

УЛЬТРАФОСФАТНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ ПЛУТОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

*Борисов Г.Б., Назаров А.В., Полуэктов П.П., Суханов Л.П.
(ВНИИНМ им. А.А. Бочвара)*

В результате наработки оружейного плутония в емкостях-хранилищах радиохимического завода Горно-химического комбината накоплено $\sim 6000 \text{ м}^3$ отходов в виде суспензии с содержанием до 150 мг/л плутония. Основным компонентом отходов является суспензия гидроксидов железа, никеля, марганца, урана, алюминия и др.

Хранение плутонийсодержащих отходов является потенциально опасным, так как емкости-хранилища выработали проектный срок службы. Выходом из сложившейся ситуации может быть удаление отходов из емкостей с последующей их иммобилизацией в стойкие матричные материалы, обеспечивающие надежные и безопасные условия хранения и захоронения.

Один из наиболее известных и применяемых методов иммобилизации жидких отходов — включение в стеклоподобные материалы. В ПО «Маяк» разработан и внедрен в промышленном масштабе одностадийный процесс остекловывания, согласно которому жидкие отходы предварительно смешивают со стеклообразователем (ортофосфорной кислотой), затем подают в электропечь прямого электрического нагрева, где раствор превращается в фосфатное стекло. К настоящему времени отверждено свыше $\sim 20\,000\text{ м}^3$ таких отходов с получением в качестве конечного продукта $\sim 4000\text{ м}^3$ фосфатного стекла суммарной активностью более 450 МКи.

Фосфатное стекло имеет преимущества по сравнению с другими видами стеклоподобных материалов, предназначенных для иммобилизации жидких отходов (силикатными, боросиликатными):

более низкая температура варки $900\text{—}1000\text{ }^\circ\text{C}$;

использование простой и надежной системы жидкого дозирования в печь смеси отходов, стеклообразователя, каким в случае фосфатного стекла является ортофосфорная кислота.

Известно, что растворимость диоксида плутония в фосфатном стекле уменьшается при увеличении концентрации оксида алюминия и снижении концентрации оксида фосфора [1]. Уменьшением содержания оксида алюминия и увеличением содержания оксида фосфора в стекле, по-видимому, можно добиться повышения степени включения в него плутония.

В диапазоне состава натрийалюмофосфатных стекол существует область ультрафосфатного состава с высоким содержанием пентаоксида фосфора и низким — оксида алюминия при мольном отношении $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 < 1$ [2]. Для ультрафосфатного стекла характерна более низкая, чем для фосфатного, температура варки, малая вязкость расплава, повышенная растворимость оксидов металлов, а также образование матрицы из разветвленной структуры, что способствует увеличению химической стойкости [3]. Благодаря низкому содержанию оксида алюминия ультрафосфатное стекло пригодно для иммобилизации указанных отходов с сравнительно малой концентрацией оксида алюминия. В связи с этим были рассмотрены перспективы применения ультрафосфатного стекла для иммобилизации плутонийсодержащих отходов.

В этих целях изучали основные физико-химические свойства в следующем интервале массовых долей в составе ультрафосфатного стекла, %: Na_2O 18—27, Al_2O_3 1—8, Fe_2O_3 0,5—6, MnO_2 0,5—4,5, NiO 0,1—1, Cr_2O_3 0,1—0,5, SiO_2 0,1—2, UO_3 1—8, PuO_2 0,5—0,7, P_2O_5 55—65. Стекло готовили из азотно-кислых солей и гидроксидов металлов в соотношении, имитирующем состав реальных плутонийсодержащих отходов. В качестве стеклообразователя использовали ортофосфорную кислоту.

Стекло варили в печи электросопротивления в цилиндрических корундовых тиглях при $890\text{—}930\text{ }^\circ\text{C}$, нагревали постепенно для прохождения всех стадий остекловывания: упарки, денитрации, кальцинации, варки. Конечная стадия для-

лась 1,5—2 ч, после чего тигель извлекали из печи, охлаждали естественным путем и разрезали алмазным кругом по высоте на диски толщиной 1 см, которые затем подвергали испытаниям на выщелачивание основных структурных компонентов стекла и диоксида плутония [4]. Отдельно готовили стекло с диоксидом плутония. Для варки плутонийсодержащих стекол использовали высокие цилиндрические корундовые тигли диаметром 15, высотой 120 мм, загруженные стеклофриттой. Стеклофритту получали из предварительно приготовленного модельного стекла путем истирания до размера частиц около 50 мкм и менее. Затем порошок стеклофритты смешивали с порошком диоксида плутония (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Вязкость ультрафосфатного и фосфатного стекол, Па·с

Компонент	Массовая доля компонентов в образцах, %		
	1	2	3
Na ₂ O	25	25	25
Al ₂ O ₃	21	6	2
CaO	0,5	0,5	0,5
MnO	1,5	1,5	4,5
Fe ₂ O ₃	1,5	1,5	5,5
P ₂ O ₅	52,5	65,5	62,5
Вязкость расплава при температуре, °C:			
950	3,2	1,4	0,5
900	4,4	1,6	0,8
850	6,8	1,8	1,2
800	10,4	2,2	1,7
750	16,0	5,1	4,3

Гомогенность смешивания компонентов, равномерность распределения плутония в шихте оценивали методом γ-сканирования шихты в тигле перед плавкой. Было установлено, что содержание плутония в различных точках по высоте тигля отличалось не более чем на ±2 %.

Плутонийсодержащее стекло варили в перчаточных боксах с использованием специальных микроречей с рабочей температурой до 1000 °C. Приготовленные композиции плавил в тиглях при 920—950 °C и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Тигли извлекали из печи при 700 °C и быстро охлаждали во избежание кристаллизации расплава. Вязкость модельного стекла определяли на вибрационном вискозиметре. Температуру размягчения и плавления фосфатного и ультрафосфатного стекол определяли методом дифференциально-термического анализа. Скорость выщелачивания натрия, плутония из ультрафосфатного стекла оценивали по нормам [4].

Результаты и их обсуждение. Исследования позволили сделать следующие выводы:

температура размягчения фосфатных и ультрафосфатных стекол не отличается — 440—460 °C. Температура плавления ультрафосфатного стекла значительно ниже, чем фосфатного, и в зависимости от состава составляет 630—670 °C;

вязкость ультрафосфатного стекла при одной и той же температуре варки меньше, чем фосфатного, в 2—10 раз, что, в первую очередь, зависит от содержания оксида алюминия (см. табл. 1);

скорость выщелачивания натрия и плутония из ультрафосфатного стекла при контактировании с дистиллированной водой в течение 24 ч незначительная (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Состав, температура варки и скорость выщелачивания компонентов из образцов ультрафосфатного стекла

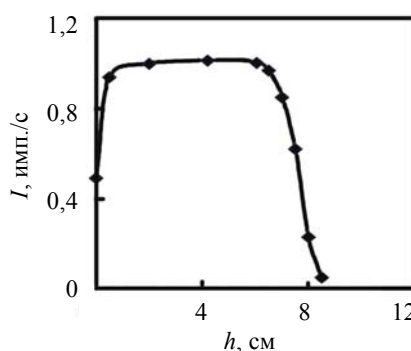
Компонент	Массовая доля компонентов в образцах, %					
	1	2	3	4	5	6
Na ₂ O	17,7	18	22,2	22	23	25
P ₂ O ₅	61	64,3	57	52	58,5	53,7
Fe ₂ O ₃	5,7	4,5	5,7	8	5	5,7
MnO ₂	4,6	3,5	4,6	4,5	3,5	4,6
NiO	1	0,8	1	0,8	5	1
Cr ₂ O ₃	0,8	0,4	0,8	0,5	0,5	0,8
UO ₃	6,8	5,6	6,3	10	5	6,8
SiO ₂	0,3	0,4	0,3	0,3	0,5	0,3
PuO ₂	0,5	0,5	0,61	0,52	0,5	0,56
Al ₂ O ₃	1,2	2	1,2	1	15	1,2
Температура варки, °С	850—900	850—900	900	880—900	830—850	850—900
Скорость выщелачивания после 24 ч, г/см ² ·сут:						
Na·10 ⁻⁶	3,7	4,3	8,7	7,1	8,8	3,2
Pu·10 ⁻⁷	2,1	1,5	3,1	1,7	2,8	1,9

Это позволяет сделать вывод о возможности остекловывания жидких плутонийсодержащих отходов при более низкой температуре с получением стекломатриц ультрафосфатного состава.

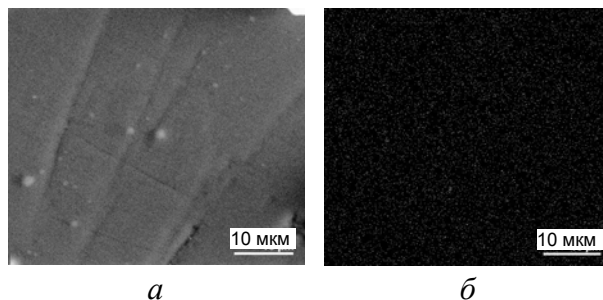
Гомогенность распределения плутония в матрице представляет собой одну из главных характеристик материала. В ультрафосфатном стекле методами γ-спектрометрии и микрорентгеноспектрального анализа было исследовано распределение диоксида плутония по высоте получаемых стеклоблоков (рис. 1).

Число импульсов в пиках определяли по формуле $N = I_i/I_0$, где I_i — число импульсов в измеряемом участке для каждого изотопа по высоте тигля (в эксперименте с энергией 129 кэВ, относящейся к ²³⁹Pu); I_0 — число импульсов на участке, расположенном на расстоянии 1,5 см от дна тигля (с той же энергией 129 кэВ).

Как видно на рис. 2, на микрошлифе нет явных включений какой-либо фазы размером 10 мкм, обогащенной диоксидом плутония, что говорит о его равномерном распределении по высоте исследуемого образца. На шлифах всех



Р и с. 1. Распределение диоксида плутония по высоте стеклоблока



Р и с. 2. Поверхность микрошлифа во вторичных электро-
нах (а) и характеристическом излучении плутония при
2000-м увеличении (б)

Таким образом, диоксид плутония, введенный в стекломатрицу в количестве 0,49—0,61% по массе, включился в ультрафосфатное стекло и равномерно распределился по высоте стеклоблока.

Заключение. Таким образом, предварительными исследованиями с использованием диоксида плутония установлено, что в ультрафосфатное стекло включается повышенное по сравнению с фосфатным количество диоксида плутония. По основным физико-химическим свойствам, в частности, выщелачиваемости ультрафосфатное стекло может рассматриваться в качестве перспективного для иммобилизации жидких плутонийсодержащих отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Фосфатные** стекла с радиоактивными отходами. Под ред. А.А. Вашмана, А.С. Полякова. М., ЦНИИатоминформ, 1997, с. 48—65.
2. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.Н., Жаботинский М.Е. и др. Лазерные фосфатные стекла. М.: Наука, 1980.
3. Gill J., Riaz S. Some investigations concerning the structure of ultraphosphates. — J. Chem. Society, 1969, Ser. A, № 5, p. 843—849.
4. **Отходы** радиоактивные. Лабораторные измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания. ГОСТ 29114-91. М.: Стандарты, 1991.

Поступила в Редакцию 23.11.05

УДК 621.039.554

ПОЛУЧЕНИЕ ^{89}Sr В РЕАКТОРЕ С РАСТВОРНЫМ ТОПЛИВОМ

Верещагин Ю.И., Марковский Д.В., Павшук В.А., Пономарев-Степной Н.Н.,
Удовенко А.Н., Хвостюнов В.Е., Чувиллин Д.Ю. (РНИЦ «Курчатовский ин-т»),
Райс Дж., Томе Л. (ТКМ «Медикал», США)

^{89}Sr ($T_{1/2} = 50,5$ сут, $E_{\beta} = 1463$ кэВ) применяется в онкологии для лечения болевого синдрома при костных метастазах. Как правило, метастазирование в костях имеет множественный характер, что обуславливает невозможность хирургического лечения или дистанционной лучевой терапии. В таких случаях наиболее эффективным является использование тропных к метастатической ткани соединений, содер-