

УДК 621.039.73

Фролова А.В., Данилов С.С., Куликова С.А., Тюпина Е.А.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАТРИЙАЛЮМОЖЕЛЕЗОФОСТАНОГО СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ПЕРРЕНАТ КАЛИЯ

Фролова Анна Владимировна, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Данилов Сергей Сергеевич, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии, e-mail: danilov070992@gmail.com;

Куликова Светлана Анатольевна, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии, ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия; 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19;

Тюпина Екатерина Александровна, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Синтезированы образцы натрийалюможелезофосфатного стекла, содержащие 1, 3 и 6 масс. % рения в форме перрената калия. Рений использовался в качестве имитатора радиоактивного технеция. Состав образцов подтвержден методом рентгенофлуоресцентного анализа. Изучение структуры полученных образцов проводили методом рентгеновской дифракции, гидролитическую устойчивость исследовали в соответствии с международным стандартом PCT при повышенной температуре.

Ключевые слова: алюмофосфатное стекло, технеций, рений, иммобилизация, структура, гидролитическая устойчивость.

STUDY OF STRUCTURE AND HYDROLITIC STABILITY SODIUMALUMINUMIRONPHOSPHATE GLASS CONTAINING POTASSIUM PERRHENATE

Frolova A.V., Danilov S.S.*, Kulikova S.A.*, Tyupina E.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

Samples of sodialuminumironphosphate glass containing 1, 3 and 6 wt% rhenium in the form of potassium perrhenate were synthesized. Rhenium was used as a simulator of radioactive technetium. The samples composition was confirmed by X-ray fluorescence analysis. Study of obtained samples was conducted by the method of X-ray diffraction, hydrolytic stability was studied in accordance with the international PCT test at elevated temperature.

Key words: aluminumphosphate glass, technetium, rhenium, immobilization, structure, hydrolytic stability.

Введение

Наиболее распространенным и используемым в промышленных масштабах методом иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) является остекловывание. В мире широкое применение нашли боросиликатные стекла (температура синтеза (1150-1250)°C), а в России на ФГУП ПО «Маяк» - алюмофосфатное стекло (температура синтеза (900-1000)°C). Для отверждения железосодержащих ВАО нами был разработан состав натрийалюможелезофосфатного (НАЖФ) стекла системы, мол. %: 40Na₂O-10Al₂O₃-10Fe₂O₃-40P₂O₅, обладающий высокой кристаллизационной и гидролитической устойчивостью [1,2]. В составе ВАО содержится большое количество продуктов деления, в том числе Тс-99 с большим периодом полураспада (T_{1/2} = 213000 лет), например, содержание Тс-99 в отработавшем ядерном топливе

ВВЭР-1000 1,38 мг на 1 г U спустя 8 лет выдержки [3]. Летучесть большинства соединений Тс осложняет его иммобилизацию в боросиликатное стекло, так температура кипения Тс₂O₇ составляет 311°C, а ТсO₂ сублимируется при 900-1000°C. Исследования показали, что более 90% Тс-99 при включении в боросиликатное стекло улетучивается [4]. Следовательно, актуальной задачей является изучение возможности иммобилизации Тс в НАЖФ стекло, имеющее более низкую температуру синтеза.

Экспериментальная часть

Синтез натрийалюможелезофосфатных стекол, содержащих 1, 3 и 6 масс. % Re, проводили путем добавления к шихте (NaPO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃) перрената калия KReO₄, температура плавления которого составляет 1000°C с последующим плавлением смеси при температуре 950°C в течение 60 мин в

высокотемпературной лабораторной электропечи SNOL 30/1300 (АВ «UMEGA», Литва). Полученный расплав выливали на поддон из нержавеющей стали для быстрого охлаждения на воздухе. Состав шихты приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав шихты

Реагент	Содержание, масс. %
NaPO ₃	75,72
Al ₂ O ₃	9,46
Fe ₂ O ₃	14,82

Степень включения рения в стекло определяли рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) образцов с использованием спектрометра Axios Advanced PW 4400/04 (PANalytical B.V., Нидерланды) с программным обеспечением Philips Super Quantitative & IQ Software 2001.

Фазовый состав синтезированных стекол определяли методом рентгеновской дифракции (РД) с использованием рентгеновского дифрактометра Ultima-IV (Rigaku, Япония). Расшифровку рентгенодифракционных данных проводили с использованием программного пакета Jade 6.5 (MDI, США) с подключенной порошковой базой данных PDF-2.

Гидролитическую устойчивость определяли в соответствии с международной методикой РСТ [5]

Таблица 2. Химический состав стекла по результатам РФА

Образец	Концентрация, масс. %						
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Re
1%Re	21,34	8,00	1,17	49,67	0,63	18,66	0,53
3%Re	20,04	8,20	2,13	48,08	1,01	18,32	2,23
6%Re	20,36	8,23	0,60	48,45	1,40	17,85	3,11

Дифрактограммы синтезированных образцов представлены на рис. 1 (за исключением дифрактограммы образца 1%Re вследствие ее полной идентичности образцу 3%Re). Установлено, что образцы 1%Re и 3%Re рентгеноаморфны и однородны, в то время как образец 6%Re состоит из двух фаз – матричной стеклофазы и фазы KReO₄, что подтверждается данными в работе [6].

Результаты по изучению гидролитической устойчивости образцов стекла по методу РСТ представлены в табл. 3. Определено, что скорость

при повышенной температуре (90°C) в течение 7 сут. Анализ растворов после выщелачивания проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС–ИСП) на плазменном спектрометре iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, Великобритания).

Скорость выщелачивания элементов рассчитывали по формуле:

$$LR_i = \frac{m_i}{M_{0,i} \cdot S},$$

где m_i – масса элемента, выщелоченная за 7 сут, г;
 $M_{0,i}$ – массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г;

S – площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, см².

Результаты и обсуждение

Результаты РФА приведены в табл. 2. Установлено, что степень включения рения в стекло составляет более 50%, причем наибольшее значение (более 70%) наблюдается в образце, содержащем 3 масс. % Re (3%Re). Обнаружена примесь SiO₂ (до 2,13 масс. %), что связано с его переходом в расплавы из кварцевых тиглей, используемых для синтеза стекла. Содержания матрицеобразующих компонентов (Na₂O, Al₂O₃, P₂O₅, Fe₂O₃) соответствуют расчетным данным.

выщелачивания рения из изученных образцов составляет 10⁻⁶ - 10⁻⁵ г/(см²·сут), что сравнимо со значением скорости выщелачивания технеция из высокотемпературного боросиликатного стекла, содержащего ~0,1% Тс (LR_{Тс} > 10⁻⁶ г/(см²·сут) [7,8]). Установлено, что скорость выщелачивания структурообразующих элементов (Na, Al, Fe, P) не изменяется в зависимости от количества добавленного рения и составляет около 10⁻⁶ г/(см²·сут) и соответствует скорости выщелачивания компонентов из базового состава стекла [1].

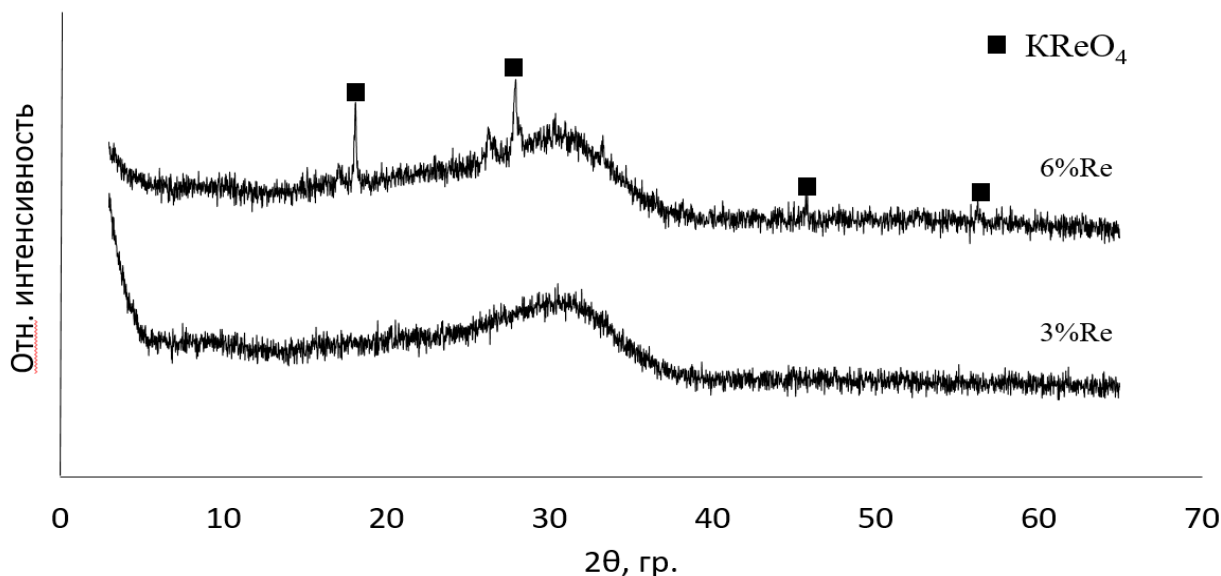


Рис.1. Дифрактограмма образцов НАЖФ стекол

Таблица 3. Гидролитическая устойчивость образцов НАЖФ стекла

Элемент	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)		
	1%Re	3%Re	6%Re
Al	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Fe	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
Na	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$
P	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Re	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, показано, что НАЖФ стекло обладает высокой гидролитической устойчивостью, в том числе при включении до 6 масс.% Re, несмотря на фазовое разделение данного образца и выделения $KReO_4$ в отдельную фазу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00554 мол_а).

Список литературы

1. Стефановский С.В., Стефановская О.И., Винокуров С.Е. и др. Фазовый состав, структура и гидролитическая устойчивость стекол системы $Na_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5$ при замещении Al_2O_3 на Fe_2O_3 // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 4. С. 295-301.
2. Куликова С.А., Данилов С.С., Тюпина Е.А. и др. Разработка натрий-алюмо-железофосфатных стекломатериалов для иммобилизации высокоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. №. 6 (165). С. 7-9.
3. Федоров Ю.С., Куляко Ю.М., Блажева И.В. и др. Растворение ОЯТ ВВЭР-1000 в слабокислом растворе нитрата железа и извлечение актинидов и

редкоземельных элементов растворами ТБФ // Радиохимия. 2016. Т. 58. №3.– С. 229-233.

4. Soderquist Ch.Z., Schweiger M.J., Kim D.S. et al. Redox-dependent solubility of technetium in low activity waste glass // Journal of Nuclear Materials. 2014. V. 449. N 1-3. P. 173-180.

5. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT). ASTM Standard C 1285-94, ASTM, Philadelphia. 1994.

6. Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sadykanova S.E. et al. Purification of Ammonium Perrhenate Solutions from Potassium by Ion Exchange // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2017. V. 38. N 5. P. 284-291.

7. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Омеляненко Б.И. Об изоляции долгоживущего технеция-99 в консервирующих матрицах // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51. № 4. С. 291-307.

8. Pirlet V., Lemmens K., Van Iseghem P. Influence of the nearfield conditions on the mobile concentrations of Np and Tc leached from vitrified HLW // Proceed. of sympos. "Sci. Bas. Nucl. Waste Management XXVIII". Warrendale: MRS. 2004. V. 824. P. 385.