

УДК 549.5:621.039.7
© 2002

КЕРАМИКА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНОИДНЫХ ОТХОДОВ

С.В. Стефановский
Россия, г. Москва, МосНПО «Радон»

Ю.М. Куляко
Россия, г. Москва, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН

С.В. Юдинцев
Россия, г. Москва, ИГЕМ РАН

А.В. Очкин
Россия, г. Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева

С.И. Ровный
Россия, г. Озерск, ФГУП «ПО «Маяк»

Актиноиды являются наиболее опасными компонентами радиоактивных отходов. Актиноидные отходы (актиноидная или актиноид-редкоземельная фракция высокоактивных отходов, загрязненные плутонием материалы, избыточный оружейный плутоний) должны храниться миллионы лет до достижения уровня естественного фона. Только керамические материалы могут гарантировать сохранность формы РАО при удалении в геологические формации на длительное время. Наиболее стабильными и химически устойчивыми фазами с высокой изоморфной емкостью в отношении актиноидов и редкоземельных элементов (РЗЭ) являются цирконолит, пирохлор и муратаит. Другие фазы, потенциально пригодные для хранения актиноидов – фианит (твердый раствор на основе кубического диоксида циркония), редкоземельный гранат, перовскит. Керамики на основе этих фаз могут быть синтезированы плавлением в окислительных или восстановительных условиях, холодным прессованием и спеканием или горячим прессованием. Температуры при плавлении варьируют от 1400–1450 °С (муратаитовые керамики) до более 2500 °С (фианит). Более низкие температуры требуются для получения керамик спеканием или горячим прессованием (1150–1500 °С). Обычно получаемые керамики являются не монофазными. В керамиках присутствуют, по крайней мере, две фазы и наблюдается распределение элементов РАО между ними. Особенности Pu-содержащих керамик заключается в присутствии плутония в трех- и четырехвалентной формах, что влияет на распределение плутония между сосуществующими фазами.

Среди технологий производства одной из наиболее перспективных является индукционное плавление в холодном тигле. Главные преимущества этой технологии над другими – более высокая производительность, большой ресурс работы плавителя, возможность достижения более высоких температур и меньшие габариты оборудования.

АКТИНОИДЫ В РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДАХ

Радиоактивные отходы (РАО) включают около 50–60 элементов, существующих в виде более 200 различных изотопов, которые можно разбить на 4 основные группы: продукты деления (35 элементов, 90 радионуклидов са-

мих продуктов деления и более 120 продуктов радиоактивного распада продуктов деления), продукты коррозии, актиноиды и нерадиоактивные технологические реагенты. Наиболее важными продуктами деления являются ^{90}Sr ($T_{1/2}=28,5$ лет), ^{99}Tc ($2,1\cdot 10^5$ лет), ^{106}Ru (1 год), ^{129}I ($1,7\cdot 10^7$ лет), ^{134}Cs (2,1 года), ^{137}Cs (30 лет), ^{144}Ce (290 сут), ^{147}Pm (2,6 года), ^{151}Sm (93 года)

Таблица 1

Состав выгружаемого облученного топлива
легководного реактора (LWR)

| Компонент | | Содержание | | |
|---------------------------|--------------------------|---|--------------------|-----------|
| Облученное топливо, т | | 30 | | |
| Продукты деления | Масса, т | 1 | | |
| | Доля, мас. % | Редкоземельные элементы | 32 | |
| | | Переходные элементы (Zr, Nb, Mo, Tc) | 23 | |
| | | Благородные газы и галогены (Kr, Xe, I) | 17 | |
| | | Щелочные и щелочно-земельные металлы | всего | 15 |
| | | | ⁹⁰ Sr | 3 (32 кг) |
| | | | ¹³⁷ Cs | 8 (75 кг) |
| | | Металлы платиновой группы (Ru, Rh, Pd) | 11 | |
| Ag, Sb, Te, I, Cs, T (3H) | 2 | | | |
| Суммарная активность, Бк | | 5·10 ¹⁸ | | |
| Трансурановые элементы | Масса, кг | Плутоний | 270–280 | |
| | | Нептуний | 15–20 | |
| | | Америций | 4 | |
| | | Кюрий | 1 | |
| | Суммарная активность, Бк | | 2·10 ¹⁶ | |

и ¹⁵⁴Eu (16 лет). Продукты коррозии представлены радионуклидами железа, хрома, марганца, кобальта, никеля, молибдена, циркония и др. Технологические реагенты весьма разнообразны – различные соединения натрия, калия, железа, бора, сульфаты, хлориды, фториды, органические соединения (экстрагенты, разбавители) [1].

В отработанном ядерном топливе (ОЯТ) содержание трансурановых элементов составляет около 1% его массы. Их суммарная активность примерно на 2 порядка величины меньше, чем активность продуктов деления (табл. 1). Однако актиноиды являются наиболее опасной составляющей РАО, как из-за больших периодов полураспада (²³⁷Np – 2,14·10⁶ лет, ²³⁸Pu – 87,7 лет, ²³⁹Pu – 2,44·10⁴ лет, ²⁴⁰Pu –

6560 лет, ²⁴¹Am – 432,7 лет, ²⁴²Pu – 3,75·10⁵ лет, ²⁴³Am – 7370 лет, ²⁴⁴Cm – 18,1 лет), так и из-за высокой радиационной и химической токсичности.

Помимо указанных в табл. 1 трансурановых элементов, в ВАО присутствуют ²³⁵U (T_{1/2}=7,0·10⁸ лет), ²³⁸U (4,5·10⁹ лет) и продукты их распада (²³¹Pa, ²³⁴Th, ²²⁶Ra и др.).

Большие периоды полураспада изотопов актиноидов требуют их контролируемого хранения в течение десятков и сотен тысяч лет. Рассматривались различные варианты: хранение ОЯТ без переработки [2], иммобилизация ВАО в стекле [1, 3], иммобилизация в керамике типа Synroc [4], фракционирование ВАО на короткоживущую Cs/Sr фракцию, долгоживущую РЗЭ/актиноидную (возможно и разде-

ление РЗЭ и актиноидов) фракцию и остаточную фракцию среднеактивных отходов с последующей раздельной переработкой каждой из них путем остекловывания короткоживущей и керамизации долгоживущей фракции [5].

Последний вариант в настоящее время представляется наиболее перспективным, так как позволяет максимально уменьшить объем актиноидных отходов: из 1 т ОЯТ образуется около 10–15 кг актиноидных отходов, которые представляют наибольшую опасность и должны быть превращены в химически и радиационно-устойчивую керамику, пригодную для долговременного хранения в течение периодов до сотен тысяч лет.

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме диспозиции избыточного оружейного плутония [6]. Основным изотопом в нем является ^{239}Pu с периодом полураспада 24400 лет. Однако в реальности присутствует примесь и других изотопов с меньшими периодами полураспада, представляющими большую радиационную опасность, а также продукты распада. Необходимое время хранения этого плутония – $(3\div 5)\cdot 10^5$ лет. В течение столь долгих периодов сохраняться могут только некоторые керамики на основе минералов, стабильность которых доказана по геологическим данным. Вопрос диспозиции плутония тесно связан с проблемой его нераспространения. Это означает, что иммобилизующая матрица должна быть максимально устойчивой против несанкционированного повторного выделения плутония.

Кроме актиноидной составляющей ВАО и оружейного плутония существует много других отходов, загрязненных актиноидами. Среди них – золы установок сжигания органических отходов, загрязненные грунты, отвалы при переработке урановых и ториевых руд и редкометалльного сырья, отходы исследовательских лабораторий и образующиеся при радиационных авариях, а также случаи криминального характера. Все эти отходы также нуждаются в переработке в устойчивые матрицы с последующей долговременной изоляцией в специальных хранилищах.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЗЫ – КОНЦЕНТРАТОРЫ АКТИНОИДОВ

В различных странах рассматривали большое число минеральных фаз, потенциально пригодных в качестве концентраторов актиноидов. В 1950–1970-х гг. в качестве основной матрицы рассматривалось стекло. Процесс остекловывания нефракционированных ВАО от переработки ОЯТ реализован во Франции (боросиликатное стекло) [7] и России (алюмофосфатное стекло) [5]. Однако стеклообразное состояние является термодинамически нестабильным и в настоящее время большинством ученых признается, что стабильность стекла не может быть гарантирована на период до сотен тысяч лет, хотя и сейчас проводятся работы с целью доказать возможность применения стекла для иммобилизации актиноидов [8, 9]. Все же большинство ученых выступает за иммобилизацию актиноидов в кристаллических фазах.

В природе существует большое число минералов, содержащих уран, торий и продукты их распада, а также продукты распада «вымершего» нептуниевого ряда. Среди них встречаются химически и радиационно-устойчивые минералы, содержащие высокие концентрации урана и тория (иногда более 20 мас.%). Эти минералы явились предметом многочисленных исследований и для них были получены искусственные аналоги или синтетические, не встречающиеся в природе, фазы. В настоящее время в качестве наиболее перспективных рассматриваются следующие минеральные фазы.

Пирохлор и цирконолит

Пирохлор и различные модификации цирконолита (моноклинная, тригональная, орторомбическая) являются анионно-дефицитными сверхструктурами флюоритового типа с идеальной стехиометрией $A_2B_2X_7$ ($A=\text{Ca, Na, REE, An, Zr, Ti}$; $B=\text{Ti, Zr, Th, U, Nb, Ta, Sn, Al, Fe}$; $X=\text{O, F}$). Состав природного пирохлора близок к формуле $A_2B_2O_6F$ – $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$. Концентрации оксидов урана и тория в отдельных образцах могут достигать

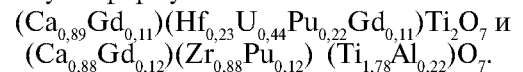
30 мас.% [10, 11]. Синтетическая фаза со структурой пирохлора описывается формулой $A_2B_2O_{7-x}$ (A=Ca, U, REE; B=Ti, Zr, Hf, Sn). В синтетических образцах содержание UO_2 или PuO_2 достигает 50–55 мас.% (составы $CaUTi_2O_7$ или $CaPuTi_2O_7$). Из соображений ядерной безопасности (контроля критичности) содержание PuO_2 в матрице ограничивают ~10 мас.%.

Цирконолит обычно описывают формулой $CaZrTi_2O_7$. Состав природных образцов сильно варьирует. Содержание оксидов урана и тория в отдельных образцах – до ~20 мас.%. В синтетических образцах содержание UO_2 , ThO_2 и PuO_2 может достигать 27, 20 и 11 мас.%, соответственно [10, 11]. При более высоких концентрациях актиноидов структура цирконолита трансформируется в структуру пирохлорового типа.

Химическая и радиационная устойчивость, а также влияние облучения на химическую устойчивость пирохлоров и цирконолитов изучены достаточно подробно. При тестировании по методике МСС-1 (7-суточный тест при 90 °С) [12] скорость выщелачивания актиноидов (U, Np, Pu) из цирконолитов находится на уровне 10^{-4} – 10^{-5} г/(м²·сут), из пирохлоров – в среднем на один порядок величины выше [6]. После аморфизации скорость выщелачивания возрастает примерно в 50 раз. Критические дозы аморфизации (КДА) обычно сильно зависят от способа облучения. Для природных образцов, подвергавшихся облучению от альфа-частиц и ядер отдачи природных урана, тория и продуктов их распада и осколков деления, они обычно выше, чем в экспериментах по инкорпорированию короткоживущих альфа-излучателей или ионному облучению, и намного превышают 1 смещение на атом (дра), формально необходимое для смещения всех атомов из их позиций. Этот эффект объясняется радиационным и термическим самоотжигом. При облучении ионами на ускорителях восстановления структуры не происходит и величины дра при комнатной температуре для титанатных пирохлора и цирконолита равны примерно 0,2–0,3 и 0,8–1,0 дра, соответственно. При замене титана на цирконий в пирохлоре КДА значи-

тельно повышается. Исключительную радиационную стойкость имеет цирконатный пирохлор $Gd_2Zr_2O_7$, который вообще не аморфизуется при ионном облучении при комнатной температуре [13].

Пирохлор-цирконолитовая керамика выбрана в США качестве матрицы для иммобилизации избыточного оружейного плутония [14]. Составы пирохлора и цирконолита соответствуют формулам:



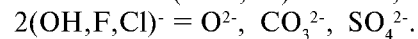
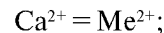
Гадолиний вводят как поглотитель нейтронов, гафний – для облегчения контроля критичности.

Циркон

Другой фазой – концентратором актиноидов, которой посвящено большое число работ, является циркон $ZrSiO_4$ [6]. Природные цирконы содержат низкие концентрации урана и тория (до 5000 ppm), которые входят в позиции циркония. Однако синтетические образцы могут включать до 10 мас.% плутония. КДА для циркона 0,2...0,6 дра. Это примерно соответствует 1700 годам хранения керамики, содержащей 10 мас.% ^{239}Pu . Скорость выщелачивания актиноидов из циркона находится примерно на том же уровне, что и из цирконолита и пирохлора.

Апатит и бритоцит

Природный апатит может быть описан общей формулой $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ или $Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl)_2$. Широкие изоморфные замещения возможны как в катионной, так и в анионной части:



РЗЭ-силикатный аналог апатита называется бритоцитом $Ca_{4-x}(REE,An)_{6+x}(SiO_4)_{6-y}(PO_4)_yO_2$. Хотя в природных апатитах содержание актиноидов, главным образом тория, не превышает 1%, в синтетических бритоцитах вхождение актиноидов в их решетку осуществляется легче и содержание U^{4+} и Pu^{4+} может достигать 6 мас.% [6].

Фазы со структурой апатита/бритолита, ввиду их ограниченной изоморфной емкости в отношении актиноидов, часто рассматриваются как вмещающие фазы в стеклокерамиках для иммобилизации РАО, содержащих низкие концентрации актиноидов (зольные остатки печей сжигания РАО, низкоактивные трансурановые отходы) [15].

Монацит

Монацит – смешанный ортофосфат лантанидов LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}$, и т.д.). Природные образцы могут содержать до 27 мас.% в сумме урана и тория и, как было установлено, сохраняют кристаллическую структуру [6]. Синтетические монациты являются радиационно-стойкими и аморфизуются под действием ионного облучения при комнатной температуре при флюенсе около 0,25 дпа [16]. Скорость выщелачивания урана из синтетических монацитов имеет величину около $1 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·сут).

Перовскит

Структура перовскита с общей формулой ABO_3 образуется, когда радиус катиона А существенно больше, чем катиона В. В перовските ABO_3 октаэдры BO_6 имеют общие вершины и образуют трехмерный каркас с большой центральной полостью. Катион А находится в центре этой полости, обычно в двенадцатикратной координации по кислороду. Перовскиты типа $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ имеют кубическую или орторомбическую симметрию, в то время как $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ – ромбоэдрическую или орторомбическую [4].

Перовскиты, охватывающие твердые растворы между $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ и $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ являются широко распространенными акцессорными минералами во многих недосыщенных по кремнезему типах горных пород, как изверженных, так и метаморфических. Исследования изотопного состава перовскитов показали, что они обладают высокой эффективностью в отношении удержания урана, тория и свинца, что позволяет рассматривать их как перспективный тип матрицы для акти-

ноидов и дочерних продуктов их распада [17].

В керамике Synroc перовскит является основным концентратором стронция [4]. Изоморфная емкость перовскита в отношении РЗЭ и актиноидов зависит от валентного состояния элементов. Трехвалентные РЗЭ способны полностью замещать кальций в структуре перовскита при зарядовой компенсации по гетеровалентному механизму $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} = \text{REE}^{3+} + (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})^{3+}$. Для обеспечения зарядовой компенсации с трехвалентным титаном необходимы восстановительные условия синтеза. Трехвалентный плутоний и, вероятно, америций и кюрий также могут полностью замещать кальций в структуре перовскита [18]. В то же время, изоморфная емкость перовскита в отношении четырехвалентных урана и плутония намного ниже.

Из результатов изучения выветривания природных минералов и гидротермальной деградации синтетических минералов было сделано заключение о большей подверженности выщелачиванию перовскита, чем других фаз Synroc – цирконолита и голландита [4]. Скорости выщелачивания Са, определенные по методике МСС-4 [19] при 90 °С, из перовскитов, как правило, выше, чем из цирконолита, как в первые, так и на 43-и сутки контакта с выщелачивающим агентом. Разница может достигать более 10 раз.

Измерения скоростей выщелачивания радионуклидов ^{90}Sr , ^{147}Pm , ^{238}Pu и ^{241}Am из перовскитовой керамики [20] показали, что на 7-е сутки контакта с дистиллированной водой они находятся на уровне $\sim 10^{-4}$ г/(м²·сут).

Поскольку перовскит обладает меньшей изоморфной емкостью в отношении четырехвалентных актиноидов, а из актиноидов в трехвалентном состоянии стабильны лишь америций и кюрий, которых в ВАО мало, и плутоний в восстановительных условиях, радиационная устойчивость перовскита изучалась в меньшей степени. В перовскитах, набравших дозу $2,6 \cdot 10^{15}$ α-расп./мг, следов аморфизации обнаружено не было [21]. CaTiO_3 аморфизуется под действием ионов Ag^+ с энергией 3 МэВ [22]. Изучение выщелачивания Са и Сm из перовскитовой керамики по методике МСС-1 [23] по-

казало сложную зависимость от α -дозы и продолжительности выщелачивания. Максимальные скорости выщелачивания обоих элементов наблюдались через примерно 25 сут и составляли 5–8 г/(м²·сут) для Cm и 8–10 г/(м²·сут) для Ca при дозах (1,6–4,0)·10¹⁴ α -расп./мг.

Диоксид циркония

Кубический диоксид циркония недавно стал рассматриваться как матрица для актиноидов [24]. Возможны две синтетические разновидности этой фазы – кубический твердый раствор на основе ZrO₂ – UO₂ (PuO₂) с возможным небольшим количеством CaO и TiO₂ (природный аналог – минерал тажеранит) и РЗЭ-стабилизированный кубический диоксид циркония (РЗЭ могут замещаться трехвалентными актиноидами) – фианит. Для чистого ZrO₂ температура перехода из тетрагональной в кубическую модификацию – 2370 °С. Допирование его РЗЭ понижает температуру перехода более чем на 1000 °С. Синтез методом ХПС из порошковой оксидной шихты требует температуры около 1600 °С. Температура спекания шихты, приготовленной методом золь-гель, снижается до 1400 °С [24].

Муратаит

В полифазных керамиках, полученных методом ХПС [25], и материале типа Synroc-C, содержащем 20 мас.% ВАО ПО «Маяк» [26], была обнаружена кубическая фаза, отнесенная к муратаиту. Было установлено, что эта фаза, занимая всего около 5% объема образца, концентрирует до 40% урана от суммарного его содержания в образце (рис. 1), причем, при ярко выраженной зональности зерен, концентрация урана в их центральной части примерно в 10–20 раз выше, чем на периферии, что создает дополнительный иммобилизационный барьер, препятствуя выщелачиванию.

Муратаит – минерал кубической симметрии (Fm3m) с обобщенной формулой предположительно A₄B₂C₇O₂₀₋₂₂, где A = Ca, Mn, REE, An; B = Mn, Ti, Zr, U; C = Ti, Al, Fe.

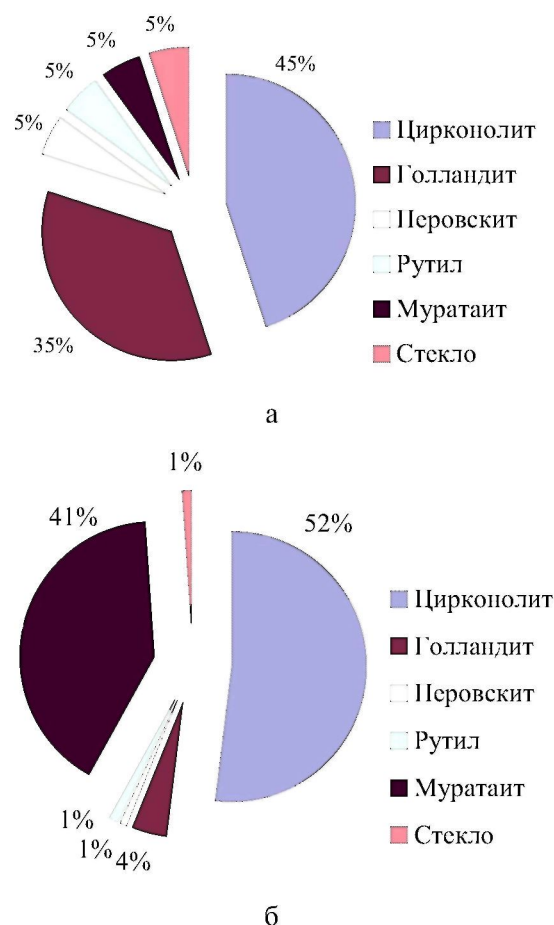


Рис. 1. Особенности фазового состава и распределения урана в муратаит-содержащей керамике с 20 мас.% имитированных ВАО ПО «Маяк: а – содержание фаз в материале Synroc с 20 мас.% ВАО; б – распределение урана между сосуществующими фазами в керамике Synroc с 20 мас.% ВАО

Это близко к стехиометрии природной фазы A₄B₃C₆O₁₈ (F,OH)₄, где A = Na, REE, Ca; B = Zn, Mn, Fe; C = Ti, Fe, Nb [27]. Основные схемы изоморфных замещений:

- В позиции «А»: Ca²⁺ = Mn²⁺ (синтетический), 2Ca²⁺ = Na⁺ + REE³⁺ (природный);
- В позиции «В»: Ti⁴⁺ = Zr⁴⁺ = U⁴⁺ (синтетический), Zn²⁺ = Fe²⁺ (природный);

- В позиции «С»: $2\text{Ti}^{4+} = (\text{Al,Fe})^{3+} + \text{Nb}^{5+}$ (природный);
- В позициях «А» и «С» одновременно: $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} = \text{Na}^{+} + \text{Nb}^{5+}$ (природный).

Способность муратаита включать значительное количество компонентов ВАО, очевидно, обусловлена наличием нескольких структурных позиций, обеспечивающих возможности для вхождения катионов с зарядами от +1 до +5 и радиусами от 0,5–0,6 (Al^{3+} , Nb^{5+}) до 1,0–1,2 (Na^{+} , Ca^{2+} , REE^{3+} , $\text{An}^{3+,4+}$). Суммарное содержание элементов РЗЭ-актиноидной фракции ВАО в синтетическом муратаите достигает 20 мас.% [28]. Показана также возможность инкорпорирования до 10 мас.% плутония [29].

Гранат

Основу структуры граната с обобщенной формулой $\text{A}^{\text{VIII}}_3\text{B}^{\text{VI}}_2[\text{XO}_4]_3$ составляют чередующиеся тетраэдры XO_4 и октаэдры BO_6 , соединенные общими вершинами в трехмерный каркас [30]. В полостях располагаются восьмикоординированные катионы. Структуру граната могут иметь силикаты, алюминаты, ферраты, германаты и ванадаты. В ней могут быть аккумулярованы редкие земли и актиноиды. Поэтому некоторыми исследователями гранат также рассматривается как возможная матрица для актиноидсодержащих отходов [31, 32].

Пригодность фаз – концентраторов актиноидов для их иммобилизации определяется несколькими факторами. Из факторов, определяемых структурными особенностями фаз, основными являются изоморфная емкость в отношении актиноидов, способность одновременно инкорпорировать нейтронные яды и другие элементы, присутствующие в РАО, химическая устойчивость по отношению к воде и рассолам, радиационная устойчивость, особенно к действию альфа-частиц и ядер отдачи, и совместимость с горными породами, в которых планируется хранение. На рис. 2 приведено сравнение скоростей выщелачивания актиноидов и величин КДА для некоторых фаз, рассматриваемых как потенциальные матрицы для актиноидов. Наиболее низкая скорость выще-

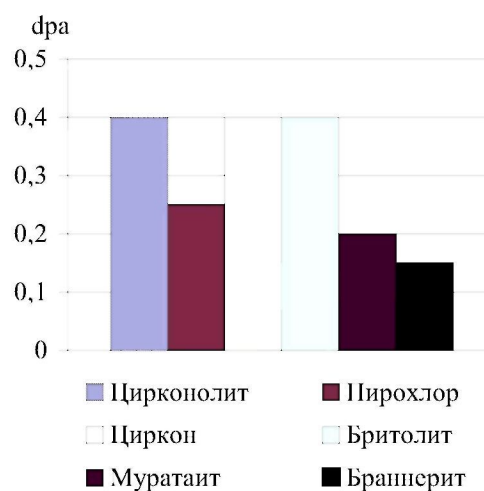
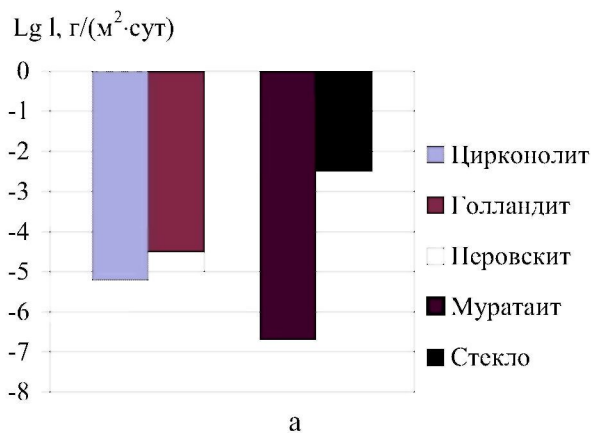


Рис. 2. Сравнительные характеристики потенциальных титанатных фаз для иммобилизации актиноидов: а – нормированная скорость выщелачивания урана из фаз керамики Synroc с 20 мас.% ВАО ПО «Маяк»; б – критические дозы аморфизации титанатных фаз для актиноидов при комнатной температуре

лачивания актиноидов наблюдается из муратаита во многом благодаря зональному строению его зерен. Радиационная устойчивость муратаита находится примерно на том же уровне, что и пироклора. Это делает его одной из наиболее перспективных актиноидных матриц.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА
АКТИНОИДНЫХ МАТРИЦ

В настоящее время рассматриваются несколько способов синтеза матриц для РАО и, в частности, форм актиноидных отходов. Остекловывание нефракционированных ВАО с низкими концентрациями актиноидов проводят в металлическом плавителе с индукционным нагревом стенок при 1100–1200 °С с получением боросиликатного стекла (Франция, Великобритания, Япония) [1, 7] или в керамических плавителях джоулева нагрева с получением алюмофосфатного стекла при 850–900 °С (Россия) [1, 5] или боросиликатного стекла при 1100–1150 °С (США) [33]. В Мос-НПО «Радон» (Россия) действует опытно-промышленная установка остекловывания среднеактивных отходов, содержащих только следы актиноидов, на базе индукционного плавителя типа холодный тигель с получением

боросиликатного стекла. Аналогичные работы по внедрению технологии холодного тигля проводятся и во Франции.

Холодное прессование и спекание

Достаточно хорошо разработанными методами керамизации РАО являются холодное прессование и спекание (ХПС). Он предусматривает прессование в шайбы предварительно подготовленных порошков с последующим ступенчатым нагревом шайб до 1300 °С и спеканием при этой температуре в течение 4 ч (рис. 3). В результате получают шайбы диаметром 6,86 и толщиной 1,57 см с плотностью около 95% от теоретической. Этот процесс выбран в качестве базового для иммобилизации избыточного оружейного плутония в Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса (Lawrence Livermore National Laboratory - LLNL), США [14].

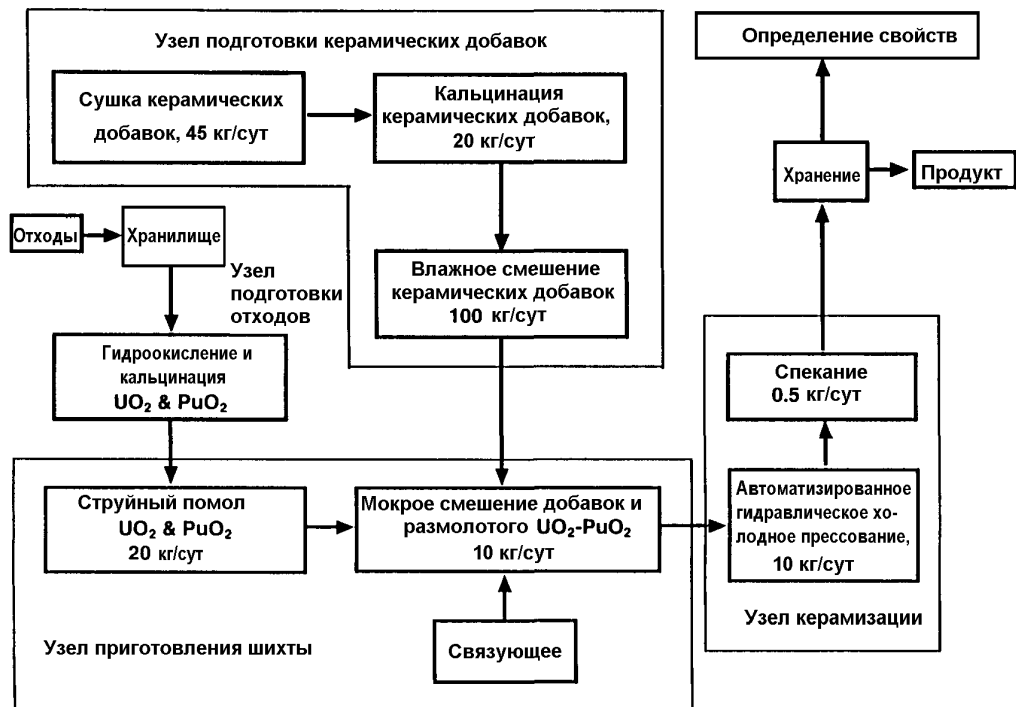


Рис. 3. Блок-схема процесса керамизации ВАО и оружейного плутония в Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса, США

Горячее прессование

Другим методом является технология горячего прессования, разработанная в Австралийской организации по ядерной науке и технологии (Australian Nuclear Science and Technology Organization – ANSTO). Он предусматривает одноосное горячее прессование (ГП) при давлении 14–21 МПа и температурах 1100–1300 °С предварительно подготовленной золь-гель методом шихты (precursor) в контейнерах-сильфонах (bellows), которые комплектуются в виде сборок-пеналов и направляются на долговременное хранение (рис. 4). В настоящее время в Лукас Хейтсе, Австралия, действует демонстрационная установка. Существуют также установки горячего изостатического прессования [4]. Методы спекания при атмосферном (ХПС) или повышенном (ГП) давлении пригодны для получения практически любых матриц, включая инконгруэнтно плавящиеся фазы.

Индукционное плавление в холодном тигле

В отличие от спекания, плавлением можно получить только конгруэнтно плавящиеся фазы (цирконолит, пирохлор, муратаит, фианит, гранат, перовскит и, возможно, брито-

лит). Температура плавления цирконолита идеального состава $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ – 1525 °С [34]. Температура плавления муратаита зависит от его состава и находится в пределах 1400–1500 °С. Наиболее высокие температуры необходимы для синтеза фианита (более 2500 °С). Такие температуры не могут быть достигнуты в металлических плавителях с нагревом стенок и керамических плавителей джоулева нагрева.

Наиболее подходящей для получения высокотемпературных расплавов является технология индукционного плавления в холодном тигле (ИПХТ). В бывшем СССР он изначально был разработан в 1960-х гг. в Физическом институте АН СССР (ФИАН) им. Лебедева (Москва) и Ленинградском электротехническом институте (ЛЭТИ) для получения высокочистых высокотемпературных стекол и выращивания монокристаллов, в частности РЗЭ-стабилизированного кубического диоксида циркония (фианита) [35]. В дальнейшем при кооперации ЛЭТИ (ныне – Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет – СПбГЭТУ) и Всесоюзного научно-исследовательского института неорганических материалов (ВНИИНМ) им. Бочвара и МосНПО «Радон» были разработаны холодные тигли для переработки РАО. Во второй

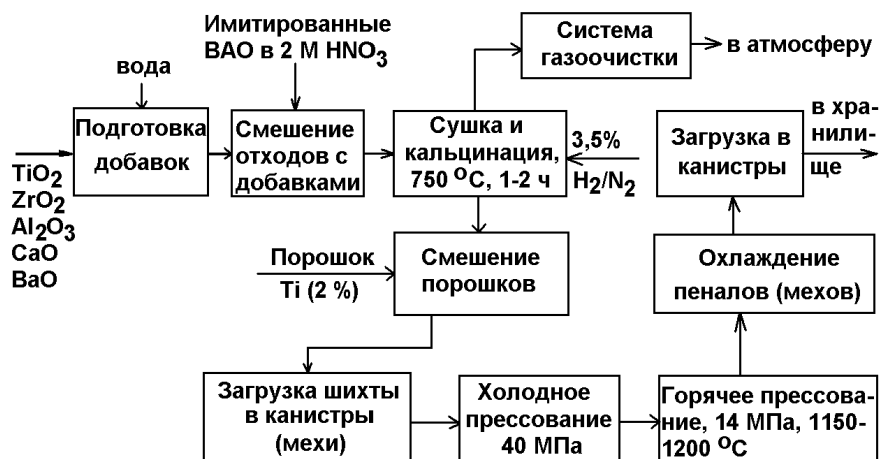


Рис. 4. Блок-схема процесса получения керамики Synroc в ANSTO (Австралия)

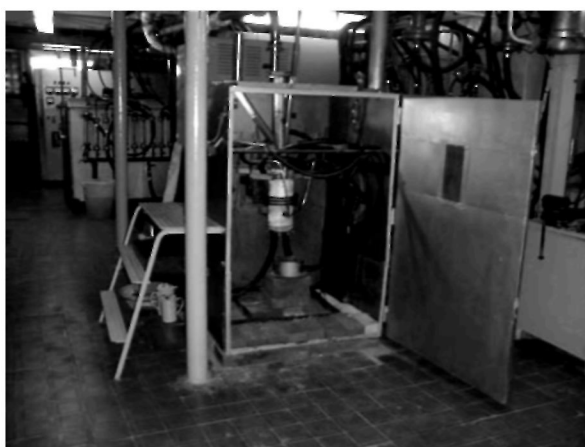


Рис. 5. Экспериментальная установка с холодным тиглем МосНПО «Радон» для получения высокотемпературных расплавов

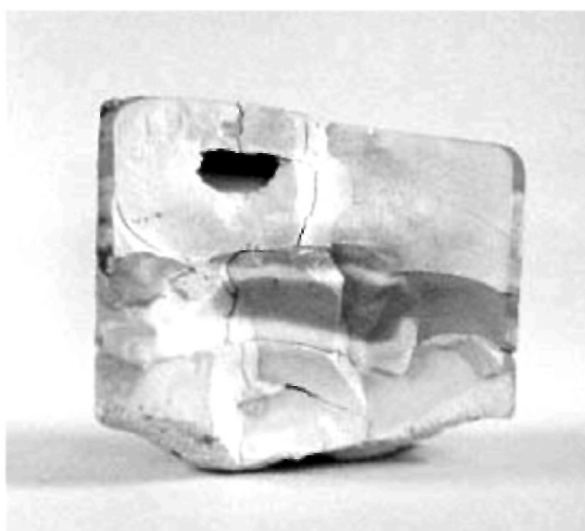


Рис. 6. Фрагмент блока цирконолитовой керамики, полученной в холодном тигле.
Размер блока: диаметр 100 мм,
высота 100 мм

половине 1980-х гг. в МосНПО «Радон» был создан опытный стенд (рис. 5), на котором в 1991 г. методом ИПХТ была впервые получена керамика Synroc-C [36] и в течение 1990-х гг. синтезированы почти все модификации Synroc и материалы на основе цирконолита (рис. 6), пироклора, муратаита, перовскита и полифазные керамики, в частности цирконолит-перовскитовые, пироклор-перовскитовые, муратаит-перовскитовые, муратаит-пироклоровые, пироклор-фианитовые и др. [26, 28, 29, 37, 38], а также стеклокристаллические материалы с апатит-бритолизовыми кристаллическими фазами для иммобилизации актиноидсодержащих зольных остатков [15]. В настоящее время в Институте геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН в «тяжелом боксе» ведется монтаж экспериментальной установки на базе ИПХТ для иммобилизации ВАО и актиноидных отходов [38]. Эксперименты по получению минералоподобных материалов проводятся и на экспериментальных стендах ВНИИНМ и ПО «Маяк» [40].

Поведение плутония зависит от окислительно-восстановительных условий плавления. Даже при наличии слабовосстановительной атмосферы в цирконолитовых, пироклоровых и муратаитовых керамиках с плутонием появляется дополнительная фаза типа перовскита $(Ca^{2+}, REE^{3+}, Pu^{3+})(Ti^4 Ti^{3+} Al^{3+})O_3$, образование которой связывается с переходом части плутония в трехвалентную форму [29].

Другие плавильные методы

Из других плавильных методов, потенциально пригодных для иммобилизации актиноидных отходов, как правило, низкой активности, следует отметить плазменное плавление [40], самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [41] и плавление в СВЧ-печах [42]. Работы в этих направлениях ведутся в различных странах, в том числе в России. Показано, что этими способами можно получать материалы удовлетворительного качества, но до стадии технологического внедрения еще далеко. Исключением

Таблица 2

Сравнение методов получения керамик для иммобилизации ВАО и актиноидов

| Метод | Достоинства | Недостатки |
|--|--|---|
| Холодное прессование и спекание | Простота технологии, высокое качество продукта (плотность до 95% от теоретической). Умеренные температуры процесса (до 1300 °С) | Необходимость тщательной подготовки шихты, пыление при измельчении и перегрузке, низкая производительность |
| Горячее прессование | Высокое качество продукта (плотность до 98% от теоретической, гомогенность по объему) | Необходимость тщательной подготовки шихты (золь-гель технология), применения высокого давления и сложность и дороговизна технологии и оборудования |
| Индукционное плавление в холодном тигле | Простота технологии, не требуется тщательной подготовки шихты (возможность сухой и влажной загрузки), высокая производительность | Высокие температуры (1500–2000 °С), унос компонентов, нестабильная работа холодного тигля, меньшая плотность продукта (80–90% от теоретической), неоднородность блока по объему |
| Термитные методы (СВС, порошковые топлива) | Простота технологии, высокая производительность | Низкое качество продукта, унос компонентов при высоких температурах |

является разновидность СВС-процесса с использованием порошкообразных экзотермических топлив, разрабатываемого в МосНПО «Радон», который может найти применение для переработки низкоактивных актиноидных отходов, например загрязненных грунтов [43].

Общим преимуществом плавильных технологий, особенно ИПХТ, над керамической (спеканием) является отсутствие необходимости тщательной подготовки шихты, так как эффективное перемешивание расплава в холодном тигле способствует завершению реакций между компонентами шихты, гомогенизации расплава и конечного продукта. Технологические преимущества ИПХТ над другими плавильными технологиями - более высокая производительность, большой ресурс работы плавителя, возможность достижения более высоких температур и меньшие габариты оборудования (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее перспективными для иммобилизации актиноидных отходов являются матрицы на основе фаз цирконолита, пирохлора, мураита и фианита, которые обладают высокой изоморфной емкостью в отношении актиноидов и редких земель, в частности гадолиния, являющегося нейтронным ядом, и могут быть получены с использованием плавильных технологий, в частности индукционным плавлением в холодном тигле с высокой эффективностью в виде продукта высокого качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 183 с.

2. Полуэктова Г.Б., Смирнов Ю.В., Соколова И.Д. Обработка и удаление радиоактивных отходов предприятий атомной промышленности зарубежных стран. — М.: ЦНИИАтоминформ, 1990, т. 1. — 301 с.
3. Дмитриев С.А., Стефановский С.В. Обращение с радиоактивными отходами. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. — 125 с.
4. Ringwood A.E., Kesson S.E., Reeve K.D., et. al., *Radioactive Waste Forms for the Future*. W. Lutze and R.C. Ewing (eds). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1988. — P. 233–334.
5. Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Дрожко Е.Г. и др. Стратегия обращения с радиоактивными отходами на ПО «Маяк» // *Вопросы радиационной безопасности*. — 1996. — №2. — С. 3–10.
6. Ewing R.C., Weber W.J., Lutze W. *Disposal of Weapon Plutonium*. E.R. Merz and C.E. Walter (eds). Kluwer Academic Publishers. — 1996. P. 65–83.
7. Desvaux J.-L. ICEM '97. Proc. Int. Conf. Singapore. ASME. 1997. P. 813–814.
8. Meaker T.F., Peeler D.K., Marra J.C., et. al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 465 (1997) 1281–1286.
9. Матюнин Ю.И. Исследования иммобилизации плутония в стеклоподобные композиции. // *Вопросы радиационной безопасности*. — 1999. — №4. — С.42–52.
10. Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В. и др. // *Геол. рудн. мест.* — 1996. — 38. — С.387–395.
11. Giere R., Williams C.T., Lumpkin G.R. // *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* — 1998, 78, p.433–459.
12. Vance E.R., Begg B.D., Day R.A. et. al. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 1995, 353, p. 767–774.
13. Wang S.X., Begg B.D., Wang L.M. et. al. // *J. Mat. Res.* — 1999, 14, p. 4470–4473.
14. Ebbinghaus B.B., VanKonynenburg R.A., Ryerson F.J. et. al. // *Waste Management '98*, Tucson, AZ, 1998. Rep. 65–04. CD-ROM.
15. Lashtchenova T.N., Lifanov F.A., Stefanovsky S.V. // *Waste Management '97. Proc. Int. Symp.* 1998. Rep. 13–17. CD-ROM.
16. Meldrum A., Wang L.M. Ewing., R.C. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* — 1996, 116, p. 220–224.
17. Oversby V., Ringwood A.E. // *Rad. Waste Manag.* . — 1981, 1, p. 289–302.
18. Vance E.R., Carter M.L., Begg B.D., et. al. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 2000, 608, p. 431–436.
19. *Nuclear Waste Materials Handbook (Test Methods)*. DOE Technical Information Center. Washington, DC, Report DOE/TIC-11400. 1981.
20. Чернявская Н.Е., Очкин А.В., Чижевская С.В., Стефановский С.В. Перовскит как матрица для инкорпорирования долгоживущих радионуклидов // *Вопросы радиационной безопасности*. — 1998. — №1. — С.55–57.
21. Sinclair W., Ringwood A.E. // *Geochem. J.* — 1981, 15, p. 229–243.
22. Karioris F.G., Appaji Gowda K., Cartz L. et. al. // *Mater.* — 1982, 108–109, p.748–750.
23. Mitamura H., Matsumoto S., Tusboi T., et. al. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 1995, 353, p. 1405–1412.
24. Gong W.L., Lutze W., Ewing R.C. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 1999, 556, p.63–70.
25. Morgan P.E.D., Harker A.B., Flintoff J.F. et. al. // *Adv. in Ceram.* — 1984, 8, p. 325–333.
26. Sobolev I.A., Stefanovsky S.V., Ioudintsev S.V. et. al. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 1997, 465, p. 363–370.
27. Adams J.W., Botinelly T., Sharp W.N. . et. al. // *Amer. Miner.* — 1974, 59, p.172–176.
28. Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V., Nikonov B.S. et. al. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 1999, 556, p. 121–128.
29. Sobolev I.A., Stefanovsky S.V., Myasoedov B.F. et. al., *Plutonium Futures – The Science*, Pillay K.K.S. and Kim K.C. (eds), Santa Fe, NM. 2000. P. 122–124.
30. Миловский А.В., Кононов О.В. // *Минералогия*. — М.: Изд-во МГУ, 1982, 311 с.
31. Burakov B.E., Anderson B.E., Knecht D.A. et. al. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 1999, 556, p. 55–62.
32. Yudintsev S.V., Lapina M.I., Sivtsov A.V.

- et. al. // Waste Management '01. Proc. Int. Symp. Tucson, AZ, 2000. Rep. 31B-13. CD-ROM.
33. Marra S.L., O'Driscoll R.J., Fellingner T.L. // Waste Management '99. Proc. Int. Symp. Tucson, AZ.1999. CD-ROM.
34. Vance E.R., Cassidy D.J., Ball C.J., et. al. // J. Nucl. Mater. — 1992, 190, p. 295–297.
35. Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М. и др. // Усп. хим. — 1978, 67, С. 385–427.
36. Соболев И.А., Стефановский С.В., Лифанов Ф.А. // Радиохимия. — 1993. — №35. — С.99–103.
37. Knyazev O.A., Stefanovsky S.V., Ioudintsev S.V. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. — 1997, 465, p. 401–408.
38. Stefanovsky S.V., Yuditsev S.V., Nikonov B.S. et. al. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. — 2000, 608, p. 407–412.
39. Stefanovsky S.V., Vlasov V.I., Ptashkin A.G. et. al., GLOBAL '2001. Proc. Int. Conf. Paris, 2000. CD-ROM.
40. Dmitriyev S.A., Stefanovsky S.V., Knyazev I.A. et. al. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. — 1994, 353, p. 1323–1132.
41. Глаговский Э.М., Куприн А.В., Пелевин Л.П. и др. // Атомная энергия. — 1999. — Т. 87. — С. 57–61.
42. Chrubasik A., Borisov G.B., Nazarov A.V. et. al. ICEM '97. Proc. Int. Conf. Singapore, 1997. P. 465.
43. Соболев И.А., Дмитриев С.А., Ожован М.И. // Физ. хим. обраб. матер. — 2000. — №5. — С. 61–68.