

УДК 621.039.736

DOI: 10.17223/00213411/64/2-2/148

*С.М. ШАЙДУЛЛИН^{1,2}, Е.А. БЕЛАНОВА², П.В. КОЗЛОВ^{2,3}, М.Б. РЕМИЗОВ², Е.М. ДВОРЯНЧИКОВА²***ОТРАБОТКА ПРОЦЕССА ВАРКИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ИМИТАТОРАМИ КОМПОНЕНТОВ ВАО И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ**

Описано текущее состояние технологии остекловывания высокоактивных отходов (ВАО) на радиохимическом производстве ФГУП «ПО «Маяк». Рассмотрены концептуальные и технические решения по развитию технологии остекловывания различных видов жидких ВАО на предприятии. Исследованы составы боросиликатных стекол с компонентами ВАО, определены их температуры варки и легкого слива. Приведены результаты определения их химической устойчивости.

Ключевые слова: боросиликатное стекло, остекловывание, высокоактивные отходы, химическая устойчивость, печь остекловывания.

Изоляция и безопасное хранение ядерных отходов возможны благодаря иммобилизации отходов в прочные, химически устойчивые материалы. Если для низко- и среднеактивных отходов приемлем метод цементирования, то для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) нужны более устойчивые материалы, такие, как керамика и стекло. Стекло – нестехиометрическое соединение, при нагревании оно способно растворять, а при последующем охлаждении прочно удерживать сложную смесь продуктов деления ядерного топлива. Получаемый продукт обладает высокой химической и радиационной стойкостью, является изотропным, непористым.

Для иммобилизации ВАО, в основном, применяются два вида стекол – боросиликатные и фосфатные [1]. Базовый состав боросиликатных стекол, как правило, представлен оксидами кремния, бора и натрия, а алюмофосфатных стекол – оксидами алюминия, фосфора и натрия [2]. Состав стекла ограничивается, с одной стороны, растворимостью отдельных компонентов ВАО в стекле, а с другой – технологическими параметрами остекловывания (способа денитрации отходов применяемого устройства для их кальцинирования, способа нагрева, режима процессов отверждения, слива из плавителя и т.п.).

На ФГУП «ПО «Маяк» иммобилизация жидких ВАО радиохимического производства в алюмофосфатное стекло применяется в промышленном масштабе с 1987 г. Данный способ происходит на неэвакуируемых плавителях прямого электрического нагрева типа ЭП-500. За прошедший период времени на предприятии отработали расчетный срок и были выведены из эксплуатации четыре подобные печи. С 27 декабря 2016 г. введена в эксплуатацию на жидких ВАО пятая промышленная электропечь ЭП-500/5. Проектный срок ее эксплуатации составляет 6 лет. В настоящее время проектируется следующая печь подобного типа (ЭП-250/6), в конструкции которой будет учтен опыт эксплуатации предыдущих установок остекловывания, что должно обеспечить срок ее эксплуатации порядка 8 лет. Предполагаемый срок пуска в эксплуатацию данной электропечи – 2023 г.

В 2028 г. на предприятии планируется создание нового комплекса остекловывания, универсального по составу отверждаемых жидких высокоактивных отходов. В частности, для отверждения жидких ВАО от переработки ОЯТ энергетических реакторов (ВВЭР-440, ВВЭР-1000, БН-600, БН-800) предполагается использовать малогабаритные плавители прямого электрического нагрева на боросиликатном стекле [3]. Данные электропечи должны будут иметь предусмотренную проектом процедуру демонтажа, разборки и удаления для обеспечения соответствия природоохранному законодательству и снижению издержек при создании новых установок за счет использования значительной части инфраструктуры [4].

Таким образом, на ближайшее десятилетие в России основным способом отверждения ВАО будет оставаться технология остекловывания в печах прямого электрического нагрева. При этом будет расширяться номенклатура применяемых стекол и характеристики отверждаемых отходов [5].

Согласно нормативам МАГАТЭ, жидкие ВАО подлежат отверждению [6]. Основной целью является максимальное уменьшение их объема и кондиционирование, т.е. перевод в химически- и радиационно-устойчивую форму, сохраняющую свою стабильность на протяжении всего времени

хранения. С точки зрения долговременной экологической безопасности основную роль играет химическая устойчивость.

Несмотря на то, что боросиликатные стекла уже достаточно давно используются для отверждения радиоактивных отходов за рубежом, систематическое исследование их физико-химических свойств в России, в основном, проводится последние 20 лет.

Цель данной работы – сварить боросиликатные стекла на основе кальцината модельной гидроксидной пульпы сложного состава, имитирующей накопленные ВАО емкостей-хранилищ, и стеклофритты в разных соотношениях, определить температуру варки, температуру легкого слива и химическую устойчивость стекол.

Составы исследованных боросиликатных стекол, температура варки и температура легкого слива приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы исследованных боросиликатных стекол, температура варки и температура легкого слива

№ стекла	Массовая доля оксидов в боросиликатных стеклах, %													$T_{\text{в}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{л.с}}, ^\circ\text{C}$
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO	CaO	K ₂ O	MgO	SO ₃		
1	61.43	6.8	6.8	18.69	3.19	0.56	0.26	0.67	0.18	0.09	0.67	0.13	0.54	1050	1150
2	50.85	5.6	5.6	25.37	6.37	1.13	0.52	1.33	0.36	0.19	1.34	0.26	1.07	1000	1100
3	40.28	4.4	4.4	32.06	9.56	1.69	0.77	2	0.55	0.28	2.01	0.39	1.61	950	1000
4	29.71	3.2	3.2	38.75	12.74	2.26	1.03	2.66	0.73	0.37	2.69	0.52	2.14	900	950

Примечание. $T_{\text{в}}$ – температура варки; $T_{\text{л.с}}$ – температура легкого слива.

Кальцинат – это продукт переработки модельной гидроксидной пульпы одной из емкостей-хранилищ, представляющей собой четырнадцать изолированных друг от друга бетонных отсеков, облицованных нержавеющей сталью марки 1X18H9T толщиной 3 мм, объемом 1170 м³ каждый. В хранилища активно загружались гетерогенные ВАО в период с 1968 по 1986 г. Емкости расположены на поверхности земли, что исключает подпор грунтовых вод [7]. Содержимое емкостей – это слабощелочные и щелочные системы осадков, суспензий и осветленных растворов. Основу осадков составляют гидроксиды железа, алюминия, никеля, хрома, сульфиды железа и никеля, ферроцианиды никеля-цезия и титана-цезия. Жидкая фаза представляет собой высокосолевые растворы, химический состав которых обусловлен преимущественно гидроксидом, алюминатом и нитратом натрия. Радионуклидный состав представлен продуктами деления и различается для осветленной фазы и осадка. Активность жидкой фазы определяется, главным образом, цезием-137, в осадке присутствует еще и значительное количество стронция-90 (в равновесии с иттрием-90), а также делящиеся компоненты – уран и плутоний. Состав пульпы представлен в табл. 2.

Таблица 2

Содержание компонентов в гидроксидной пульпе при условии гомогенизации осадка и жидкой фазы

Компонент	Концентрация компонентов в реальной пульпе, г/л	Концентрация компонентов в девятикратно разбавленной пульпе, г/л
Na	170.3	18.9
Al	181.5	20.2
Fe	42.5	4.7
Cr	19.1	2.1
Ni	56.3	6.3
Mn	15	1.7
Si	11.4	1.3
Mg	8.4	0.9
Ca	7.3	0.8
K	60	6.7
SO ₄ ²⁻	69.1	7.7
Cl ⁻	0.37	0.04
NO ₃ ⁻	30.7	3.4

Поскольку в лабораторных условиях синтезировать пульпу подобного состава представляет трудную задачу, условно было принято девятикратное ее разбавление. В соответствии с этим гидроксиды алюминия, железа, хрома, никеля, марганца, магния, кальция получали непосредственным осаждением элементов из азотно-кислого раствора гидроксидом натрия. Раствор гидроксида натрия с концентрацией 500 г/л к азотно-кислому раствору добавляли из расчета полного осаждения гидроксидов отмеченных элементов, в результате модельная лабораторная пульпа получилась с превышенным содержанием натрия. Калий вводили в виде нитрата калия, сульфат-ионы – в виде сульфата натрия, хлорид-ионы – в виде хлорида натрия, кремний – в виде коллоидного оксида кремния (аэросила). После осаждения получали систему из твердой и жидкой фазы. В твердую фазу входили алюминий, железо, хром, никель, марганец, магний, кальций, кремний, в жидкую фазу – калий, натрий, нитрат-, хлорид- и сульфат-ионы.

В ходе работы пульпа была упарена до сухого остатка и термически обработана при 600 °С в течение 2 ч. Для надежной кальцинации дополнительно выдержана в течение 2 ч при 800 °С.

Конечный состав модельной гидроксидной пульпы, полученной в лабораторных условиях, и соответствующий состав кальцината представлены в табл. 3.

Таблица 3

Состав гидроксидной пульпы, приготовленной в лабораторных условиях, и соответствующий состав кальцината

Компоненты модельной гидроксидной пульпы	Концентрация компонентов в пульпе, г/л	Полный состав модельной гидроксидной пульпы	Концентрация компонентов в пульпе, г/л	Полный состав кальцината модельной гидроксидной пульпы	Массовая доля оксидов в кальцинате, %
Al	19.64	Al(OH) ₃	56.76	Al ₂ O ₃	21.24
Fe	4.6	Fe(OH) ₃	8.82	Fe ₂ O ₃	3.76
Cr	2.07	Cr(OH) ₃	4.09	Cr ₂ O ₃	1.72
Ni	6.09	Ni(OH) ₂	9.61	NiO	4.44
Mn	1.62	Mn(OH) ₂	2.64	MnO	1.21
Mg	0.91	Mg(OH) ₂	2.18	MgO	0.87
Ca	0.79	Ca(OH) ₂	1.45	CaO	0.62
K	6.49	KOH	5.52	K ₂ O	4.48
Na	73.28	KNO ₃	6.82	Na ₂ O	53.78
Si	1.23	NaNO ₃	257.58	SiO ₂	1.51
SO ₄ ²⁻	7.48	SiO ₂	2.64	Na ₂ SO ₄	6.33
Cl ⁻	0.04	Na ₂ SO ₄	11.06	NaCl	0.03
NO ₃ ⁻	187.9	NaCl	0.06		

Сварены четыре состава стекла на основе кальцината модельной гидроксидной пульпы сложного состава и стеклофритты в разных соотношениях:

- кальцинат – 15%, фритта – 85%;
- кальцинат – 30%, фритта – 70%;
- кальцинат – 45%, фритта – 55%;
- кальцинат – 60%, фритта – 40%.

Стеклообразующий кальцинат плавил в диапазоне температур от 800 до 1050 °С. Поскольку для каждого состава стекла характерна индивидуальная температура варки, через каждые 50 °С проводили визуальный осмотр состояния содержимого тигля (начиная с 800 °С). Температуру варки стекла фиксировали в момент превращения кальцината в расплав, для полной гомогенизации расплав выдерживали при отмеченной температуре в течение 2 ч. Далее с интервалом в 50 °С продолжали нагрев для определения температуры легкого слива расплава, что наблюдается визуально по состоянию текучести. Закаленные стекла получали быстрым охлаждением расплава до комнатной температуры при его выливании на металлическую плиту из нержавеющей стали.

Установлено, что температура варки стекол составляет от 900 до 1050 °С, температура легкого слива стекол – от 950 до 1150 °С (см. табл. 1). Стекла получились прозрачными по всему объему. Стекла составов № 1–4 испытаны на химическую устойчивость. Для испытаний стекол по методу ГОСТ Р 52126 [8] готовили фракции стекол с размерами частиц от 0.16 до 0.25 мм. Удельная поверхность порошка составляет 120 см²/г. Порошки стекол перед экспериментом промывали эти-

ловым спиртом для удаления пылевидной фракции и высушивали. По методу длительного выщелачивания навески порошка массой 0.3 г, имеющие общую поверхность 36 см², помещали в полиэтиленовые стаканы с герметичной крышкой и заливали деионизированной водой объемом 50 см³. Образцы выдерживали при температуре (23±2) °С. Контактный раствор меняли через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 56 и 91 сут от начала опыта. По истечении заданного времени контактный раствор декантировали и анализировали на содержание элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Согласно НП-019-2015 [9], химическая устойчивость фосфатных стекол оценивается по выщелачиванию цезия-137, нормативная скорость выщелачивания которого не должна превышать 1·10⁻⁵ г/(см²·сут). В настоящей работе химическую устойчивость боросиликатных стекол оценивали по скорости выщелачивания лития, натрия, калия, которые являются химическими аналогами цезия. Из перечисленных одновалентных элементов наиболее подвижны литий и натрий ввиду их малого ионного радиуса. Кроме этого, исследовано выщелачивание матричных компонентов (кремния и бора) и компонентов ВАО (алюминия) для отслеживания поведения многовалентных элементов.

В качестве дополнительной характеристики химической устойчивости стекол учитывается степень выщелачивания элементов. Данная величина не нормируется, однако позволяет сделать более точную оценку качества матрицы. Скорость выщелачивания элемента из матрицы, определенная по методу длительного выщелачивания, – величина дифференциальная, а степень выщелачивания – величина интегральная.

Результаты выщелачивания элементов из боросиликатных стекол составов № 1–4, полученные по методу длительного выщелачивания, представлены на рис. 1–6 и в табл. 4.

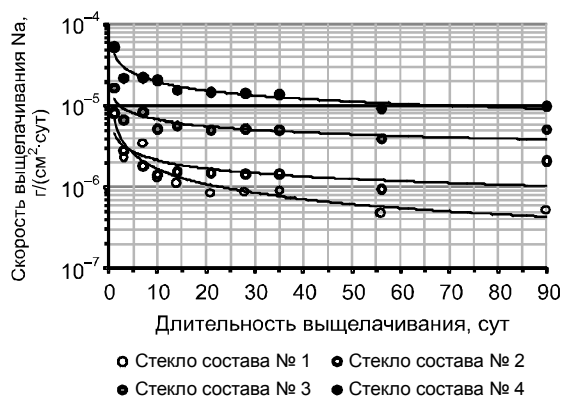


Рис. 1. Зависимость скорости выщелачивания натрия из закаленных боросиликатных стекол составов № 1–4 от длительности выщелачивания

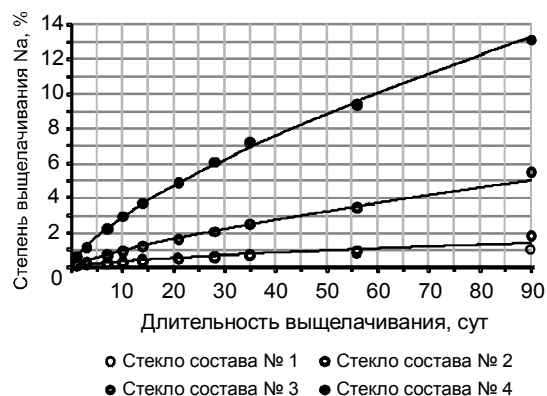


Рис. 2. Зависимость степени выщелачивания натрия из закаленных боросиликатных стекол составов № 1–4 от длительности выщелачивания

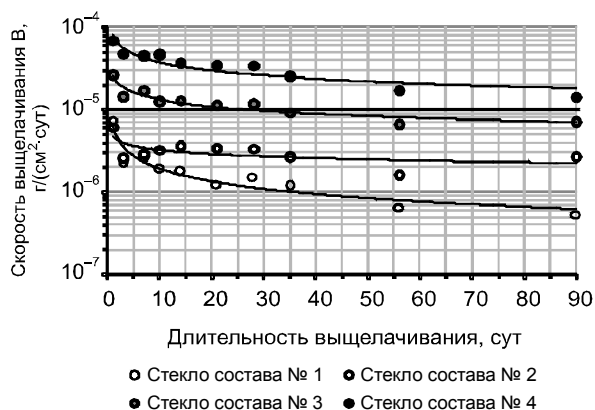


Рис. 3. Зависимость скорости выщелачивания бора из закаленных боросиликатных стекол составов № 1–4 от длительности выщелачивания

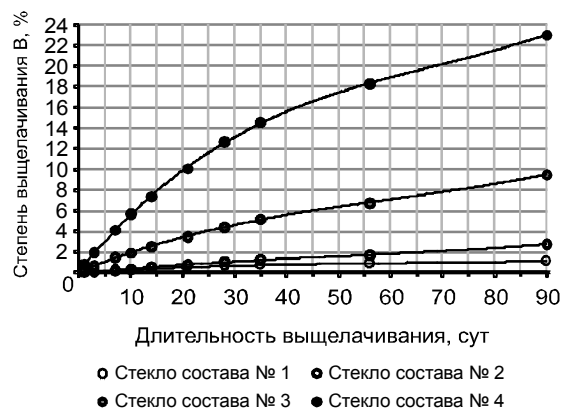


Рис. 4. Зависимость степени выщелачивания бора из закаленных боросиликатных стекол составов № 1–4 от длительности выщелачивания

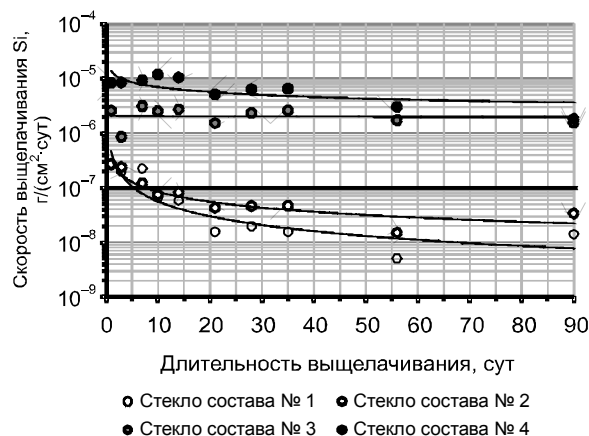


Рис. 5. Зависимость скорости выщелачивания кремния из закаленных боросиликатных стекол составов № 1–4 от длительности выщелачивания

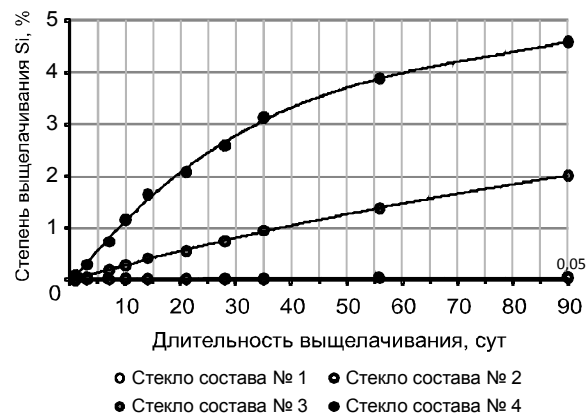


Рис. 6. Зависимость степени выщелачивания кремния из закаленных боросиликатных стекол составов № 1–4 от длительности выщелачивания

Таблица 4

Обобщенные результаты выщелачивания элементов из закаленных боросиликатных стекол, полученные по методу длительного выщелачивания

Номер стекла	Дифференциальная скорость выщелачивания, г/(см²·сут)		Степень выщелачивания, %	
	На 1 сут	На 91 сут	За 1 сут	За 91 сут
Л и т и й				
1	$1.48 \cdot 10^{-5}$	$3.74 \cdot 10^{-7}$	0.18	1.12
2	$2.12 \cdot 10^{-5}$	$1.69 \cdot 10^{-6}$	0.25	2.68
3	$4.23 \cdot 10^{-5}$	$4.69 \cdot 10^{-6}$	0.51	9.19
4	$1.78 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-5}$	2.14	21.34
Н а т р и й				
1	$8.34 \cdot 10^{-6}$	$5.40 \cdot 10^{-7}$	0.10	0.99
2	$8.22 \cdot 10^{-6}$	$2.11 \cdot 10^{-6}$	0.10	1.85
3	$1.69 \cdot 10^{-5}$	$5.21 \cdot 10^{-6}$	0.20	5.54
4	$5.36 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-5}$	0.64	13.12
К а л и й				
1	$4.63 \cdot 10^{-6}$	$4.73 \cdot 10^{-7}$	0.06	0.91
2	$8.10 \cdot 10^{-6}$	$8.25 \cdot 10^{-7}$	0.10	1.35
3	$1.10 \cdot 10^{-5}$	$2.11 \cdot 10^{-6}$	0.13	2.31
4	$4.65 \cdot 10^{-5}$	$3.88 \cdot 10^{-6}$	0.56	6.39
Б о р				
1	$7.42 \cdot 10^{-6}$	$5.35 \cdot 10^{-7}$	0.09	1.13
2	$6.13 \cdot 10^{-6}$	$2.68 \cdot 10^{-6}$	0.07	2.83
3	$2.65 \cdot 10^{-5}$	$7.18 \cdot 10^{-6}$	0.32	9.52
4	$6.95 \cdot 10^{-5}$	$1.43 \cdot 10^{-5}$	0.83	23.08
К р е м н и й				
1	$2.54 \cdot 10^{-7}$	$1.41 \cdot 10^{-8}$	0.003	0.035
2	$2.72 \cdot 10^{-7}$	$3.41 \cdot 10^{-8}$	0.003	0.051
3	$2.58 \cdot 10^{-6}$	$1.57 \cdot 10^{-6}$	0.03	2.02
4	$8.26 \cdot 10^{-6}$	$1.82 \cdot 10^{-6}$	0.10	4.60
А л ю м и н и й				
1	$1.13 \cdot 10^{-6}$	$4.54 \cdot 10^{-9}$	0.014	0.067
2	$8.69 \cdot 10^{-7}$	$1.78 \cdot 10^{-8}$	0.010	0.044
3	$2.08 \cdot 10^{-6}$	$1.92 \cdot 10^{-7}$	0.03	0.35
4	$3.77 \cdot 10^{-6}$	$4.87 \cdot 10^{-7}$	0.05	1.87

Из представленных данных видно, что с увеличением массовой доли кальцината пульпы в боросиликатных стеклах уменьшается их химическая устойчивость. Связано это с высоким содержанием натрия в модельной гидроксидной пульпе. Наибольшей химической устойчивостью обладают стекла составов № 1 и 2. Скорость выщелачивания натрия и калия уже с начала испытаний ниже нормативной величины ($1 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут)), а скорость выщелачивания лития достигает контрольного уровня по истечении 3 сут. При этом степень выщелачивания трех элементов за все время испытаний (91 сут) не превышает 3% [9]. Замечено, что поведение бора при выщелачивании идентично поведению натрия. Что касается кремния, то его показатели выщелачивания наиболее низкие и в соответствии с НП-019-2015 [9] сопоставимы с нормативной скоростью выщелачивания плутония ($1 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут)). Данный показатель достигается по истечении 7 сут, при этом степень выщелачивания за весь период испытаний составляет не более 0.051%. Начальная скорость выщелачивания алюминия из стекол № 1 и 2 составляет в среднем $1 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), что сопоставимо с нормативной скоростью выщелачивания стронция. При этом степень выщелачивания алюминия за 91 сут составляет не более 0.1%. Увеличение массовой доли щелочных элементов в стеклах (составы № 3 и 4) приводит к увеличению их содержания в среде выщелачивания, что, в свою очередь, ускоряет растворение оксида кремния.

Таким образом, температура варки стекол, полученных на основе кальцината модельной гидроксидной пульпы сложного состава и стеклофритты в разных соотношениях, составляет от 900 до 1050 °С, температура легкого слива стекол – от 950 до 1150 °С. Достаточной (приемлемой) химической устойчивостью обладают стекла с массовой долей кальцината не более 30%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ожован М.И., Полуэктов П.П. // Безопасность окружающей среды. – 2010. – № 1. – С. 112–115.
2. Vedishcheva N.M., Shakhmatkin B.A., and Wright A.C. // J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – V. 345–346. – P. 39–44.
3. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Беланова Е.А. и др. // Вопросы радиационной безопасности. – 2019. – № 1. – С. 3–15.
4. Шайдуллин С.М., Козлов П.В., Ремизов М.Б. и др. // Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий: материалы конф. в рамках Научной сессии НИЯУ МИФИ, 8–12 апреля 2019 г. – Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2019. – С. 47.
5. Баторшин Г.Ш., Ремизов М.Б., Козлов П.В. и др. // Вопросы радиационной безопасности. – 2015. – № 1. – С. 3–10.
6. Подземное захоронение радиоактивных отходов. Основное руководство. – Вена: МАГАТЭ, 1981. – 56 с.
7. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Макаровский Р.А. и др. // Радиоактивные отходы. – 2018. – № 4(5). – С. 55–64.
8. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. ГОСТ Р 52126-2003. – М.: ИПК «Изд-во стандартов», 2003. – 5 с.
9. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-019-2015. – М.: Госатомнадзор России, 2015. – 22 с.

Поступила в редакцию 20.10.2020.

¹ Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Северск, Россия

² ФГУП «Производственное объединение «Маяк», г. Озерск, Россия

³ Озерский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Озерск, Россия

Шайдуллин Сергей Минуллович, аспирант СТИ НИЯУ «МИФИ», инженер-технолог ФГУП «ПО «Маяк», e-mail: shaidullin Sergey@gmail.com;

Беланова Елена Андреевна, инженер-технолог 2 кат. ФГУП «ПО «Маяк», e-mail: belanova_ea@mail.ru;

Козлов Павел Васильевич, к.т.н., доцент, начальник лаборатории ФГУП «ПО «Маяк», доцент кафедры ОТИ НИЯУ «МИФИ», e-mail: kozlov_pavel@inbox.ru;

Ремизов Михаил Борисович, ведущ. инженер-технолог ФГУП «ПО «Маяк», e-mail: mirem@yandex.ru;

Дворянчикова Елена Максимовна, инженер-физик 2 кат. ФГУП «ПО «Маяк», e-mail: DEM61@docs.mayak.ru.

S.M. SHAYDULLIN^{1,2}, E.A. BELANOVA², P.V. KOZLOV^{2,3}, M.B. REMIZOV², E.M. DVORYANCHIKOVA²

INVESTIGATION OF BOROSILICATE GLASSES WITH SIMULATED HLW COMPONENTS AND DETERMINATION OF THEIR CHEMICAL DURABILITY

The paper discusses the current status of the HLW vitrification technology applied at the radiochemical plant of the Mayak PA. Conceptual and technical solutions proposed to develop the technology of vitrification of various types of liquid HLW at the Mayak PA are described. Compositions of borosilicate glasses with HLW components are described, temperatures of their melting and easy pouring are determined. Chemical durability parameters obtained for the borosilicate glasses are provided.

Keywords: borosilicate glass, vitrification, high-level waste, chemical durability, vitrification melter.

¹ Seversk Technological Institute National Research Nuclear University «MEPHI», Seversk, Russia

² FSUE «Mayak» Production Association, Ozyorsk, Chelyabinsk Region, Russia

³ Ozyorsk Technological Institute National Research Nuclear University «MEPHI», Ozyorsk, Russia

Shaydullin Sergey Minullovich, Postgraduate Student of STI NRNU «MEPHI», Process Engineer FSUE PA «Mayak», e-mail: shaidullinsergey@gmail.com;

Belanova Elena Andreevna, Process Engineer 2 Category FSUE PA «Mayak», e-mail: belanova_ea@mail.ru;

Kozlov Pavel Vasilievich, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Laboratory FSUE PA «Mayak», Associate Professor of the Department OTI NRNU «MEPHI», e-mail: kozlov_pavel@inbox.ru;

Remizov Mikhail Borisovich, Candidate of Technical Sciences, Leading Process Engineer FSUE PA «Mayak», e-mail: mirem@yandex.ru;

Dvoryanchikova Elena Maksimovna, Engineer-Physicist 2 Category FSUE PA «Mayak», e-mail: DEM61@docs.mayak.ru.