nd, 2 — рутил, 3 — смесь ромбического титаната Nd и рутила, 4 — пироклор). Масштабные метки равны 500 (а), 100 (б), 250 (в) или 50 (г) мкм.

где нагревали до заданной температуры. Замену раствора и анализ проводили на 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 суток от начала эксперимента. Расчет нормализованной массы потерь проводили по формуле (1):

$$(NL)_i = \frac{m_i}{Sf_i} \quad (1)$$

NL_i — нормализованная масса, г/см²; m_i — масса элемента i в растворе после выщелачивания, г;

S — площадь поверхности образца, см²; f_i — массовая доля элемента i в образце.

Скорости выщелачивания элемента рассчитывали по формуле (2):

$$R_i = \frac{(NL)_i}{t_n} \quad (2)$$

R_i — скорость выщелачивания элемента i , г/см² сут; t_n — длительность выщелачивания, сут.

Таблица 4. Составы фаз (мас. %) в образцах, данные СЭМ/ЭДС. Курсив — среднее значение

Оксид	Образец “П”, цифры как на рис. 3а, б			Образец “РТ”, цифры как на рис. 3 в, г			
	Пироклор (1)	Пироклор (2)	Перовскит (3)	Титанат Nd (1)	Рутил (2)	Титанат Nd и рутил (3)	Пироклор (4)
TiO ₂	5.9–6.7 <i>6.4 (5)*</i>	12.4–13.9 <i>13.4 (5)</i>	34.0–34.4 <i>34.2 (3)</i>	48.3–49.0 <i>48.8 (6)</i>	84.9–85.4 <i>85.1 (3)</i>	48.7–49.1 <i>48.9 (6)</i>	34.0–35.4 <i>34.9 (4)</i>
ZrO ₂	34.5–36.1 <i>35.0 (5)</i>	28.4–29.8 <i>29.2 (5)</i>	2.1–2.3 <i>2.2 (3)</i>	4.6–5.3 <i>4.7 (6)</i>	14.2–14.6 <i>14.5 (3)</i>	10.5–11.1 <i>10.8 (6)</i>	14.8–23.4 <i>19.8 (4)</i>
Nd ₂ O ₃	58.0–59.0 <i>58.6 (5)</i>	56.8–58.6 <i>57.5 (5)</i>	63.5–63.8 <i>63.6 (3)</i>	45.7–46.2 <i>46.0 (6)</i>	—	39.9–40.7 <i>40.4 (6)</i>	42.2–49.5 <i>44.9 (4)</i>
SiO ₂	—	—	—	0.4–0.7 <i>0.5 (6)</i>	0.4–0.5 <i>0.4 (3)</i>	—	0.3–0.6 <i>0.4 (4)</i>

Примечание. Прочерк — меньше предела обнаружения, 0.3 мас. %. * — число параллельных определений.

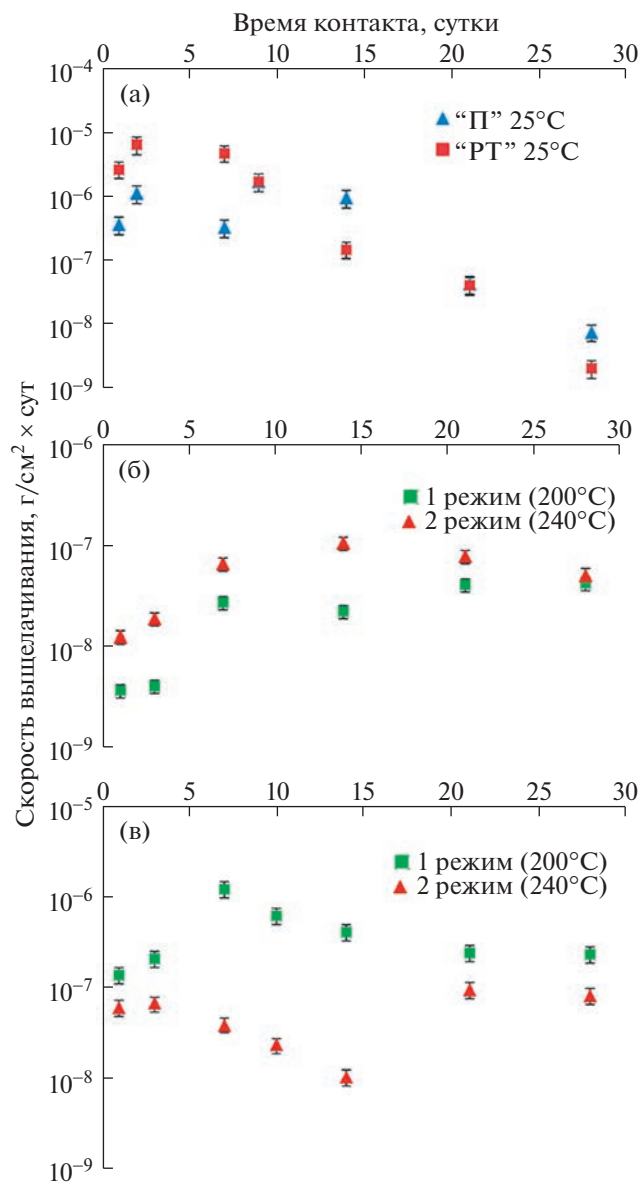


Рис. 4. Скорость выщелачивания Nd из образцов “П” и “РТ” при 25 (а), 200 и 240°C (б – обр. “П”, в – обр. “РТ”). Точность измерений содержаний элементов в растворе составляет 5–10%. График построен в логарифмических координатах.

Химические и фазовые составы образцов близки к расчетным значениям (табл. 3). Их СЭМ/ЭДС-анализ сделан с участков размером (640–480) микрон на (1270–960) микрон, что в сотни раз больше величины отдельных зерен, эти значения согласуются с данными ICP-MS.

Отражения на рентгенограмме образца “П” отвечают пирохлору (рис. 2), расщепление пиков указывает на наличие двух фаз с разным параметром ячейки. Его СЭМ/ЭДС-изучение выявило присутствие трех типов зерен, различающихся цветом и составом. Серая и светлая фазы (пирохлор) слагают зерна правильной формы (рис. 3), их центр сложен светлой фазой, края – серой со сред-

ними составами $\text{Nd}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}\text{O}_7$ (табл. 4). Между зернами пирохлора имеется темная фаза моноклинного титаната $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой перовскита. Образец “РТ” состоит из фазы $\text{Nd}_4(\text{Ti,Zr})_9\text{O}_{24}$, рутила $(\text{Ti,Zr})\text{O}_2$ (рис. 3, табл. 4) и редких зерен пирохлора $\text{Nd}_2(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_7$. В его составе обнаружена примесь SiO_2 , вероятно из-за загрязнения исходных реактивов, однако это не привело к появлению самостоятельной фазы кремнезема.

На 3–7 сутки (при 25°C) или 7–14 сутки (200 и 240°C) опыта наблюдается максимум скорости выщелачивания Nd (рис. 4), причина этого нам неизвестна. Возможное объяснение связано с наличием

микроколичества фазы, более растворимой в воде. После трех недель при 25°C скорость выщелачивания Nd становится меньше 10^{-8} г см⁻² сут⁻¹, с ростом температуры эксперимента до 200 и 240°C это значение увеличивается до 10^{-7} – $10^{-7.5}$ г см⁻² сут⁻¹.

При выборе матрицы ВАО основное значение имеют емкость в отношении отходов, ее устойчивость к выщелачиванию и наличие технологии получения [4, 12]. Содержание отходов в Al–P- и B–Si-стеклах ограничено 5–18 мас. %, со временем их устойчивость в водах снизится из-за кристаллизации. Для изоляции РЗЭ–МА-фракции перспективны титанаты и цирконаты РЗЭ. Методом ИПХТ получены образцы на основе пироклора или ромбического титаната с 60 и 40 мас. % имитатора фракции (Nd₂O₃). При 25°C скорость выщелачивания Nd ниже 10^{-8} г см⁻² сут⁻¹, в экстремальных условиях (240°C, 32 атм) ее значения на 28 сутки составили $(2–5) \times 10^{-8}$ г см⁻² сут⁻¹. Это близко к устойчивости титанатов (пироклор, цирконолит, браннерит) и силикатных (брито-лит) матриц при 70–90°C [2, 3, 5, 6, 11]. Устойчивость в воде изученных нами керамик сопоставима с данными для тугоплавких стекол с РЗЭ [19] и на 2–3 порядка выше, чем у B–Si- и Al–P-стекло-матриц при 90–120°C [6–9]. Опыты длительностью в несколько суток и недель отражают начальную стадию растворения матриц [20]. Со временем матрица на контакте с раствором обогащается наименее растворимыми элементами, в частности Ti и Zr. В результате скорости выщелачивания элементов снижаются в сотни и тысячи раз. Из-за разницы в скоростях выщелачивания элементов кристаллических (Ti, Zr) и стеклообразных (B–Si- или Al–P-) матриц коррозионная стойкость керамик в водах существенно выше, чем у стекол. Это определяет предпочтительность их применения для изоляции акти-нидов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят рецензентов за ценные замечания.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Статья подготовлена по результатам НИОКР (договор № 774/179-Д/63/4794-Д между АО “ВНИИХТ” и частным учреждением по обеспечению научного развития атомной отрасли “Наука и инновации”) и в рамках выполнения темы государственного задания для ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hatch L.P.* Ultimate disposal of radioactive wastes // *Amer. Scientist*. 1953. V. 41. P. 410–421.

2. *Hench L.L., Clark D.E., Cambell J.* High level waste immobilization forms // *Nucl. Chem. Waste Managem.* 1984. V. 5. P. 149–173.

3. *Radioactive waste forms for the future.* Lutz W., Ewing R.C. (eds.). NY: Elsevier, 1988. 778 p.

4. *Полужтков П.П., Суханов Л.П., Матюнин Ю.И.* Научные подходы и технические решения в области обращения с жидкими высокоактивными отходами // *Росс. хим. журнал*. 2005. Т. XLIX. № 4. С. 29–41.

5. *Юдинцев С.В., Никольский М.С., Стефановская О.И., Никонов Б.С.* Кристаллохимический фактор выбора матриц РЗЭ–актинидов // *Доклады РАН. Науки о Земле*. 2022. Т. 504. № 2. С. 89–96.

6. *Donald I.W.* Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic, and hazardous wastes. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd., 2010. 507 p.

7. *Алой А.С., Никандрова М.В.* Выщелачивание боросиликатных стекол, содержащих модельные ВАО ОДЦ ГХК, в минерализованной воде гранитоидной формации // *Радиохимия*. 2015. Т. 57. № 5. С. 466–470.

8. *Мартынов К.В., Захарова Е.В.* Выщелачивание матриц с радиоактивными отходами в условиях захоронения на примере модельного фосфатного стекла // *Радиохимия*. 2021. Т. 63. № 1. С. 80–92.

9. *Frolova A.V., Danilov S.S., Vinokurov S.E.* Corrosion behavior of some glasses immobilized with REE in simulated mineralized solutions // *Ceramics Intern.* 2022. V. 48. Iss. 14. P. 19644–19654.

10. *Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G., Hibberson W.O., Major A.* The SYNROC process: A geochemical approach to nuclear waste immobilization // *Geoch. Journ.* 1979. V. 13. P. 141–165.

11. *Lumpkin G.R.* Ceramic host phases for nuclear waste remediation // *Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry*. J.K. Gibson, W.A. de Jong (eds.). Wiley, 2018. P. 333–376.

12. *Vernaz É., Bruezière J.* History of nuclear waste glass in France // *Procedia Materials Science*. 2014. V. 7. P. 3–9.

13. *Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V., Kalenova M.Yu., Nikonov B.S., Nikol'skii M.S., Koshcheev A.M., Shchepin A.S.* Matrices for immobilization of the rare earth–actinide waste fraction, synthesized by cold crucible induction melting // *Radiochemistry*. 2015. V. 57. № 3. P. 321–333.

14. *Amoroso J.W., Marra J., Dandeneau C.S., Brinkman K., Xu Y., Tang M., Maio V., Webb S.M., Chiu W.K.S.* Cold crucible induction melter test for crystalline ceramic waste form fabrication: A feasibility assessment // *Journal of Nuclear Materials*. 2017. V. 486. P. 283–297.

15. *Митянин А.С., Мусатов Н.Д., Полужтков П.П., Смелова Т.В., Шестоперов И.Н.* Технология кальцинации жидких радиоактивных отходов в роторном кальцинаторе // *Экология и промышленность России*. 2012. № 3. С. 12–15.

16. *Shoup S.S., Bamberger C.E., Tyree J.L., Anovitz L.* Lanthanide-containing zirconotitanate solid solutions // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 127. P. 231–239.

17. *Weber W.J.* Radiation and thermal ageing of nuclear waste glass // *Procedia Materials Science*. 2014. V. 7. P. 237–246.

18. Yudintsev S.V., Malkovsky V.I., Kalenova M.Yu. The thermal field around a borehole repository of radioactive waste // *Doklady Earth Sciences*. 2021. V. 498. Pt. 2. P. 525–532.
19. Fabian M., Pinakidou F., Tolnai I., Czompoly O., Osan J. Lanthanide (Ce, Nd, Eu) environments and leaching behavior in borosilicate glasses // *Scientific Reports*. 2021. V. 11. 13272.
20. Frankel G.S., Vienna J.D., Lian J., Scully J.R., Gin S., Ryan J.V., Wang J., Kim S.H., Windl W., Du J. A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals // *Materials Degradation*. 2018. V. 2 (15). P. 1–16.

DURABILITY IN WATER OF MATRICES FOR RARE-EARTH – ACTINIDE FRACTION OF HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTE

I. M. Melnikova^{a,b,#}, M. Yu. Kalenova^a,

A. S. Shchepin^a, and Corresponding Member of the RAS S. V. Yudintsev^{a,b}

^a*Leading Research Institute of Chemical Technology JSC, Moscow, Russian Federation*

^b*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: irina.sokolova95@yandex.ru*

The durability in waters of matrices for rare-earth – actinide fraction HLW has been studied at 25 (1 atm.), 200 or 240°C (pressure of saturated vapor). The samples composed of Nd₂ZrTiO₇ (cubic pyrochlore-type structure) or Nd₄(Ti,Zr)₉O₂₄ (orthorhombic symmetry, no natural analogue), phases were obtained by induction melting in a “cold” crucible. Leaching rate of Nd (imitator of REE-MA fraction) on the 28th day of experiment was lower than 5×10^{-8} g/(cm² day). These results confirmed a very high durability of the ceramic waste forms in hot underground waters.

Keywords: actinides, waste form, pyrochlore, orthorhombic titanate, IMCC, leaching