DOI: 10.25283/2587-9707-2025-3-15-26 УДК 621.039.736

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ФОСФАТНОГО ОСАДКА ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ В БОРОСИЛИКАТНУЮ МАТРИЦУ

Н. Ф. Карпович, Т. И. Кольцова, Е. А. Пузанская, П. В. Сластихина, Ю. Л. Крецер, И. Н. Скриган, Е. Б. Лодонова, А. В. Чуркина

АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 17 июня 2025 г.

Приведены результаты экспериментов по получению боросиликатных стекол для иммобилизации фосфатсодержащих радиоактивных отходов (РАО) от пирохимической переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Включение РАО составляло 10 и 15 масс.%, с количеством по P_2O_5 до 5,8 масс.%. Изучены структура и свойства стекол, для синтеза которых в качестве прекурсора SiO_2 использовали кварцевый песок и кремнезоль. Определено, что структура таких стекол мало отличается, оба типа обладают высокими показателями качества и соответствуют нормам НП-019-15. Для разработки технологии иммобилизации фосфатного осадка от пирохимической переработки ОЯТ в боросиликатную матрицу предложен способ остекловывания дозированием пульпы на основе кремнезоля, который был осуществлен на лабораторном стенде.

Ключевые слова: *фосфатный осадок пирохимической переработки ОЯТ, иммобилизация РАО, пентаоксид фосфора, боросиликатные стекла, показатели качества, радиоактивные отходы.*

Введение

Важнейшей составляющей замкнутого ядерного топливного цикла является переработка облученного ядерного топлива (ОЯТ) с высокой степенью выгорания делящихся материалов. Пирохимическая технология позволяет сократить время выдержки ОЯТ перед переработкой, значительно уменьшить количество образуемых отходов, а также дает возможность перерабатывать ОЯТ с высоким уровнем излучения и тепловыделения. После пирохимической переработки остаются два основных вида твердых РАО — нерециклируемый солевой электролит (отработавший) и фосфатный осадок, который представляет собой в основном смесь фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Многие из радиоактивных изотопов, содержащихся в таком осадке, являются долгоживущими или обладают высокой удельной активностью, что требует их иммобилизации в прочные, химически устойчивые материалы для обеспечения безопасности при хранении и захоронении.

Возможность включения таких РАО в алюмофторфосфатное и натрийалюмофторфосфатное стекло показана в исследованиях АО «ГНЦ НИИАР» [2], [3], а также в борофосфатные матрицы — в работах АО «ВНИИНМ» [4].

Боросиликатные матрицы отличаются относительно более высокой химической и термической стойкостью, способны удерживать почти все радионуклиды, что в сочетании с простотой

технологии и высоким коэффициентом сокращения объема РАО является весьма перспективным для их иммобилизации. Применение боросиликатного стекла (БСС) позволяет использовать в качестве базовой технологии остекловывания РАО индукционную плавку в «горячем» тигле, являющуюся у нас в стране референтной для остекловывания водохвостовых растворов от переработки регенерированного урана Радиохимического завода АО «СХК».

В современной литературе существует не много информации о получении БСС с фосфором и о влиянии его количества на их свойства. Известно, что растворимость пентаоксида фосфора в боросиликатных расплавах ограничена [5]. Увеличение концентрации фосфора в БСС до 2 мол.% может приводить к фазовому разделению, что влияет на вязкость расплава и химическую стойкость стекла [6]. Изучение ряда простых натрий-боросиликатных стекол с P_2O_5 показало, что при его содержании 4 мол.% появляются кристаллические фазы ортофосфата натрия, при увеличении концентрации P_2O_5 до 6 мол.% были идентифицированы фазы пирофосфата натрия [7].

Целью настоящей работы являлось изучение свойств БСС с модельным фосфатным осадком от пирохимической переработки ОЯТ, полученных с использованием разных прекурсоров SiO_2 — кварцевого песка и кремнезоля, для дальнейшей реализации технологии остекловывания этого вида РАО.

Экспериментальная часть

Получение модельного фосфатного осадка

Состав фосфатного осадка (табл. 1) определяли на основании литературных данных [8].

Таблица 1. Состав фосфатного осадка по литературным данным [8] (в пересчете на оксиды)

Элемент	Масс.%	Элемент	Масс.%	Элемент	Масс.%
Al_2O_3	2,8	La_2O_3	4,9	Cr_2O_3	2,0
B_2O_3	5,3	CeO_2	3,9	ZnO	0,1
Fe_2O_3	15,3	Pr_2O_3	1,9	CaO	2,3
MgO	1,3	Nd_2O_3	9,3	Y_2O_3	0,3
MnO_2	0,4	Sm_2O_3	1,2	Na_2O	0,4
CuO	0,2	Eu_2O_3	0,1	BaO	2,2
MoO_3	0,7	Gd_2O_3	0,1	SrO	2,3
NiO	0,6	PbO_2	0,1	ZrO_2	0,2
Am_2O_3	2,1	TiO_2	0,1	P+O	40,7

При моделировании в состав были внесены следующие изменения: эквимолярные замены РЗЭ и америция на лантан (кроме церия), магния и бария — на кальций, исключили элементы, содержание которых не более 0,1 масс.%.

Модельный фосфатный осадок получен методом осаждения из растворов соответствующих нитратов ортофосфатом натрия — Na_3PO_4. Его декантировали и отфильтровывали, многократно промывая дистиллированной водой. Затем высушивали при температуре 120 °С в течение 2 суток. Полученный модельный осадок представлял собой мелкодисперсный серый порошок, по результатам рентгенофазового анализа (РФА) практически аморфный, с небольшим количеством фазы ортофосфата кальция, церия, лантана (рис. 1). Его химический состав по результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) приведен в табл. 2.

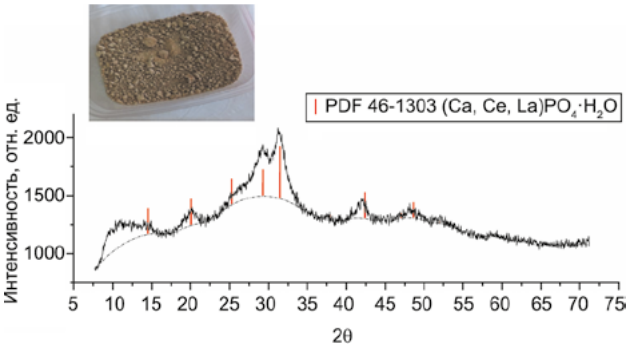

Рис. 1. Дифрактограмма и внешний вид модельного фосфатного осадка

Таблица 2. Химический состав модельного фосфатного осадка по результатам РСМА (в пересчете на оксиды)

Оксид	Масс.%	Оксид	Масс.%
Al_2O_3	3,16	CeO_2	3,76
Na_2O	10,39	Cr_2O_3	1,95
Fe_2O_3	14,79	CaO	7,46
La_2O_3	16,40	SrO	1,55
P_2O_5	40,55	Σ	100,00

В процессе осаждения часть натрия, вероятно, вошла в сложное нерастворимое соединение, поэтому в составе осадка, несмотря на многократное промывание, он присутствует.

Таблица 3. Химический состав БСС по закладке, потеря массы образца при экспресс-выщелачивании, %

БСС №	Содержание, масс. %							Прекурсор SiO_2	Потеря массы при кипячении, %
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Фосфатный осадок		
1	51,0	14,0	25,0	–	–	–	10,0	Кварцевый песок	0,92
2	46,8	13,2	23,7	4,4	–	–	15,0		0,45
3	45,0	18,0	18,9	2,7	2,7	2,7	10,0		0,15
4	44,1	19,8	17,1	4,5	4,5	–	10,0	Кремнезоль	0,52
5	47,0	17,0	18,0	3,0	3,0	2,0	10,0		0,16
6	44,4	16,1	18,0	2,8	2,8	1,9	15,0		0,08

Синтез боросиликатных стекол

Синтез БСС (№ 1—3) на основе кварцевого песка

Необходимые навески реактивов марки «ХЧ» — SiO_2 (кварцевый песок), H_3BO_3, $NaNO_3$, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$, TiO_2 и фосфатный осадок перемешивали в шаровой мельнице в течение 5 минут.

Синтез стекла на основе кварцевого песка проводили в три этапа: кальцинация, варка и отжиг. Кальцинацию проводили при температуре 700 °С в течение 2 ч, скорость нагрева печи составляла 10 градусов в минуту, варку осуществляли при температуре 1 150 °С в течение 2 ч. Расплав выливали на стальную плиту, нагретую до 500 °С, в виде гранул и отжигали 2 ч.

Синтез БСС (№ 4—6) на основе кремнезоля

Навески необходимых реактивов перемешивали, в смесь добавляли кремнезоль $C(SiO_2) = 120$ г/л и модельный фосфатный осадок и опять перемешивали. Полученную пульпу помещали в платиновую чашку и выпаривали на песочной бане до полного удаления воды. Дальнейший синтез проводили так же, как и стекла на основе кварцевого песка. Расчетный химический состав БСС представлен в табл. 3.

Для дальнейших исследований отбирали БСС, потеря массы которых при экспресс-выщелачивании (кипячении в дистиллированной воде в течение 5 ч) составляла менее 0,6 % (табл. 3).

Остекловывание модельного фосфатного осадка на лабораторном макете установки остекловывания

Лабораторный макет установки остекловывания был собран в вытяжном шкафу и состоял из трех основных узлов: системы дозирования пульпы на основе перистальтического насоса и магнитной мешалки; печи Plavka SmartMelt 2.0, в зону нагрева которой помещался специально изготовленный тигель из стали 20Х23Н18; и системы газоочистки, включающей два барботера с дистиллированной водой, фильтр из минеральной ваты и насос (рис. 2).

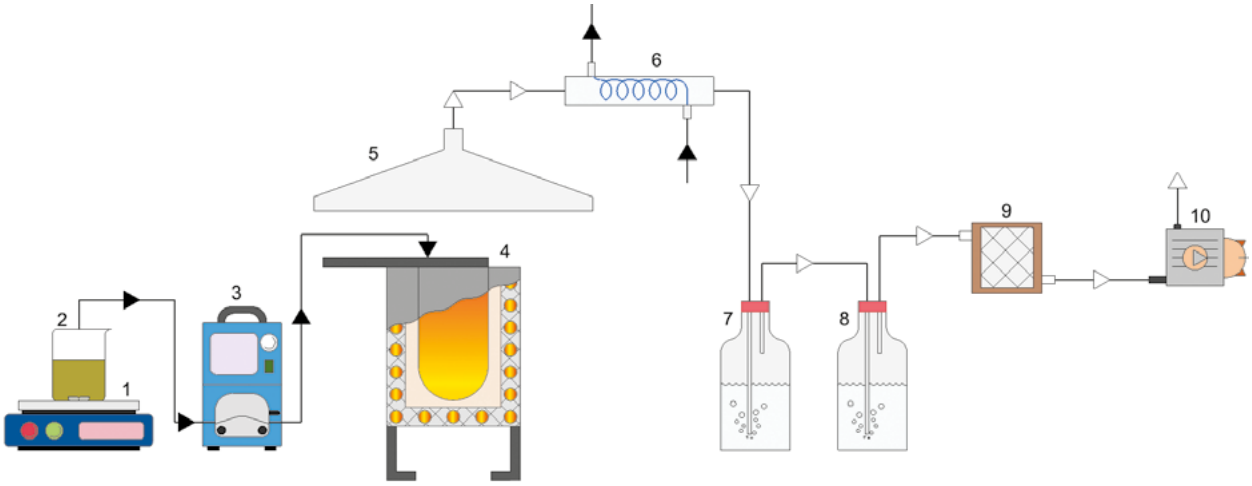

Рис. 2. Схема лабораторного макета остекловывания:

1 — магнитная мешалка; 2 — стакан с пульпой; 3 — перистальтический насос; 4 — электрическая печь со стальным тиглем; 5 — вытяжной зонт; 6 — холодильник (дефлегматор); 7 — барботер-1; 8 — барботер-2; 9 — сухой фильтр; 10 — насос

Приготовление пульпы для эксперимента проводилось таким же способом, как и для варки БСС на основе кремнезоля. Пульпа представляла собой суспензию серого цвета. Чтобы избежать седиментации, стакан с пульпой помещался на магнитную мешалку для постоянного перемешивания.

Вместимость тигля — 180 см^3, при его заполнении на 70 % объем стекла составил 126 см^3. При плотности 2,6 г/см^3 его масса — 328 г. Включение отходов — 10 масс. %, масса фосфатного осадка — 33 г, объем пульпы — 1 л.

В качестве стартового материала использовалось стекло такого же состава, как синтезированное ранее из кремнезоля (1/4 часть массы получаемого стекла). Его помещали в тигель и плавили при температуре 1 000 °С, после чего начинали дозирование пульпы, повысив температуру в печи до 1 100 °С, порциями по 30—50 мл каждые 15—20 мин, закрывая тигель крышкой для лучшего проплавления. Пульпа разлагалась с образованием бурого газа и хорошо проплавлялась, не образуя большой «шапки расплава».

Когда весь объем пульпы был отдозирован, тигель закрывали крышкой, температуру повышали до 1 150 °С и выдерживали еще 30 мин. Стекло сливали в разогретую на плите стальную форму и отжигали.

Изучение свойств БСС

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ [9] с использованием аналитических весов OHAUS Explorer E 1214 (ошибка измерения ± 0,2 %).

Определение микротвердости по Виккерсу проводили по ГОСТ [10] с помощью прибора Tinius Olsen с цифровым индикатором FH-006 при нагрузке 0,98 Н (0,05 кгс), время нагружения составляло 10 с. Величина микротвердости рассчитывалась по результатам измерений не менее 15 отпечатков.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывали на рамановском спектрометре Bruker Senterra II в диапазоне от 50 до 1 450 см$^{-1}$ с длиной волны лазера 785 нм, (разрешение 1,5 см$^{-1}$), мощность лазера — 100 мВт. Регистрацию и обработку спектров осуществляли с использованием программы OPUS 8.2. Для каждого из них выполнена процедура коррекции базовой линии.

Выщелачивание проводили в тефлоновых стаканах в дистиллированной воде при температуре 25 °С в течение 28 суток с ее периодической заменой на 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 сутки по ГОСТ [11]. Отношение площади поверхности образца к объему раствора (S/V) составляло ~ 3 см$^{-1}$. Определение составов выщелатов проводили методом оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) с помощью спектрометра типа EXPEC6500 (Китай). Для количественной оценки химической устойчивости исследуемых образцов по полученным результатам рассчитывали нормализованные потери элементов и скорости выщелачивания.

Состав и однородность стекол исследовали с использованием методов РФА с использованием дифрактометра D2 PHASER (BRUKER) и СЭМ/РСМА при помощи сканирующего электронного микроскопа MIRA3 XM фирмы TESCAN со спектрометром для микроанализа Ultim-MAX 40 производства OXFORD INSTRUM.

Температуры стеклования и кристаллизации определяли методом дифференциально-термического анализа с помощью дериватографа Setaram LabSys Evo в динамическом режиме нагрева до 1 000 °С со скоростью 10 градусов в минуту в воздушной атмосфере.

Результаты и обсуждение

Выбор стеклообразующей системы обусловлен не только ее основными составляющими, но и общепринятыми требованиями к полученному материалу. К ним относятся: склонность к стеклообразованию, температура варки, вязкость расплава при варке и выработке, плотность, химическая устойчивость, емкость по включаемым элементам и т. д. По этой причине выбор боросиликатной стекломатрицы для фосфатного осадка был начат с подбора соотношений компонентов B_2O_3, Na_2O и SiO_2 с дальнейшим ее легированием CaO, TiO_2, Al_2O_3 после оценки водоустойчивости.

Высокоактивные отходы в виде фосфатного осадка представляют собой сухой порошок. Прямое дозирование такого типа компонентов в печь варки стекла невозможно из-за большого уноса мелкодисперсных частиц, поэтому дозирование таких компонентов возможно в виде пульпы на основе кремнезоля, в которую добавлены реактивы других элементов стекломатрицы и фосфатный осадок.

БСС № 1 на основе кварцевого песка, в составе которого только оксиды B_2O_3, Na_2O и SiO_2 и 10 масс. % модельного фосфатного осадка, по

Рис. 3. Фотография БСС с фосфатным осадком

оксиду фосфора 4,1 масс.%, — прозрачное, зеленого цвета, хорошо сливалось, без кристаллических включений (рис. 3).

По результатам РФА БСС № 1 было аморфно, по итогам СЭМ/РСМА — однородно.

Потеря массы образца этого стекла после кипячения в течение 5 ч составила 0,98 %, он покрылся коричневым налетом. Такие результаты экспресс-выщелачивания показывают невысокую водоустойчивость стекла, поэтому в дальнейших экспериментах для укрепления стекломатрицы вводили добавки CaO, Al_2O_3 и TiO_2.

Варка БСС № 2 производилась по той же схеме, что и БСС № 1, но количество отходов в стекле было увеличено до 15 масс. % (6,0 масс.% по P_2O_5), для повышения химической устойчивости был добавлен CaO (табл. 2). Оно хорошо сливалось, имело насыщенный зеленый цвет, было прозрачным. По результатам РФА БСС было аморфным, по показателям СЭМ/РСМА — однородным. Потеря массы при его кипячении в течение 5 ч составила 0,45 %.

Для изготовления БСС № 3, в котором содержание фосфатного осадка составляло 10 масс.%, кроме CaO были добавлены Al_2O_3, и TiO_2. Стекло хорошо сливалось, мало тянулось, имело зеленый цвет, было прозрачным. По результатам РФА оно было аморфным, по итогам СЭМ/РСМА — однородным, обладало высокой водоустойчивостью (потеря массы при кипячении — 0,15 %).

Так как добавки CaO, TiO_2, Al_2O_3 оказали положительное влияние на водоустойчивость, то они применялись при синтезе БСС на основе кремнезоля (табл. 2 и 3, составы 4, 5 и 6).

Все синтезированные стекла из кремнезоля, включая БСС № 6 с 15 масс.% фосфатного осадка, были прозрачными, зеленого цвета, хорошо сливались, по результатам РФА были аморфными, по показателям СЭМ/РСМА — однородными. Наименьшими потерями при кипячении обладало БСС № 6 с 15 масс.% фосфатного осадка (табл. 2).

Плотность БСС не зависела от вида прекурсора SiO_2 и составляла 2,58—2,63 г/см^3.

Измеренная величина микротвердости по Виккерсу находилась в интервале от 6,55 до 7,21 ГПа. Замена кварцевого песка на кремнезоль, также как и увеличение количества модельного фосфатного осадка до 15 масс.%, не влияли на ее величину. Значения микротвердости по Виккерсу БСС с фосфатами сходны с аналогичными величинами для БСС ОДЦ ГХК, изученными ранее [12].

Температуры стеклования (T_g) БСС № 3 из кварцевого песка и БСС № 5 из кремнезоля имеют близкие значения — 547 ± 1 °C и 550 ± 1 °C, температуры кристаллизации $T_{кр}$ — 617 ± 1 °C и 621 ± 1 °C, соответственно, и согласуются с величинами T_g, характерными для боросиликатного стекла ОДЦ ГХК [12].

БСС № 3 и 5 имеют более высокие значения T_g, чем у простых стекол с фосфатами, синтезированных и исследованных американскими и английскими учеными [7]; у БСС с матрицей из Na_2O, SiO_2 и B_2O_3 с таким же включением P_2O_5 T_g составляла 520 ± 3 °C и 523 ± 3 °C. Такой эффект могут оказывать тугоплавкие добавки Al_2O_3, CaO и TiO_2, введенные для укрепления матрицы стекла.

Полный химический состав БСС по результатам СЭМ/РСМА в пересчете на оксиды приведен в табл. 4. Количество P_2O_5 по расчету в стекле с 10 масс.% фосфатного осадка должно было составлять — 4,06 масс.%, а с 15 масс.% — 6,08 масс.%. По итогам СЭМ/РСМА в синтезированных БСС количество оксида фосфора несколько меньше, возможно, из-за его летучести при высокой температуре варки стекла.

Таблица 4. Химический БСС по результатам СЭМ/РСМА (в пересчете на оксиды)

Оксид	Содержание, масс.%					
	1	2	3	4	5	6
Fe_2O_3	1,6	2,2	1,4	1,5	1,2	2,2
La_2O_3	1,6	2,4	1,6	1,6	1,8	2,4
CeO_2	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,5
Cr_2O_3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3

Окончание табл. 4

Оксид	Содержание, масс.%					
	1	2	3	4	5	6
CaO	0,7	3,4	3,0	3,8	3,8	3,8
SrO	0,2	0,4	0,1	0,3	0,3	0,3
Al_2O_3	0,4	0,5	3,1	3,8	3,3	3,3
P_2O_5	3,7	5,7	3,3	3,7	4,0	5,8
Na_2O	25,1	21,9	20,9	20,1	20,0	18,5
SiO_2	50,9	46,9	45,5	45,5	46,0	44,4
B_2O_3*	15,2	15,7	15,7	18,8	17,0	15,2
TiO_2	–	–	2,8	–	2,0	1,9
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* B_2O_3 не измерялся, количество указано по закладке

Структура БСС с включением фосфатного осадка

Из-за сложного состава КР-спектры БСС с включением фосфатов тяжело интерпретировать. Структура таких стекол образована переплетениями силикатной, боратной и фосфатной сеток, также могут присутствовать и другие смешанные связи, возникающие в результате замещений других стеклообразователей: P–O–Ti, P–O–Al, B–O–Si, Si–O–P [7].

Основное различие в КР-спектрах БСС, синтезированных на основе кварцевого песка (рис. 4, спектры 2 и 3) и из кремнезоля (рис. 4, спектры 5 и 6), лежит в высокочастотной области (табл. 5).

Высокочастотная область (800—1200 $см^{-1}$) на спектрах демонстрирует колебания Si–O–Si силикатной сетки и соотношение единиц Q [13]. Соотношение $Q^1/Q^2/Q^3$ для БСС, синтезированных

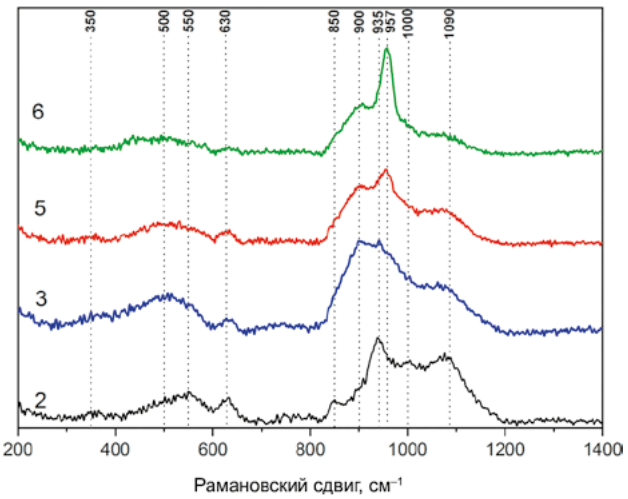

Рис. 4. КР-спектры: 2 и 3 — БСС № 2 и 3 на основе кварцевого песка; 5 и 6 — БСС № 5 и 6 на основе кремнезоля

Таблица 5. Основные характеристические линии на КР-спектрах БСС с фосфатным осадком

БСС №				Структурная единица
2	3	5	6	
350	350	350	350	PO_4; O–P–O [14]
500	500	500	500	Si–O–Si; P–O–P [14]
550	550	550	550	Si–O–Si, B–O–B, B–O–Si и Si–O–Si [7]
630	630	630	630	данбурит [$B_2Si_3O_8$], ридмергнерита [BSi_3O_8] тетраэдры PO_4, P–O–Ti, P–O–Al [7]
850	850 плечо	850 плечо	850 плечо	Si–O–Si Q^1 [13]
900	900	900	900	SiO_4 Q^2 [7]
935	935	957	957	SiO_4 Q^3 [13], P–O–P тетраэдры PO_4^{3-} [7]
1000	1000 плечо	1000 плечо	1000 плечо	Si–O–Si; Si–O–P; B–O–Si; P–O в группах $P_2O_7^{-4}$ [7]
1090	1090	1090	1090	Si–O–Si и B–O–Si; $[P_2O_7]^2$ [7]

из разных прекурсоров и разным количеством включения фосфатного осадка различно, что может свидетельствовать о разной их степени полимеризации. Полоса 1090 $см^{-1}$ менее интенсивно проявляется в КР-спектрах БСС № 6, изготовленного из кремнезоля с включением 15 масс.% фосфатного осадка. Это может свидетельствовать о частичной деполимеризации сетки этого стекла.

Полосы средних частот от 400 до 800 $см^{-1}$ могут являться как признаками тетраборатных групп, четырех- и трехкоординированного бора в бороксольных кольцах, так и демонстрировать присутствие структур ридмергнерита [BSi_3O_8] и данбурита [$B_2Si_2O_8$] [7], а также отвечать колебаниям связей P–O–P в PO_4^{3-} [13] — полоса 630 $см^{-1}$ присутствует на всех спектрах и качественно не изменяется.

В щелочносиликатных стеклах фосфатные единицы не полностью включаются в силикатную сетку, а образуют богатые фосфором участки в ортофосфатных PO_4^{3-} и пирофосфатных $P_2O_7^{4-}$ единицах. Колебаниям связей P—O—P в этих группах соответствуют линии 935 и 1000 $см^{-1}$ [7]. Линия 935 $см^{-1}$ в БСС из кремнезоля № 5 и 6 смещена в сторону более высоких частот — 957 $см^{-1}$. Их интенсивность на КР-спектрах БСС № 2 и 6 больше, по сравнению с КР-спектрами 3 и 5, т. к. увеличивается содержание фосфора (рис. 4). Авторы [7] отмечали эффект возрастания интенсивности этой полосы с увеличением количества фосфора.

В фосфатных стеклах с щелочноземельными элементами (ЩЗЭ), алюминием и титаном происходит преобразование связей P–O–P в P–O–Ti или P–O–Al, о чем может свидетельствовать смещение линии 620 $см^{-1}$в сторону более высоких частот. Линия 350 $см^{-1}$ также связана с колебаниями связей в PO_4^{3-} и с катионами модификаторами в ней [14] (табл. 5).

Водоустойчивость

После укрепления стекломатрицы введением CaO, TiO_2, Al_2O_3 водоустойчивость БСС № 2, 3, 5 и 6 определяли выщелачиванием по ГОСТ при температуре 25 °C.

По результатам ИСП в контактных растворах после этой процедуры элементы модельных РАО, кроме фосфора, не были обнаружены. Их скорости выщелачивания из всех стекол имеют близкие значения (табл. 6).

Таблица 6. Скорости выщелачивания элементов R(i), г/(см²·сут), на 28 сутки при 25 °C

БСС №	$R(i)\cdot10^5$, г/(см²·сут)			
	Si	Na	B	P
2	3,7	2,7	0,6	4,9
3	0,9	1,2	0,4	3,9
5	1,1	2,2	0,8	4,8
6	0,8	1,5	0,7	3,2

Сравнение скоростей выщелачивания B, Na и Si из известного английского стекла (Magnox-waste glass) [15] с нашими данными показывает, что для элементов из наших стекол они имеют более низкие значения, что может говорить об их высокой водоустойчивости.

После выщелачивания поверхность всех образцов была проанализирована методом СЭМ/РСМА. Результат показал, что она обеднена натрием, фосфором, а количество РЗЭ, кальция и алюминия возросло. По итогам пересчета РСМА можно сказать, что на поверхности образуется измененный слой, который может выполнять барьерную роль для дальнейшего выхода элементов в воду [12]. После высыхания он может осыпаться.

Результаты остекловывания модельного фосфатного осадка на лабораторном макете установки остекловывания

БСС, полученное дозированием пульпы, непрозрачное, черного цвета, слегка матовое, на сколах имело стеклянный блеск (рис. 5).

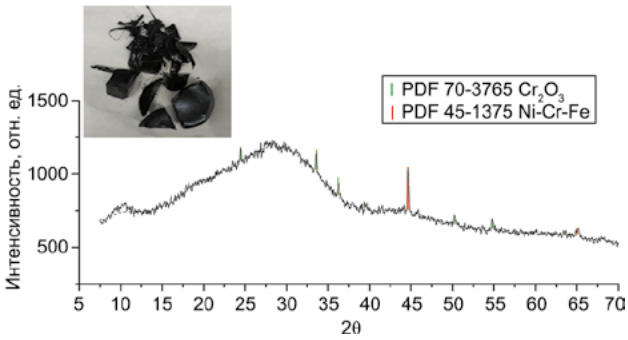

Рис. 5. Дифрактограмма и фотография БСС, полученного дозированием пульпы

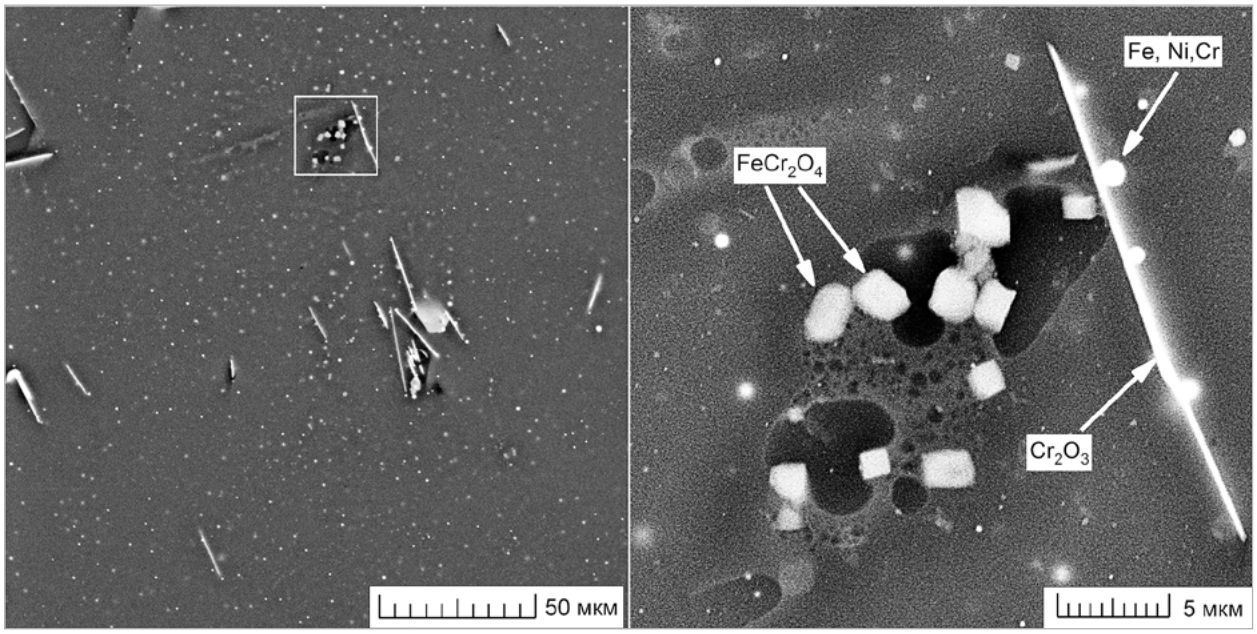

Рис. 6. СЭМ-изображение участка поверхности образца БСС, полученного дозированием пульпы, с разным увеличением

Таблица 7. Результаты СЭМ/РСМА образца БСС, полученного дозированием пульпы

Состав	B_2O_3*	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	La_2O_3	CeO_2
Средний состав, масс.%	19,8	16,6	4,97	45,87	2,98	0,5	4,87	0,26	1,68	0,25	1,88	0,49
Стандартное отклонение	–	0,07	0,02	0,06	0,02	0,01	0,01	0,1	0,03	0,04	0,05	0,08
K, %	–	1,3	0,46	0,14	1,19	0,22	–	2,87	–	2,44	3,85	–

* B_2O_3 не измерялся, указано по закладке.

На дифрактограмме БСС (рис. 5) кроме рентгеноаморфного гало присутствуют пики кристаллических фаз: оксида хрома (III) и металлических фаз Ni–Fe–Cr.

Результаты РФА показывают, что БСС находится в аморфном состоянии, но в процессе варки происходит коррозия стального тигля с образованием дисперсных фаз.

Серая окраска на СЭМ-изображении, полученном в обратно-отраженных электронах, свидетельствует об однородности стекла. Включения оксида хрома (игольчатые кристаллы), шпинели (кубические кристаллы) и металлической фазы (в виде капли) образовались вследствие коррозии тигля (рис. 6).

По результатам расчета коэффициента вариации (K < 10 %) БСС однородно по составу (табл. 7).

После кипячения в течение 5 ч образец утратил стеклянный блеск, потеря массы образца — 0,10 %. Такие небольшие потери при выщелачивании свидетельствуют о высокой водоустойчивости.

БСС имеет высокие показатели качества, несмотря на присутствие в нем продуктов коррозии тигля.

Система газоотведения

Анализ воды из барботеров после эксперимента, по данным ИСП, показал, что суммарный унос компонентов БСС (в пересчете на оксиды) составил ≈1,2 %, при этом РЗЭ и ЩЗЭ не обнаружены. По результатам пересчета, от количества выработанного стекла на долю оксидов, попадающих в систему газоочистки, приходится наибольшее содержание оксида бора и оксида фосфора (табл. 8).

Таблица 8. Доля оксидов в барботерах от массы выработанного стекла по результатам анализа ИСП дистиллированной воды из барботеров

Оксид	B_2O_3	Na_2O	P_2O_5	SiO_2
% от массы выработанного БСС	0,68	0,15	0,3	0,02

Заключение

Произведен подбор боросиликатной матрицы для остекловывания модельного фосфатного осадка пирохимической переработки ОЯТ. Синтезированы БСС с включением 10 и 15 масс.% (до 5,8 масс.% по P_2O_5) на основе кварцевого песка и кремнезоля, изучены структура и свойства стекол — микротвердость, температуры стеклования и кристаллизации, водоустойчивость.

Замена прекурсора оксида кремния кварцевого песка на кремнезоль оказывает несущественное влияние на свойства боросиликатных стекол, однако, согласно данным КР-спектроскопии, соотношение структурных единиц *Q* в группах SiO_4 различно, а также интенсивность полосы, связанной с колебанием связи P–O–P в группе PO_4, увеличивается при повышении содержания P_2O_5 в стекле.

Синтезированные боросиликатные стекла на основе кварцевого песка и кремнезоля имеют близкие значения основных свойств, обладают высокими показателями качесва и соответствуют требованиям НП-019-15 [16].

Таким образом, показана перспективность использования боросиликатного стекла в качестве матрицы для фосфатсодержащих отходов с содержанием до 5,8 масс.% по P_2O_5 с применением кремнезоля в качестве прекурсора.

Благодарности

Коллектив авторов благодарит сотрудников аналитической лаборатории н. с. Красникова Л. В. — за проведение ДТА и обсуждение результатов, с. н. с. Орлову В. А. — за получение КР-спектров, н. с. Сапожникову Н. В. и Чиркову А. С. — за проведение ICP-анализа.

Литература

1. *Zaikov Yu. P., Shishkin V. U., Potapov A. M., Dedyukhin A. E., Kovrov V. A., Kholkina A. S.,*

Volkovich V. A., Polovov I. B. Research and Development of the pyrochemical processing for the mixed nitride uranium-plutonium fuel // Journal of Physics: Conference Series. Volume 1475. The Industry Conference "Closure of the Nuclear Fuel Cycle on the Basis of Fast Neutron Reactors" 11—12 October, 2018, Tomsk, Russian Federation. P. 012027. DOI: 10.1088/1742-6596/1475/1/012027.

2. *Кузин М. А., Томилин С. В.* Обращение с фосфатными и хлоридными отходами пироэлектрохимической переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах // Сборник трудов АО «ГНЦ НИИАР». 2023. Вып. 1. С. 3—13.

3. *Лавринович Ю. Г., Попов Ю. С., Чистяков В. М. и др.* Остекловывание фосфатных высокоактивных отходов, полученных в процессе переработки топлива пироэлектрохимическим методом // Сборник трудов ФГУП РФ «ГНЦ НИИАР». 2002. Вып. 1. С. 59—65.

4. *Мартынов К. В., Андрющенко Н. Д., Некрасов А. Н., Захарова Е. В.* Синтез и выщелачивание боросодержащих стекол для РАО в условиях глубинного захоронения // Радиоактивные отходы. 2023. № 3 (24). С. 44—62. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-44-64.

5. *Achigar S., Caurant D., Régnier E., Majérus O.* Dismantling nuclear waste rich in P_2O_5, MoO_3 and ZrO_2: How do these oxides incorporate in aluminoborosilicate glasses? // Journal of Nuclear Materials. 2021. Vol. 544. P. 152731.

6. *Vienna J. D., Skorski D. C., Kim D. S., Matyas J.* Glass property models and constraints for estimating the glass to be Produced at Hanford by implementing current advanced glass formulation efforts. PNNL-22631. 2013. Rev 1. P. 154.

7. *Skerratt-Love K. L., George J. L., Bell A. M. T., Sweeney F., Cutforth D., Lonergan C. E., Dixon D. R., Kruger A. A., Bingham P. A.* The effects of phosphorus pentoxide additions on the thermal, rheological and structural properties of sodium borosilicate glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 2023. Vol. 600. P. 121999. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121999.

8. *Лизин А. А., Томилин С. В., Чистяков В. М.* Исследования в ОАО «ГНЦ НИИАР» по обращению с высокоактивными отходами пирохимических процессов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2014. № 3 (78). С. 96—114.

9. ГОСТ 9553-2017. Межгосударственный стандарт. Стекло и изделия из него. Метод определения плотности. — М. : Стандартинформ, 2019. 8 с.

10. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвёрдости вдавливанием алмазных наконечников. — М. : Изд-во стандартов, 1993. 35 с.

11. ГОСТ Р 52126-2003. Национальный стандарт Российской Федерации. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. — М. : Госстандарт России, 2003. 8 с.

12. *Алой А. С., Трофименко А. В., Кольцова Т. И., Никандрова М. В.* Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 67—75.

13. *Yadav K., Singh P. A* Review of Structure of Oxide Glasses by Raman Spectroscopy // The Royal Society of Chemistry. 2015. DOI: 10.1039/C5RA13043C.

14. *Stoch P., Szczerba W., Bodnar W., Ciecinska M., Stochd A., Burkelc E.* Structural properties of iron-phosphate glasses: spectroscopic studies and ab initio simulations // PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics. 2014. Vol. 16, No. 37. Pp. 19917—19927. DOI: 10.1039/c4cp03113j.

15. *Ojovan M. I., Pankov A., Lee W. E.* The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses // Journal of Nuclear Materials. 2006. Vol. 358. No. 1. Pp. 57—68. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.06.016.

16. НП-019-15. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. — М. : Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2015.

Информация об авторах

Карпович Наталья Федоровна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: knf@khlopin.ru.

Кольцова Татьяна Ивановна, ведущий инженер, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: koltsova@khlopin.ru.

Пузанская Елена Александровна, ведущий инженер, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: puzanskay@khlopin.ru.

Сластихина Полина Владимировна, научный сотрудник, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: slastichina@khlopin.ru.

Крецер Юрий Львович, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий инженер, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: KRUL@khlopin.ru.

Скриган Илья Николаевич, кандидат технических наук, начальник лаборатории, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: ilya.skrigan@khlopin.ru.

Лодонова Ешигма Беликовна, стажер, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: lodonova@khlopin.ru.

Чуркина Александра Валерьевна, стажер, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28), e-mail: AVChurkina@khlopin.ru.

Библиографическое описание статьи

Карпович Н. Ф., Кольцова Т. И., Пузанская Е. А., Сластихина П. В., Крецер Ю. Л., Скриган И. Н., Лодонова Е. Б., Чуркина А. В. Иммобилизация фосфатного осадка пирохимической переработки ОЯТ в боросиликатную матрицу // Радиоактивные отходы. 2025. № 3 (32). С. 15—26. DOI: 10.25283/2587-9707-2025-3-15-26.

IMMOBILIZATION OF PHOSPHATE PRECIPITATE FROM PYROCHEMICAL SPENT NUCLEAR FUEL REPROCESSING INTO A BOROSILICATE MATRIX

Karpovich N. F., Koltsova T. I., Puzanskaya E. A., Slastikhina P. V., Kretzer Yu. L., Skrigan I. N., Lodonova Ye. B., Churkina A. V.

V. G. Khlopin Radium Institute JSC, Saint-Petersburg, Russia

Article received on June 17, 2025

The paper explores the synthesis of a borosilicate glass designed for the immobilization of phosphate-containing radioactive waste (RW) from the pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel. The radioactive waste inclusion accounted for 10 and 15 wt.% and the P_2O_5 *content amounted to up to 5.8 wt.%. The paper studies the structure and properties of two glass types with quartz sand and silica used as* SiO_2 *precursors. The study shows that the structure of such glass differs little, both types of glass are characterized by high quality indicators and comply with NP-019-15 standards. To provide the immobilization of phosphate RW from pyrochemical spent nuclear fuel reprocessing into a borosilicate matrix, the paper proposes a vitrification method involving controlled feeding of silica-based pulp, which was tested on a laboratory installation.*

Keywords: *phosphate precipitation from the pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel, immobilization of radioactive waste, phosphorus pentoxide, borosilicate glass, quality indicators, radioactive waste.*

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the staff of the analytical laboratory, namely, Researcher L. V. Krasnikov for the DTA performed and the discussion of its results; Senior Researcher V. A. Orlova for the obtained XRD spectra; and Researchers N. V. Sapozhnikova and A. S. Chirkova for the ICP analysis.

References

1. Zaikov Yu. P., Shishkin V. U., Potapov A. M., Dedyukhin A. E., Kovrov V. A., Kholkina A. S., Volkovich V. A., Polovov I. B. Research and Development of the pyrochemical processing for the mixed nitride uranium-plutonium fuel. *Journal of Physics: Conference Series*. Volume 1475. The Industry Conference "Closure of the Nuclear Fuel Cycle on the Basis of Fast Neutron Reactors" 11—12 October, 2018, Tomsk, Russian Federation. P. 012027. DOI: 10.1088/1742-6596/1475/1/012027.

2. Kuzin M. A., Tomilin S. V. *Obrashcheniye s fosfatnymi i khloridnymi otkhodami piroelektrokhimicheskoy pererabotki otrabotavshego yadernogo topliva reaktorov na bystrykh neytronakh* [Management of phosphate and chloride waste from pyro-electrochemical reprocessing of spent nuclear fuel from fast neutron reactors]. *JSC SSC RIAR proceedings,* 2023, issue 1, pp. 3—13.

3. Lavrinovich Yu. G., Popov Yu. S., Chistyakov V. M. et al. *Osteklovyvaniye fosfatnykh vysokoaktivnykh otkhodov, poluchennykh v protsesse pererabotki topliva piroelektrokhimicheskim metodom* [Vitrification of high-level phosphate waste from fuel reprocessing by the pyro-electrochemical method]. *JSC SSC RIAR proceedings,* 2002, issue 1, pp. 59—65.

4. Martynov K. V., Andryushchenko N. D., Nekrasov A. N., Zakharova E. V. Sintez i vyshchelachivaniye borosoderzhashchikh stekol dlya RAO v usloviyakh glubinnogo zakhoroneniya [Synthesis and Leaching of Boroncontaining RW Glasses under Deep Disposal Conditions]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste,* 2023, no. 3 (24), pp. 44—64. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-3-44-64.

5. Achigar S., Caurant D., Régnier E., Majérus O. Dismantling nuclear waste rich in P_2O_5, MoO_3 and ZrO_2: How do these oxides incorporate in aluminoborosilicate glasses? *Journal of Nuclear Materials,* 2021, vol. 544, p. 152731.

6. Vienna J. D., Skorski D. C., Kim D. S., Matyas J. Glass property models and constraints for estimating the glass to be Produced at Hanford by implementing current advanced glass formulation efforts. PNNL-22631. 2013. Rev 1. P. 154.

7. Skerratt-Love K. L., George J. L., Bell A. M. T., Sweeney F., Cutforth D., Lonergan C. E., Dixon D. R., Kruger A. A., Bingham P. A. The effects of phosphorus pentoxide additions on the thermal, rheological and structural properties of sodium borosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids,* 2023, vol. 600, p. 121999. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121999.

8. Lizin A. A., Tomilin S. V., Chistyakov V. M. Issledovaniya v OAO "GNTS NIIAR" po obrashcheniyu s vysokoaktivnymi otkhodami pirokhimicheskikh protsessov [Research condacted in JSC "SSC RIAR" on management high-level waste arising from pyrochemical processes]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedeniye i novyye materialy — Issues of atomic science and technology. Series: Materials Science and new materials,* 2014, no. 3 (78), pp. 96—114.

9. GOST 9553-2017. *Mezhgosudarstvennyy standart. Steklo i izdeliya iz nego. Metod opredeleniya plotnosti* [Interstate standard. Glass and glass products. Density determination method]. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 8 p.

10. GOST 9450-76. *Izmereniye mikrotvordosti vdavlivaniyem almaznykh nakonechnikov* [Measurements microhardness by diamond instruments indentation]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1993. 35 p.

11. GOST R 52126-2003. *Natsional'nyy standart Rossiyskoy Federatsii. Otkhody radioaktivnyye. Opredeleniye khimicheskoy ustoychivosti otverzhdennykh vysokoaktivnykh otkhodov metodom dlitel'nogo vyshchelachivaniya* [National standard of the Russian Federation. Radioactive waste. Long time leach testing of solidified radioactive waste forms]. Moscow, Gosstandart of Russia Publ., 2003. 8 p.

12. Aloy A. S., Trofimenko A. V., Koltsova T. I., Nikandrova M. V. Fiziko-khimicheskiye kharakteristiki osteklovannykh model'nykh VAO ODTS GKHK [Physico-chemical characteristics of the vitrified simulated HLW at EDC MCC]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste,* 2018, no. 4 (5), pp. 67—75.

13. Yadav K., Singh P. A. Review of Structure of Oxide Glasses by Raman Spectroscopy. *The Royal Society of Chemistry.* 2015. DOI: 10.1039/C5RA13043C.

14. Stoch P., Szczerba W., Bodnar W., Ciecinska M., Stochd A., Burkelc E. Structural properties of iron-phosphate glasses: spectroscopic studies and ab initio simulations. PCCP: *Physical Chemistry Chemical Physics,* 2014, vol. 16, no. 37, pp. 19917—19927. DOI: 10.1039/c4cp03113j.

15. Ojovan M. I., Pankov A., Lee W. E. The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials,* 2006, vol. 358, no. 1, pp. 57—68. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.06.016.
16. NP-019-15. *Federal'nye normy i pravila v oblasti ispol'zovaniya atomnoj ehnergii. Sbor, pererabotka, khranenie i kondicionirovanie zhidkikh radioaktivnykh otkhodov. Trebovaniya bezopasnosti.* [Federal norms and rules in the field of atomic energy use. Collection, processing, storage and conditioning of liquid radioactive waste. Safety requirements]. Moscow, Federal Service for Environmental, Technological and Nuclear Supervision Publ., 2015.

Information about the authors

Karpovich Natalia Fedorovna, PhD in Chemical Sciences, Leading Researcher, V. G. Khlopin Radium Institute JSC (28, 2nd Murinsky Ave., St. Petersburg, 194021, Russia), e-mail: knf@khlopin.ru.

Koltsova Tatiana Ivanovna, Senior Engineer, V. G. Khlopin Radium Institute JSC (28, 2nd Murinsky Ave., St. Petersburg, 194021, Russia), e-mail: koltsova@khlopin.ru.

Puzanskaya Elena Aleksandrovna, Lead Engineer, V. G. Khlopin Radium Institute JSC (28, 2nd Murinsky Ave., St. Petersburg, 194021, Russia), e-mail: puzanskay@khlopin.ru.

Slastikhina Polina Vladimirovna, Researcher, V. G. Khlopin Radium Institute JSC (28, 2nd Murinsky Ave., St. Petersburg, 194021, Russia), e-mail: slastichina@khlopin.ru.

Kretser Yuri Lvovich, PhD in Geological and Mineralogical Sciences, Senior Engineer, V. G. Khlopin Radium Institute JSC (28, 2nd Murinsky Ave., St. Petersburg, 194021, Russia), e-mail: KRUL@khlopin.ru.

Skrigan Ilya Nikolaevich, PhD in Engineering Sciences, Head of Laboratory, V. G. Khlopin Radium Institute JSC (28, 2nd Murinsky Ave., St. Petersburg, 194021, Russia), e-mail: ilya.skrigan@khlopin.ru.

Lodonova Yeshigma Belikovna, trainee, V. G. Khlopin Radium Institute JSC (28, 2nd Murinsky Ave., St. Petersburg, 194021, Russia), e-mail: lodonova@khlopin.ru.

Churkina Alexandra Valeryevna, trainee, V. G. Khlopin Radium Institute JSC (28, 2nd Murinsky Ave., St. Petersburg, 194021, Russia), e-mail: AVChurkina@khlopin.ru.

Bibliographic description

Karpovich N. F., Koltsova T. I., Puzanskaya E. A., Slastikhina P. V., Kretzer Yu. L., Skrigan I. N., Lodonova Ye. B., Churkina A. V. Immobilization of Phosphate Precipitate from Pyrochemical Spent Nuclear Fuel Reprocessing into a Borosilicate Matrix. *Radioactive Waste,* 2025, no. 3 (32), pp. 15—26. DOI: 10.25283/2587-9707-2025-3-15-26. (In Russian).