

К ВОПРОСУ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В КЕРМЕТНУЮ МАТРИЦУ НА ОСНОВЕ Y-Al ГРАНАТА В РЕЖИМЕ СВС

Э.Е. Коновалов, А.И. Ластов, Н.А. Нерозин

ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ» им. А.И. Лейпунского.

249033, Обнинск, Калужская обл., пл. Бондаренко, 1

Р

Для окончательной изоляции от окружающей среды радионуклидов высокоактивных отходов (ВАО) разработан метод их иммобилизации в долговечную матрицу на основе Y-Al граната, обладающего высокой химической устойчивостью к природным средам. В работе использованы модельные системы, содержащие в качестве имитаторов радионуклидов ВАО Ce, Nd, Sm, Zr, Mo, ^{238}U и ^{241}Am . Синтез матричного материала с фиксацией в структуру Y-Al граната элементов, имитирующих радионуклиды ВАО, проводится в режиме энергосберегающей технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Результаты рентгенофазового анализа синтезированных материалов показали, что элементы-имитаторы, а также уран и америций прочно входят в структуру Y-Al граната, который является основным новообразованием матрицы, пригодной для экологически безопасного захоронения. Полученные синтетические минералоподобные матрицы отличаются высокой водоустойчивостью, которая подтверждается очень низкой скоростью выщелачивания америция в воду, равной 10^{-9} – 10^{-10} г/см²·сут. Высокая прочность фиксации америция в структуру Y-Al граната дополняется малой величиной уноса при высоких температурах, что связано с небольшой продолжительностью процесса. Предлагаемый метод иммобилизации ВАО, характеризующийся новизной, достойными технико-экономическими и экологическими показателями, может стать основой технологического процесса завершающего передела переработки отработавшего ядерного топлива.

Ключевые слова: высокоактивные отходы, актиноиды, иммобилизация, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, матричные материалы.

Новая технологическая платформа ядерной энергетики, основанная на замкнутом ядерном топливном цикле (ЗЯТЦ), связана с созданием новых технологий регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Прогрессирующее накопление продуктов переработки ОЯТ – высокоактивных отходов (ВАО), представляющих серьезную опасность для жизнедеятельности людей и окружающей среды, сдерживает развитие атомной энергетики. Образование ВАО требует решения проблемы их кондиционирования с полной изоляцией от биосферы. Одним из таких путей может стать иммобилизация ВАО в матричные материалы – аналоги природных минералов, обладающие высокой долговечностью и химической устойчивостью к естественным водным средам. Успешное применение этих матричных материалов определяется

© Э.Е. Коновалов, А.И. Ластов, Н.А. Нерозин, 2015

относительной простотой химико-технологических переделов их синтеза, что может иметь решающее значение при выборе промышленной технологии.

В настоящее время в рамках ЗЯТЦ еще не принято окончательного решения о приоритетной технологии переработки ОЯТ и о выборе матричного материала для изоляции ВАО.

Наиболее популярными из устойчивых матричных материалов считаются оксидные минералоподобные керамические новообразования, получаемые в твердофазных высокотемпературных химических процессах. Эти процессы являются завершающим переделом обращения с ВАО.

Применительно к водным способам переработки, по-видимому, наиболее перспективно извлечение из жидких ВАО отдельных групп радионуклидов с фиксацией их на сорбентах и высокотемпературной инкорпорацией в кристаллическую структуру синтезируемых минералоподобных образований. На конечной стадии кондиционирования ВАО могут использоваться метод холодного прессования с последующим высокотемпературным спеканием (ХПС), способ индукционного плавления в холодном тигле (ИПХТ) или самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

К устойчивым матричным материалам, пригодным для кондиционирования ВАО, относятся аналоги долговечных природных минералов на основе сложных оксидов титана, циркония, алюминия и редкоземельных элементов (РЗЭ). Среди последних основными считаются легкие лантаноиды (Ln), обладающие большим выходом при делении ядерного топлива. Вместе с другими продуктами деления они могут использоваться для формирования консервирующей матрицы при иммобилизации актиноидов (An). В таблице 1 приведено содержание элементов в выдержанном отработавшем топливе [1], определяющих вместе с младшими актиноидами состав фракции An – РЗЭ при фракционировании ВАО.

Таблица 1

Примерное число атомов некоторых продуктов деления, образующихся при делении 1000 атомов урана в топливе, через 300 сут после прекращения цепной реакции [1]

Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Y	Zr	Mo	Сумма
Количество радиоактивных атомов	—	24	—	—	14	—	1	70	—	109
Общее количество атомов	68	149	59	186	14	23	48	320	248	1115

Синтезируемые аналоги долговечных минералов на основе титанатов, цирконатов и алюминатов являются наиболее распространенными матричными материалами для иммобилизации An, Ln и других элементов фракции An-Ln ВАО, образующими минералоподобные (керамические) матрицы. К ним, в первую очередь, относятся титанатные и цирконатные пирохлоры $(PЗЭ, An, Ca, \dots)_2 (Ti, Zr)_2O_7$ [2, 3], титанатные и алюминатные перовскиты $(Ca, PЗЭ, An, \dots) (Ti, Al)O_3$ [4, 5] и Y-Al гранаты $(Y, Ln, An, Ca, \dots)_3Al_5O_{12}$ [5], в которые изоморфно инкорпорированы актиноиды ВАО ($^{237}Np, ^{239}Pu, ^{241}Am, ^{242}Cm$), имеющие близкие легким Ln химические свойства и размеры ионов.

В работе продолжены начатые ранее [6] лабораторные исследования высокотемпературного синтеза матриц на основе Y-Al граната с инкорпорацией в его структуру Ce, Nd, Sm, Zr, Mo, U и ^{241}Am . Указанные элементы, рассматриваемые как модельные отходы, имитируют изоморфные им элементы ВАО фракции An-РЗЭ.

Для синтеза матрицы при высоких температурах с одновременной фиксацией в структуре ее новообразований всех элементов-имитаторов применен энергосберегающий

способ – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), отличающийся высокими технико-экономическими показателями [7]. Основное достоинство метода состоит в использовании внепечной технологии для реализации высокотемпературного твердофазного экзотермического процесса в режиме металлотермического СВС. В ходе этого процесса после инициирования, например, электроподжигом, протекают самопроизвольные химические превращения при кратковременном разогреве реакционной смеси до температур 2000 – 2500 °С в волне горения, распространяющейся в исходной порошкообразной или подпрессованной шихте.

Схема формирования СВС-шихты приведена на рис. 1.

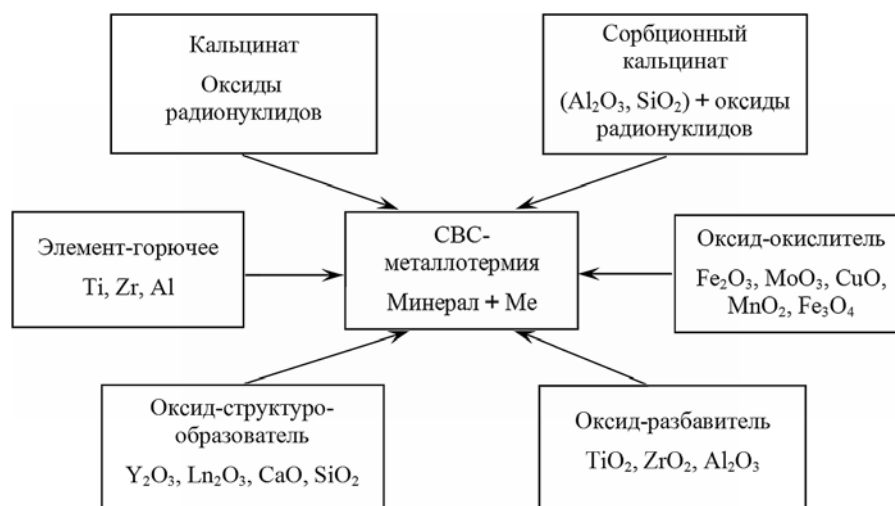
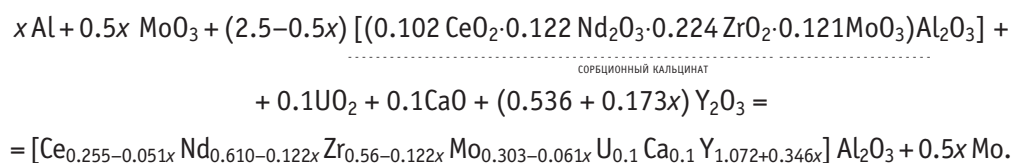


Рис. 1. Схема формирования СВС-шихты при иммобилизации фракции Ап-РЗЭ в минералоподобные матрицы

В состав шихты металлотермического СВС входят энергообразующие компоненты: горючее – металлические порошки элементов с большим сродством к кислороду (Al, Ti, Zr) и окислители – богатые кислородом оксиды, содержащие элементы металлов с относительно низким сродством к кислороду (Fe₂O₃, MoO₃, MnO₂, CuO и др.). В шихту также входят структурообразующие добавки, содержащие оксиды элементов, которые вместе с оксидами элементов горючего составляют основу формирования целевого СВС-продукта. К этим оксидам относятся, в основном, TiO₂, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, CaO, Ln₂O₃. Элементный состав СВС-шихты подбирается с учетом необходимости образования конкретного целевого продукта – минералоподобной матрицы (МПМ), пригодной для экологически безопасного захоронения.

Радионуклиды ВАО могут вноситься в СВС-шихту в форме кальцинатов ВАО или в форме сорбционных кальцинатов – сорбентов, содержащих извлеченные из жидких ВАО радионуклиды, на основе, например, Al₂O₃ и TiO₂, как это использовано в настоящей работе с применением элементов-имитаторов, урана и америция-241.

Рецептуру формирования СВС-шихты рассчитывают в соответствии с наиболее вероятным характером взаимодействия компонентов шихты по уравнению химической реакции образования иттрий-алюминиевого граната



Определяемое экспериментально значение «х» в уравнении соответствует созданию

оптимальных энергетических условий проведения СВС-процесса.

Кроме приведенного уравнения химической реакции (вариант I) в работе исследованы еще два близких процесса: вариант II, где вместо урана в шихту внесен Sm_2O_3 (имитатор An), и вариант III, где к шихте варианта I добавлен ^{241}Am .

Для синтезированных образцов содержание в шихте элементов-имитаторов радионуклидов ВАО составляло около 10 масс.%; содержание урана – около 3 масс.%; удельная активность ^{241}Am в образце МПМ – $8 \cdot 10^7$ Бк/г.

СВС-процесс варианта III проводили в защитном боксе типа КНЖ-2, расположенном в помещении горячей лаборатории для работ по первому классу радиационной опасности. Передняя панель бокса была дополнительно облицована свинцовым листом, а окна закрыты свинцовыми стеклами. Во внутреннем пространстве бокса размещено лабораторное оборудование, внешний вид которого приведен на рис. 2.

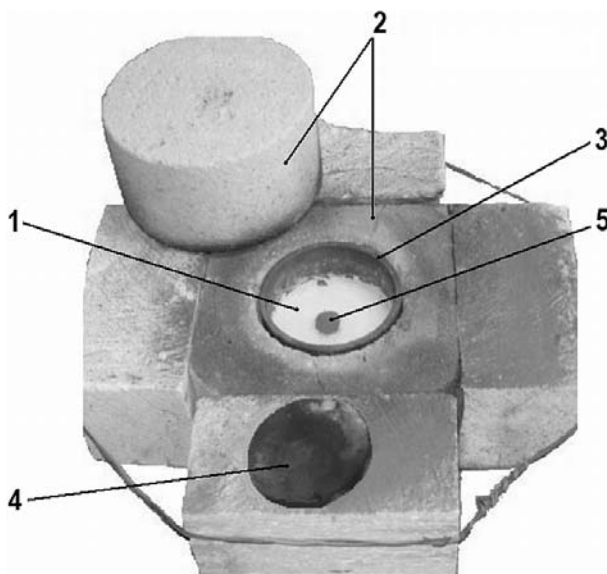


Рис. 2. Лабораторный участок для проведения СВС-процесса: 1 – СВС-шихта; 2 – шамот; 3 – тигель графитовый; 4 – крышка графитовая; 5 – иницирующая смесь порошков Al и Mg

В качестве реакционного сосуда использован графитовый тигель диаметром 60 мм с графитовой крышкой. СВС-шихту тщательно перемешивали, помещали в тигель, высушивали при температуре 120 – 130 °С и уплотняли вручную. На поверхность шихты помещали порцию смеси порошков Al и Mg, которую поджигали кусочком зажженной термитной ленты. Продолжительность СВС-процесса 1–2 мин.

Вслед за иницированием процесса графитовый тигель закрывали графитовой крышкой и крышкой из теплоизоляционного материала (шамот), после чего реакционный узел (см. рис. 2) плотно накрывали стеклянным колпаком. В ходе процесса из-под графитовой крышки наблюдалось выделение в объем стеклянного колпака газоаэрозольной фазы. Выхода аэрозоли в виде дыма из-под колпака в рабочий объем защитного бокса визуально не наблюдалось. Через несколько минут после окончания процесса атмосфера внутри колпака становилась совершенно прозрачной в результате осаждения аэрозоли на внутренней поверхности колпака.

При реализации процесса по варианту III, когда в СВС-шихту было введено 0,14 масс. % AmO_2 , измерялась степень уноса ^{241}Am из реагирующей шихты в газоаэрозольную фазу, которая составила 0,025 масс. %. Количество унесенного

америция определялось обмывкой внутренней поверхности колпака горячим раствором азотной кислоты.

Полученный СВС-продукт представлял собой закристаллизовавшийся материал, имеющий полости и раковины. Экспериментально определенная удельная поверхность этого материала составляла значение, равное $20 \text{ м}^2/\text{г}$.

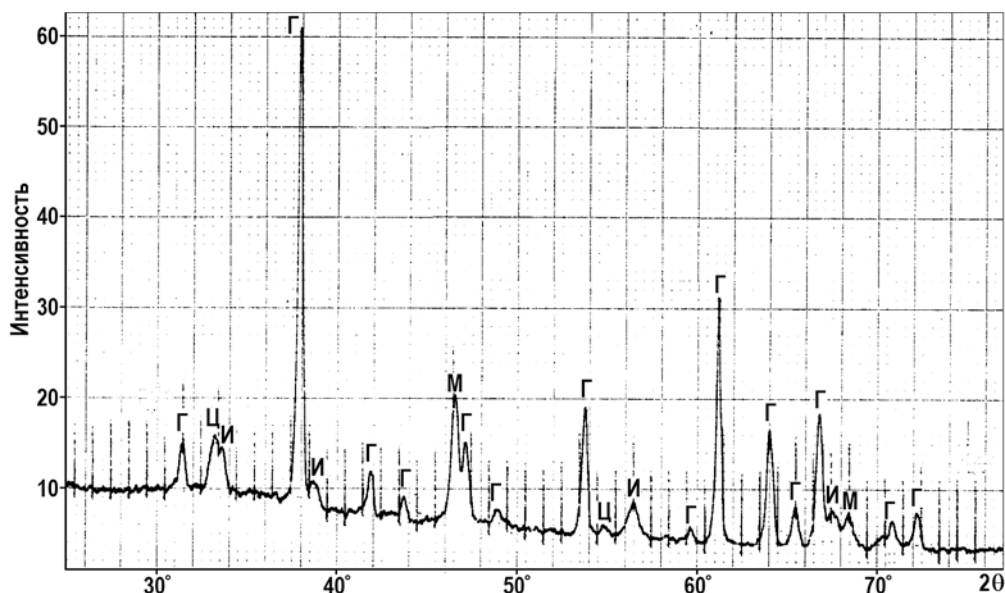


Рис. 3. Дифрактограмма пробы МПМ, взятой из центральной части образца СВС-продукта: Γ – иттрий-алюминиевый гранат $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$; И – Y_2O_3 ; М – металлический молибден; Ц – CeO_2

Результаты рентгенофазового анализа образца, синтезированного по варианту I в соответствии с приведенным уравнением химической реакции, представлены дифрактограммой на рис. 3, где видно, что основными фазами образца являются целевые иттрий-алюминиевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и элементарный молибден. Наличие на дифрактограмме незначительных количеств фаз, идентифицированных как CeO_2 и Y_2O_3 , может быть объяснено трудностью их идентификации при столь малом содержании.

Из дифрактограммы следует, что синтезируемый матричный материал практически не содержит самостоятельных фаз оксидов элементов – имитаторов, включая оксиды урана, циркония и РЗЭ, которые вошли в структуру Y-Al граната, изолируясь от окружающей среды.

Долговечность матричных материалов оценивается экспериментально по измерению скорости выщелачивания в воду биологически значимых радионуклидов в соответствии с ГОСТ [8]. В работе исследована водоустойчивость синтезированного по варианту III матричного материала, содержащего америций-241.

Согласно ГОСТ [8], скорость выщелачивания ^{241}Am вычисляли по формуле

$$R = A / (A_0 \cdot S \cdot t),$$

где R – скорость выщелачивания, $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сут}$; A – активность ^{241}Am , перешедшего в воду за данный интервал времени, Бк; A_0 – удельная активность ^{241}Am в СВС-продукте, Бк/г; S – площадь поверхности образца, контактирующая с раствором, см^2 ; t – продолжительность данного интервала времени выдержки, сут.

Результаты измерений скорости выщелачивания америция-241 в дистиллированную воду при $20 - 25^\circ\text{C}$ иллюстрируются графиком на рис. 4.

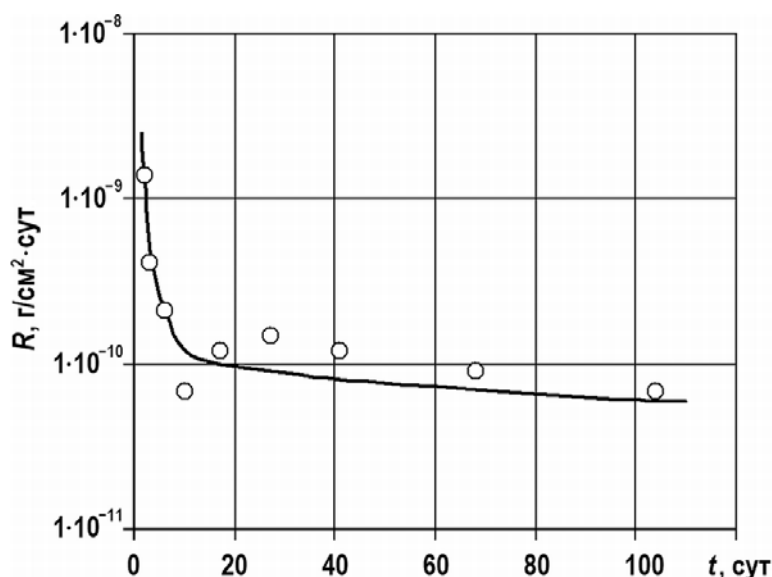


Рис. 4. Зависимость скорости выщелачивания ^{241}Am из образца СММ в воду от времени выдержки СВС-продукта в воде

ВЫВОДЫ

Полученные данные свидетельствуют о высокой химической устойчивости синтезированного матричного материала, которая подтверждается очень низкими скоростями выщелачивания актиноида на уровне $10^{-9} - 10^{-10}$ г/см²·сут из образца с относительно большой рабочей удельной поверхностью. Согласно существующим требованиям [9], скорость выщелачивания в воду другого актиноида – плутония не должна превышать $1 \cdot 10^{-7}$ г/см²·сут.

По многим определяющим параметрам разрабатываемый способ иммобилизации ВАО в режиме СВС выгодно отличается от альтернативных предложений, которые по причине сложности реализации технологии переработки высокоактивных материалов и высоких требований к качеству матриц до сих пор не нашли необходимого промышленного использования на фоне постоянного увеличения скапливающихся высокоактивных отходов.

Литература

1. Holloway N. Atom, 1990, June, 404, p. 15.
2. Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Че С. Изучение фазообразования в системах Са-Се-Ti-Zr(Hf) – O для оптимизации синтеза актинидных матриц на основе пирохлора // Физика и химия обработки материалов. 2008, №3. С. 70-80.
3. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Джанг Я.Н. О новых актиноидных матрицах со структурой пирохлора // Доклады Академии наук. 2001, т. 381, №3. С. 399-402.
4. Меркушкин А.О., Очкин А.В., Ровный С.И., Стефановский С.В. Перовскит $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_3$ как матрица для включения актинидной фракции ВАО // Радиохимия. 2009, т. 51, №2. С. 170-174.
5. Бураков Б.Е., Андерсон Е.Б., Загорянская М.В. и др. Синтез керамики на основе граната $(\text{Y, Gd, ...})_3(\text{Al, Ga})_5\text{O}_{12}$ и перовскита $(\text{Y, Gd, ...})(\text{Al, Ga, ...})\text{O}_3$ для иммобилизации актинидных отходов сложного химического состава // Вопросы радиационной безопасности. 2000, №1. С. 11-14.
6. Коновалов Э.Е., Мишевец Т.О., Юдинцев С.В. и др. СВС-иммобилизация высокоактивных отходов фракции Ас-Тс в металлокерамические матричные материалы // Известия вузов. Ядерная энергетика. - 2011. - №4. - С. 39-44.
7. Глаговский Э.М., Куприн А.В., Коновалов Э.Е. и др. Способ иммобилизации высокоак-

тивных отходов – фракции трансплутониевых и редкоземельных элементов (варианты). / Патент РФ № 2210824. Приоритет от 17.07.2001. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений РФ Москва, 20 августа 2003 г.

8. ГОСТ Р 25126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания.

9. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование РАО. Требования безопасности. НП-019-2000. Москва, 2000 г.

Поступила в редакцию 10.07.2013 г.

Авторы

Коновалов Эдуард Евгеньевич, ведущий научный сотрудник, канд. хим. наук
E-mail: eekonovalev@mail.ru

Ластов Александр Иванович, ведущий инженер-исследователь,
E-mail: chemlab@ippe.ru

Нерозин Николай Александрович, начальник научно-производственного комплекса,
канд. техн. наук
E-mail: nerozin@ippe.ru

УДК 621.039.736

ON HIGH LEVEL WASTE IMMOBILIZATION IN Y-AL GARNET-BASE CERMET MATRIX UNDER SHS CONDITIONS

Konovalev E.E., Lastov A.I., Nerozin N.A.

State Scientific Center of Russian Federation – Institute for Physics and Power Engineering, 1, Bondarenko sq., Obninsk, Kaluga reg., 249033 Russia

ABSTRACT

A method of high-level radioactive waste (HLRAW) radionuclides immobilization in a long-lasting Y-Al garnet matrix has been developed for their ultimate isolation from the environment. This matrix material is notable for endurance and high chemical resistance to natural media. Model systems containing Ce, Nd, Sm, Zr, Mo, ^{238}U , and ^{241}Am as simulators of HLRAW radionuclides were used in the work. An energy-saving technology of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) with good technical, economical and environmental performance was applied for synthesizing the matrix material with the radionuclides-simulators fixed in the garnet structure. The results of X-ray phase analysis proved the formation of Y-Al garnet with strong inclusion of the simulating elements in its structure.

The produced synthetic mineral-like matrices are notable for high water-resistance. This property is confirmed by a low rate of ^{241}Am leaching that is equal to 10^{-5} – 10^{-6} g/m²·day. A high strength of ^{241}Am fixation in the Y-Al garnet structure is supplemented with a low value of americium carry-over at high temperatures of the synthesis that is caused by a short duration of the SHS.

It is recommended to apply the proposed novel method of HLRAW immobilization for developing a technology of ultimate processing of spent nuclear fuels of NPPs.

Key words: high level waste, actinides, immobilization, self-extending high-temperature synthesis, matrix materials

REFERENCES

1. Holloway N. Atom, 1990, June, 404, p. 15.
2. Yudin S.V., Stefanovskij S.V., Che S.. Izuchenie fazoobrazovaniya v sistemah Ca-Ce-Ti-Zr(Hf) – O dlya optimizatsii sinteza aktinidnyh matric na osnove pirochlora [Study of phase

formation in Ca-Ce-Ti-Zr(Hf) – O systems for optimization of actinide matrices based on pyrochlore]. *Fizika i himiya obrabotki materialov*. 2008, no.3, pp. 70-80 (in Russian).

3. Lavyorov N.P., Yudincev S.V., Stefanovskiy S.V., Dzhang Ya.N. O novykh aktinoidnykh matritsah so strukturoy pirochlora [On new actinoid matrices with pyrochlore structure]. *Doklady Akademii nauk*. 2001, v. 381, no.3, pp. 399-402 (in Russian).

4. Merkushkin A.O., Ochkin A.V., Rovnyj S.I., Stefanovskiy S.V. Perovskit $M^I M^{II} O_3$ kak matritsa dlya vklyucheniya aktinidnoj fraktsii VAO [Perovskite $M^I M^{II} O_3$ as a matrix to include the actinide fraction of HAW]. *Radiohimiya*. 2009, v. 51, no. 2, pp. 170-174 (in Russian).

5. Burakov B.E., Anderson E.B., Zamoryanskaya M.V., Strykanova E.E., Yagovkina A.Ya. Sintez keramiki na osnove granata $(Y, Gd, \dots)_3 (Al, Ga)_5 O_{12}$ i perovskita $(Y, Gd, \dots) (Al, Ga, \dots) O_3$ dlya immobilizatsii aktinidnykh otkhodov slozhnogo khimicheskogo sostava [Ceramics synthesis based on garnet $(Y, Gd, \dots)_3 (Al, Ga)_5 O_{12}$ and perovskite $(Y, Gd, \dots) (Al, Ga, \dots) O_3$ to immobilize the actinide waste of complex chemical composition]. *Voprosy radiatsionnoj bezopasnosti*. 2000, no.1, pp. 11-14 (in Russian).

6. Konovalov E.E., Mishevec T.O., Yudincev S.V., Nikonov B.S., Boltov Yu.D., Shulepov S.S. SVS- immobilizatsiya vysokoaktivnykh otkhodov fraktsii An-Tc v metallokeramicheskie matrichnye materialy [SHS-immobilization of high active waste of An-Tc fraction in ceramic-metal matrix materials]. *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika*. 2011, no.4. pp. 39-44 (in Russian).

7. Glagovskij E.M., Kuprin A.V., E.E. Konovalov, Pelevin L.P., Myshkovskij M.P., Dzekun E.G., Glagolenko Yu.V., Skobcev A.S. Sposob immobilizatsii vysokoaktivnykh otkhodov – fraktsii transplutoniyevyh i redkozemel'nykh elementov (varianty) [Method of immobilization for high active waste – fraction of trans-plutonium and rare-earth elements (versions)]. Patent RF № 2210824. Prioritet ot 17.07.2001. Zaregistrovan v Gosudarstvennom reestre izobretenij RF. Moskva, 20 avgusta 2003 (in Russian).

8. GOST R 25126-2003. Otkhody radioaktivnye. Opredelenie himicheskoy ustojchivosti otverzhdyonnykh vysokoaktivnykh otkhodov metodom dlitel'nogo vyschelachivaniya [Radioactive waste. Determination of chemical stability of high active waste solidified by the method of long-term leaching] (in Russian).

9. Federal'nye normy i pravila v oblasti ispol'zovaniya atomnoj energii. Sbor, pererabotka, hpanenie i kondicionirovanie RAO. Trebovaniya bezopasnosti Federal standards and regulations in the field of atomic power engineering. Collection, processing, storage and conditioning of RAW. Safety regulations]. NP-019-2000. Moscow, 2000 (in Russian).

Authors

Konovalov Eduard Eugen'evich, Leading Scientific Researcher, Cand. Sci. (Chemistry)
E-mail: eekonovlov@mail.ru

Lastov Alexandr Ivanovich, Leading Engineer Researcher
E-mail: chemlab@ippe.ru

Nerozin Nikolaj Aleksandrovich, Deputy Director, Head of Research and Production Complex, Cand. Sci. (Engineering)
E-mail: nerozin@ippe.ru