

УДК 621.039.73
© 2001

МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДОВ

А.А. Минаев, Д.Г. Кузнецов, И.Б. Попов
Россия, г. Москва, ИФХ РАН

С.И. Ровный, В.И. Гужавин, В.П. Уфимцев
Россия, г. Озерск, ПО «Маяк»

Приведены результаты разработки способов иммобилизации плутонийсодержащих отходов. Разработанные матрицы на основе базальтов и хромито-ниобатов урана и тория позволяют фиксировать до 20% вес. плутония. При этом скорость выщелачивания полученных материалов составляет 10^{-7} – 10^{-8} г/(см²·сут).

Показано, что при введении в матрицы на основе базальтов борного ангидрида образуются стекла, которые при наличии большого количества плутония медленно кристаллизуются. Установлено, что кристаллизация стекла мало влияет на скорость выщелачивания.

Проведены исследования по омоноличиванию альфа-активных отходов с использованием индукционного плавителя с «холодным» тигелем (ИПХТ). Отходы включались в натрий- или ферро-силикатную матрицы, причем в первую фиксировалось 28–30% масс. ТРО, во вторую – 65–67% масс. Показано, что скорость выщелачивания полученных матриц составляла $(2-5) \cdot 10^{-9}$ г/см²·сут.

Специалисты ИФХ РАН совместно с ПО «Маяк» длительное время ведут разработку методов иммобилизации радиоактивных отходов высокого уровня активности в форме фосфатных и боросиликатных стекол. Технология иммобилизации радиоактивных отходов в форме фосфатных стекол внедрена на ПО «Маяк», где цех отверждения работает уже много лет [1]. Однако фосфатные стекла имеют существенный недостаток: очень узкую область качественных стекол. Кроме того, они подвержены кристаллизации при наличии в них ощутимых количеств железа и хрома. Поэтому в настоящее время проводится цикл исследований с применением базальтоподобных и хромито-ниобатных матриц.

Для проведения исследований в качестве матриц были взяты базальты различных месторождений и несколько сортов каменного литья на их основе. Каменное литье было получено плавлением базальта с добавлением хромита при 1350 °С. Состав указанных материалов приведен в табл. 1.

В проводимых опытах в качестве отходов-реперов были использованы жидкие и твердые отходы, образующиеся в результате текущей деятельности ПО «Маяк», а также оксиды урана, тория, плутония, цезия, стронция. Стекла или плавы получались сплавлением порошков отходов в матрицы при температуре 1250 °С в течение 1–3 ч, после чего охлаждались вместе с печью. Составы и свойства полученных стекол приведены в табл. 2.

Таблица 1

Состав материалов, взятых в качестве матрицы

Компонент	Номера проб (образцов)							
	Базальт, обр. №3		КЛ ^{*)} , обр. №10		Геллефлинта, 12		Порфирит пироксен, 13	
	Содержание, % масс.	Станд. отклонение, % отн.	Содержание, % масс.	Станд. отклонение, % отн.	Содержание, % масс.	Станд. отклонение, % отн.	Содержание, % масс.	Станд. отклонение, % отн.
SiO ₂	48,50	0,9	50,50	0,9	50,60	0,9	47,60	0,9
CaO	6,73	3,9	9,41	3,3	15,50	2,5	11,10	3,0
MgO	5,74	4,4	7,81	3,8	12,80	3,0	7,71	3,8
TiO ₂	0,81	7,2	1,78	5,6	0,15	12	1,78	5,6
Al ₂ O ₃	16,20	3,4	13,30	3,8	11,80	4,1	12,90	3,9
Fe ₂ O ₃	13,00	2,4	13,00	2,4	2,10	9,5	14,20	2,2
MnO ₂	0,22	11	0,17	12	0,004	22	0,24	10
Na ₂ O	3,90	6,1	2,25	7,4	3,60	6,2	1,95	7,7
K ₂ O	0,22	17	0,91	10	0,35	14	0,60	12
Cr ₂ O ₃	0,01	14	0,67	6,0	2,36	3,5	0,04	11

*) КЛ – каменное литье.

Из приведенных данных видно, что в матрицу из каменного литья с добавкой борного ангидрида 10–15% вес. можно включать до 20% вес. оксидов различных элементов. При этом скорость выщелачивания различных материалов составляет $\sim 10^{-8}$ г/(см²·сут). Кроме того, на рис. 1 приведена зависимость скорости выщелачивания матрицы с плутонием от времени, определенная: А – по электропроводности раствора; В – радиометрически [2].

Очевидно, что все исследованные стекла имеют очень низкую скорость выщелачивания, значительно ниже, чем у фосфатных стекол и могут быть использованы для иммобилизации радиоактивных отходов. При этом следует отметить, что стекла и плавы при температуре 1250 °С получают очень вязкими и требуют для их слива специальной техники. Однако при добавлении оксида бора до 20% вес. расплав становится технологически приемлемым и хорошо сливается при 1250 °С. Скорость выщелачивания получаемых материалов при этом не увеличивается.

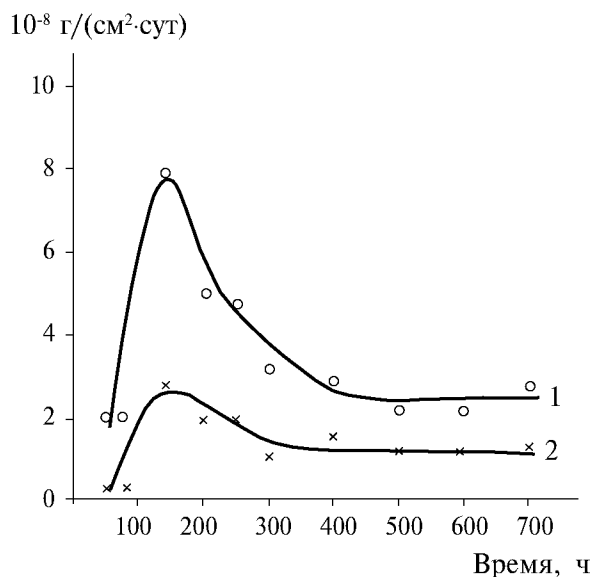


Рис 1. Скорость выщелачивания боробазальтовых матриц А и В (1), и приведенная скорость выщелачивания плутония (2) в зависимости от времени (мощность дозы 0,5 МГй/сут)

Таблица 2

Состав и скорость выщелачивания шлагов в дистиллированной воде

№ по порядку	Компонент (оксид)	Состав, % масс.			Скорость выщел., 10^7 г/см ² ·сут	Состав, % масс.		Скорость выщел., 10^7 г/см ² ·сут
		КЛ ^{*)}	B ₂ O ₃	Оксид		КЛ ^{*)}	Оксид	
1	U ₃ O ₈	75	8	17	0,5	81	19	2,5
2		71	7	22	2,0	77	23	2,0
3		72	11	17	1,0			
4		69	10	21	2,0			
5	ThO ₂	75	8	17	0,5	81	19	0,5
6		71	7	22	0,5	77	23	0,5
7		72	11	17	0,5			
8		69	10	21	0,5			
9	SrO	77	8	15	2,5			
10		74	11	15	1,5			
11	Cs ₂ O	77	8	15	0,5			
12		71	7	22	0,5			
13	CeO ₂	77	8	15	2,0	91	9	0,5
14		78	10	12	2,0	87	13	1,0
15		76	9	15	2,0	83	17	0,5
16	Nd ₂ O ₃	82	10	8	2,0	91	9	1,5
17		78	10	12	2,0	87	13	1,5
18		76	9	15	2,0	83	17	2,0
19		74	7	19	0,2	80	20	0,5
20	PuO ₂	71	11	18	0,2			
21		—	90	10		3,0	100	

^{*)} КЛ — каменное литье.

Существенной ядерно-физической особенностью плутоний-боратных систем является значительный поток быстрых нейтронов, генерируемый по реакции альфа-нейтрон (α , n) на ядрах бора. Данное обстоятельство представляется достаточно важным, поскольку затрагивает не только радиационную безопасность технологии обращения с отходами, но и ядерную безопасность хранилищ радиоактивных материалов, содержащих в себе делящиеся компоненты.

Нами предпринята попытка получить основные данные для возможного последующе-

го анализа. Некоторые результаты приведены в табл. 3.

Из полученных данных следует, что применение борного ангидрида в качестве добавки создает поток нейтронов примерно на порядок более высокий по сравнению с материалами на основе каменного литья, не содержащими бора. Поток нейтронов, определяемый для безборатных систем, соответствует ожидаемому по реакции альфа-нейтрон на основных компонентах базальтов, каменного литья, т.е. присущ любой алюмосиликатной системе и не может быть существенно снижен

Таблица 3

Поток нейтронов по отношению к PuO_2

Описание образца	Относительный поток нейтронов	Выход нейтронов/ Ку расчетный	Выход нейтронов/ кг-с расчетный
Оксид плутония	1,0	10^3	10^5
КЛ ^{*)} + 20% PuO_2 + 10–15% B_2O_3	70 ± 20	10^5	10^7
КЛ ^{*)} + 20% PuO_2	8 ± 4	10^4	10^6

^{*)} КЛ – каменное литье.

Таблица 4

Состав альфа-активных отходов.
Содержание плутония 10^9 – 10^{10} Бк/кг

Оксид	Содержание оксида, % масс.
SiO_2	31,3
Fe_2O_3	24,8
CaO	9,4
MgO	15,3
Al_2O_3	6,4
MnO_2	1,6
Cr_2O_3	2,7
Na_2O	0,2
NiO	1,6
PbO_2	0,5
BaO	5,6
TiO_2	0,5

Таблица 5

Состав плавок, % масс.

Оксид	Содержание в матрице	
	Fe-Si	Na-Si
MgO	18,5	9,2
Fe_2O_3	28,0	6,6
Al_2O_3	8,0	8,1
BaO	3,8	3,8
CaO	11,9	7,2
Cr_2O_3	3,5	2,3
MnO_2	1,7	1,6
NiO	1,7	1,6
PbO_2	0,7	1,1
TiO_2	0,7	1,1
SiO_2	18,2	21,6
Na_2O	0,3	35,9

путем изменения соотношения компонентов. Дальнейшее снижение нейтронного потока возможно при замене матрицы на хромитную, ниобатную или другие, исследования которых проводятся.

На ПО «Маяк» был проведен ряд исследований по иммобилизации радиоактивных отходов, содержащих плутоний [3]. Состав отходов после смешения твердых неорганических отходов (ТРО), твердой фазы от упаривания жидких радиоактивных отходов и золы от

сжигания ТРО органического происхождения приведен в табл. 4.

При остекловывании и омоноличивании сырья на установке ИПХТ масса ТРО, включенная в Na-Si матрицу составляет 28–30% вес., а в Fe-Si матрицу 65–67% вес.

Состав отвержденных ТРО приведен в табл. 5. Содержание Pu в Na-Si матрице составляло $(5-30) \cdot 10^8$ Бк/кг, а в Fe-Si-матрице – $(7-80) \cdot 10^8$ Бк/кг. Скорость выщелачивания Pu из Na-Si матрицы при выдержке образцов

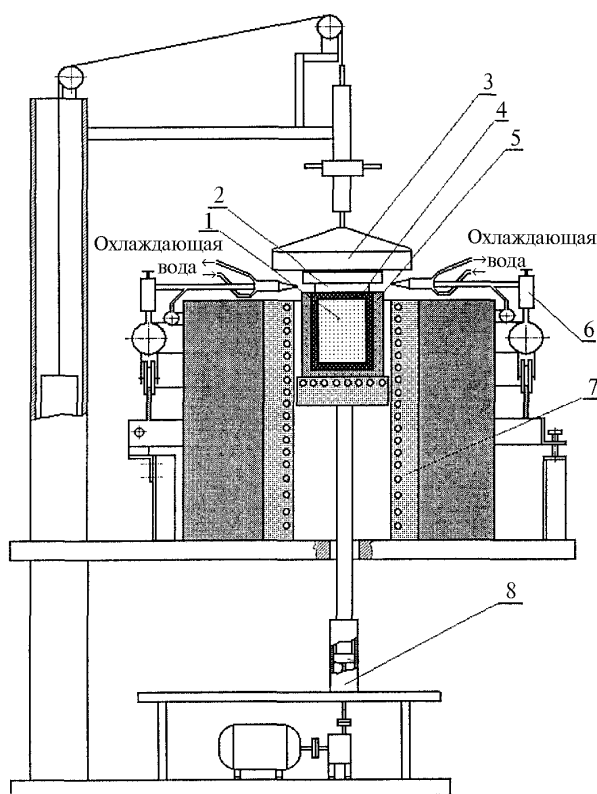


Рис. 2. Схема установки для герметизации контейнеров:

- 1 – стеклоблок;
- 2 – базальтовая крышка для контейнера;
- 3 – крышка;
- 4 – футеровка из базальтовой ваты;
- 5 – базальтовый контейнер;
- 6 – блок горелок;
- 7 – электрическая печь;
- 8 – подъемник

более 60 сут составила $2 \cdot 10^{-9}$ г/см²·сут, а из Fe-Si матрицы – $(2-5) \cdot 10^{-9}$ г/см²·сут.

Для упаковки остеклованных радиоактивных отходов было предложено использовать контейнеры, изготовленные из каменного литья. С целью сглаживания неизбежного воз-

никновения пустот или напряжений вследствие несовпадения форм стеклоблока и контейнера или коэффициентов термического расширения предлагается между внутренними стенками контейнера и стеклоблоком использовать прокладки (футеровку) из минеральной ваты. Постоянная рабочая температура использования ваты достигает 1000 °С.

Для проведения экспериментальных работ была спроектирована установка со специальной печью для сварки базальтовых контейнеров с крышками с упакованными в них имитаторами радиоактивных отходов, позволяющая регулировать скорость нагрева и охлаждения сплавляемых деталей (рис. 2).

Были проведены испытания установки для герметизации контейнеров. Установка работает следующим образом. Производится медленное нагревание контейнера 5 с крышкой 2 в печи 3 до температуры 900–1000 °С. После нагревания контейнер 5 с помощью подъемника 8 поднимается так, чтобы место стыка контейнера 5 с крышкой 2 было напротив сопел блока горелок 6. При этом контейнер 5 поднимается так, чтобы крышка 3 соприкасалась с крышкой 2. Место стыка контейнера 5 и крышки 2 разогревается блоком горелок 6, который приводится в возвратно-вращательное движение. После нагрева места стыка до температуры плавления базальта происходит сварка крышки с контейнером. Затем контейнер 5 опускается в печь 7, а крышка 3 закрывает печь 7 сверху. После этого осуществляется медленное охлаждение, посредством постепенного снижения мощности нагрева печи 7.

Таким образом в ходе проведения совместных работ сотрудниками ИФХ РАН и ПО «Маяк» разработаны матрицы на основе базальтов, хромито-ниобатов, натрия и ферросиликатов для фиксирования твердых радиоактивных отходов (ТРО), содержащих оксиды урана, плутония, тория, стронция, цезия, церия и других стабильных элементов. Скорость выщелачивания радионуклидов из полученных матриц равна $10^{-7}-10^{-9}$ г/см²·сут, что позволяет подвергать их хранению в течение длительного времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Дрожко Е.Г. и др. Стратегия обращения с радиоактивными отходами на производственном объединении «Маяк» // Вопросы радиоактивной безопасности. — 1996. — №2. — С. 3–10.
2. Соболев И.А., Лифанов Ф.А., Кобелев А.П. Остекловывание ЖРО среднего уровня активности с использованием ИПХТ. Тез. докл. на международной конф. — Челябинск. — 1997.
2. Ровный С.И., Гужавин В.И., Карлов В.А. и др. Исследования по разработке технологии отверждения альфа-активных ТРО с использованием ИПХТ: Отчет / ПО «Маяк». — Озерск. — 1997.