

ХАРАКТЕРИСТИКА СТЕКЛА, ИМИТИРУЮЩЕГО ОСТЕКЛОВАННЫЕ ВАО ПО «МАЯК»

С.В. Стефановский¹, О.И. Стефановская¹, А.А. Ширяев¹, М.И. Кадыко¹, И.Л. Прусаков¹,
А.Л. Тригуб², Б.С. Никонов³

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, РФ

³Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрографии и геохимии РАН, Москва

Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, инфракрасной и рентгеноабсорбционной спектроскопии изучен фазовый состав, микроструктура и состояние Fe, Ni, Ru и U в стекле, содержащем имитированные ВАО от переработки ОЯТ. Показано, что продукт является стеклом, содержащим небольшое количество фосфотридимита и примеси металлического Ru и RuO₂.

Phase composition, microstructure and speciation of Fe, Ni, Ru, and U in glass containing HLW surrogate from SNF reprocessing were characterized by X-ray diffraction, electron microscopy, infrared, and XANES spectroscopy. The product has been shown to be glass containing minor phosphotridymite and trace of metallic Ru and RuO₂.

Высокоактивные отходы (ВАО) остекловывают на ПО «Маяк» с 1986 г [1] и с тех пор вопрос о стабильности и устойчивости стекла с реальными ВАО волнует ученых и общественность. Поскольку извлечение фрагмента остеклованных ВАО (ОВАО) из места захоронения является проблематичным из-за труднодоступности, высокой радиоактивности и политических причин, предпринимаются различные попытки оценить стабильность формы ВАО и надежность иммобилизации радионуклидов без вскрытия хранилища с использованием различных имитационных процедур. Одна из таких попыток предпринята в настоящей работе.

Усредненные составы ВАО и стекла на 2002 г были предоставлены ПО «Маяк». Состав стекла был следующим (%мас): 53.5 P₂O₅, 15.8 Al₂O₃, 24.8 Na₂O, 0.1 Cs₂O, 1.2 Fe₂O₃, 0.4 NiO, 0.3 Cr₂O₃, 0.6 CaO, 0.3 Mn₂O₃, 0.1 MoO₃, 0.4 La₂O₃, 0.1 RuO₂, 1.2 UO₃, 1.0 SO₃ (сумма 99.8). Стекло было синтезировано из имитатора ВАО и ортофосфорной кислоты путем их смешения и последующего нагревания и выпаривания полученного раствора, кальцинации сухого остатка и его плавления в кварцевом тигле в печи сопротивления при температуре 1100°C в течение 1 ч, и охлаждении в тигле в отключенной печи до комнатной температуры. Полученный образец был изучен методами РФА на дифрактометре EMPYREAN, СЭМ на приборе JED-2300 с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром JED-2300 и ИК-спектроскопии на спектрофотометре Shimadzu IR Prestige 21. Рентгеноабсорбционные спектры XANES регистрировали на станции «Структурное материаловедение» в НИЦ «Курчатовский институт». Кроме того, фрагмент образца повторно нагревали до 1000°C, охлаждали до 800°C и записывали дифрактограммы через 100°C при охлаждении до 200°C.

По данным РФА и СЭМ полученный образец, в основном, аморфный, но содержит примесь фазы AlPO₄ (фосфотридимита). На СЭМ-изображениях встречаются отдельные зерна металлического Ru и RuO₂ и их агрегаты (рис. 1). Повторный нагрев и охлаждение показывает, что природа и состав кристаллических фаз несколько изменяются с температурой. ИК спектр обусловлен наложением полос колебаний в группировках PO₄ и P₂O₇, AlO₄ и AlO₆, связывающих их в единую алюмофосфорнокислородную сетку стекла

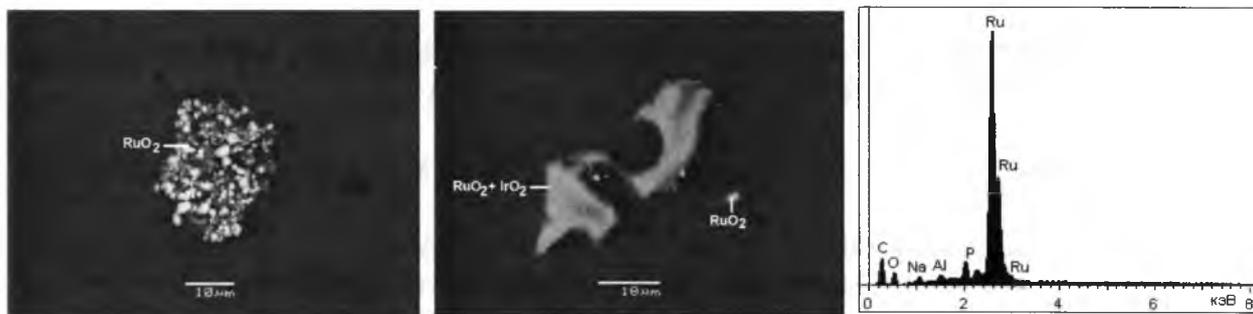


Рис. 1. Ru-содержащие кристаллы и агрегаты на СЭМ изображениях стекла ПО «Маяк» и энергодисперсионный спектр кристаллов Ru-содержащей фазы.

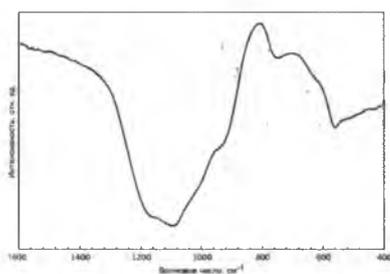


Рис. 2. ИК спектр стекла ПО «Маяк».

(рис. 2). Некоторые другие компоненты (Fe, Mn, Mo) в составе различных структурных групп также могут встраиваться в нее. XANES спектры являются типичными для Fe(III) [2] и Ni(II) в октаэдрической координации [3], Ru(IV), также октаэдрически-координированный по кислороду, с небольшой примесью Ru(0) [4] и U(VI) [5]. Последний находится в составе уранил-ионов UO_2^{2+} .

Как известно [6], ОВАО набирают максимальную дозу при β - γ -распаде 10^8 - 10^{10} Гр за время около 100 лет и, в дальнейшем, эта величина остается примерно постоянной. Накопление поглощенной дозы до указанных величин будет приводить к формированию радиационных дефектов, которые будут подвергаться постепенной рекомбинации пока скорости этих процессов не сравняются.

1. Глаголенко Ю.В. и др. // Вопросы радиационной безопасности. 1996, № 2. С. 3-10.
2. Binsted N. et al. // J. Phys. 1986. Vol. 47. P. C. 837-840.
3. Galois L. et al. // Phys. Chem. Glasses. 2005. Vol. 46. P. 394-398.
4. Okamoto Y. et al. // Trans. Atom. Energy Soc. Jap. 2017. Vol. 16, N 4. P. 180-190.
5. Farges F. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. Vol. 56. P. 4205-4220.
6. Weber W.J., Roberts F.P. // Nucl. Technol. 1983. Vol. 60. P. 178-186.