DOI: 10.25283/2587-9707-2026-3-43-54 УДК 621.039.75

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ПРИ ОСТЕКЛОВЫВАНИИ МОДЕЛЬНЫХ ВАО ОДЦ ГХК

А. С. Алой, Д. В. Рябков, Н. Ф. Карпович, Ю. Л. Крецер, Р. А. Серебрянских

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

Статья поступила в редакцию 15 мая 2026 г.

Исследовано поведение палладия на этапе варки модельного боросиликатного стекла в установках двух типов — в условиях барботажа и при длительной выдержке расплава. Его растворимость в боросиликатном стекле во всех случаях составила около 0,1 мас.%, как с принудительным перемешиванием, так и без него. Установлено, что при длительной выдержке расплава происходит образование дисперсных фаз с разным соотношением элементов Pd, Te, Ni и Cr, *плотность которых значительно выше, чем у стекла. Это приводит к седиментации дисперсных фаз с образованием шламов, которые по мере накопления на дне плавителя могут препятствовать периодическим многократным операциям по выдаче расплава стекла через донное сливное устройство.*

Ключевые слова: *остекловывание ВАО, металлы платиновой группы, палладий, седиментация, боросиликатное стекло, дисперсные фазы, радиоактивные отходы.*

Введение

Одной из основных проблем процесса остекловывания жидких высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) в плавителях с донным сливом стекла является обеспечение устойчивого функционирования сливного устройства при многократных периодических операциях по выпуску расплава и его захолаживанию для образования твердой пробки в специальной фильере [1]—[3]. Трудности в реализации таких операций возникают из-за того, что окислительные условия в среде расплавленного боросиликатного стекла (БСС) с соотношением $Fe^{2+}/Fe^{3+} > 0{,}1$ негативно влияют на растворимость металлов платиновой группы (МПГ), которые в виде металлоподобных фаз оседают на дно, образуя вязкие шламы [4], [5]. Их количество в жидких ВАО зависит от типа ОЯТ, глубины его выгорания и полноты растворения при переработке с учетом нахождения части МПГ в нерастворимых остатках топлива [6].

Гомогенизация расплава за счет естественной конвекции недостаточно эффективна для предотвращения седиментации осадков МПГ в виде вязких шламов, обладающих более высокой плотностью.

Во избежание проблем с блокировкой донных сливных устройств во Франции [7], Японии [8] и Германии [9] в течение ряда лет отрабатывались их конструкции и режимы работы при остекловывании больших объемов модельных отходов, содержащих имитаторы всех продуктов деления, включая значительные количества рутения и палладия. В результате этого во Франции было признано необходимым использование

принудительного механического перемешивания расплавов с оптимизацией периодичности сливов для предотвращения накопления значительного количества осадков. Согласно [7], такой подход реализуется на всех установках, включая индукционную плавку в холодном тигле (ИПХТ), позволяя при этом повысить как производительность варки стекла, так и содержание в нем МПГ. В Германии на установке VEK с коническим дном использовалось барботажное перемешивание.

На ФГУП «ПО «Маяк» с 2015 года ведется разработка нового малогабаритного керамического плавителя с донным сливом для остекловывания с использованием БСС жидких ВАО от переработки разного типа ОЯТ [10]. За прошедший период проведено тестирование конструкций трех прототипов плавителей и предложен новый состав легкоплавкого БСС. При испытаниях работоспособности сливного устройства с добавлением в стекломассу порошка из нержавеющей стали время седиментации его в плавителе с коническим дном составило менее 4 часов.

Ранее при разработке аппаратурно-технологической схемы упрощенного ПУРЕКС-процесса для переработки ОЯТ ВВЭР-1000 на ОДЦ ГХК [11] авторами была проведена серия экспериментов по оценке поведения палладия при варке и выдержке боросиликатного расплава в плавителях двух типов [12]. Их результаты, впервые обобщенные в данной статье, могут быть полезны для учета температурно-временных параметров работы сливного устройства нового плавителя на ПО «Маяк».

Экспериментальная часть

Модельный раствор жидких ВАО готовили на основе азотной кислоты с внесением необходимых по исходным данным расчетных количеств нитратов или оксидов соответствующих компонентов. Палладий был использован в качестве представителя всех МПГ.

Стеклофритту получали плавлением смеси оксидов, гидроокисей и карбонатов стеклообразующих элементов при температуре 1200 °С в течение 2 ч. Расплав стекла сливали в воду, полученный гранулят высушивали, размалывали в конусной мельнице и рассеивали с помощью набора сит на фракции. Для варки стекла использовали фракцию с размером частиц 0,071—0,160 мм. Состав раствора модельных ВАО соответствовал базовому для ОДЦ ГХК с добавлением нитрата палладия с концентрацией 1,12 мас.% по PdO (табл. 1) [13].

Таблица 1. Состав БСС, с содержанием 20 мас.% оксидов модельного раствора ВАО

Оксиды	Содержание, мас. %
SiO_2	45,60
B_2O_3	14,40
Щелочные	19,00
Al_2O_3	1,20
MnO_2	2,40
PdO	1,12
TeO_2	0,40
Щелочноземельные	4,45
Редкоземельные	8,31
Продукты коррозии ($Fe_2O_3 + NiO + Cr_2O_3$)	1,06
$ZrO_2 + MoO_3$	2,06
Σ	100,00

Компоненты стекла, дисперсных образований и осадков изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с рентгеноспектральным микроанализатором (РСМА) при помощи электронного микроскопа CAMSCAN-4DV со спектрометром для микроанализа AN-100000, а также методом рентгенофазового анализа (РФА) при помощи дифрактометра ДРОН-УМ-1 с использованием $Cu_{K\alpha}$-излучения.

Характеристика однородности стекла (коэффициент вариации) определялся по результатам анализа 10 и более участков и рассчитывался по формуле:

$$K = (S/\bar{x}) \cdot 100, \quad (1)$$

где K — коэффициент вариации, отражающий степень отклонения содержания рассматриваемого компонента от среднего значения его количества в стекле, %; S — среднеквадратичное отклонение, которое дает абсолютную оценку меры разбросанности значений; $\bar{x}$ — среднее содержание рассматриваемого компонента в стекле. Коэффициент вариации вычислялся для его макрокомпонентов.

Для определения влияния палладия на сохранность аморфного состояния БСС была проведена лабораторная варка модельного стекла в тигле небольшого объема (30 $см^3$).

При подготовке эксперимента модельные жидкие ВАО упаривали до сухого остатка, кальцинировали в муфельной печи при температуре 700—750 °С до постоянного веса и смешивали со стеклофриттой из расчета по массе оксидов в соотношении 20 : 80.

Смесь засыпали в тигель и варили стекло при температуре 1 150 °С без принудительного перемешивания в течение 2 ч. Расплав выливали на нагретую до 250 °С металлическую плиту тремя порциями: верх, середина и низ.

В результате получали образцы в виде таблеток черного цвета, которые имели характерный стеклянный блеск и раковистый излом при раскалывании.

На рентгеновской дифрактограмме присутствуют рентгеноаморфное гало и пики фазы металлического палладия (рис. 1).

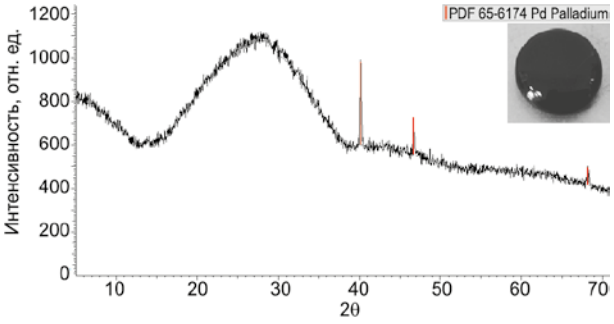


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца БСС, содержащего 1,12 мас.% Pd

На СЭМ-изображениях образцов таблеток видны включения металлического палладия диаметром менее 3—5 мкм, которые спорадически зафиксированы в объеме застывшего стекла (рис. 2).

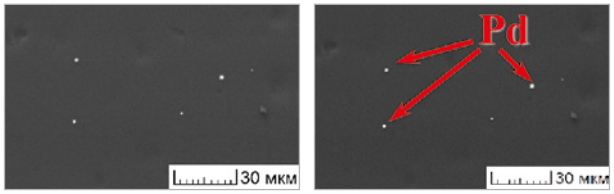


Рис. 2. СЭМ-изображения образца из тигля 30 см^3, содержащего палладий

По данным РСМА все образцы стекла характеризуются в целом равномерным распределением макрокомпонентов (рис. 3).

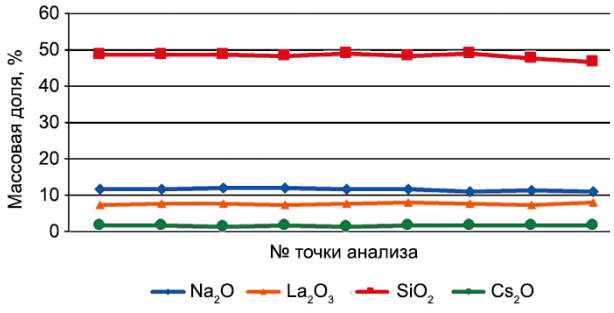


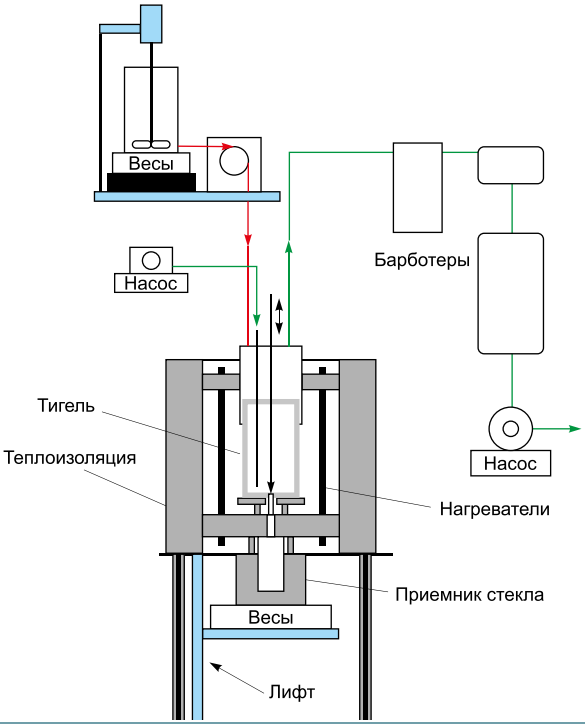
Рис. 3. Распределение макрокомпонентов стекла по результатам РСМА

Результаты обработки данных РСМА также подтвердили однородность стекла по содержанию макрокомпонентов (K < 10 %), хотя в нем присутствуют включения сферических частиц палладия (рис. 2).

Для исследования его поведения в ходе длительной выдержки расплавов эксперименты проводились с использованием установок двух типов: СМК представляла собой тигель-плавитель с донным сливом расплава, обогреваемым печью сопротивления, и ЭП-5 была в виде керамического плавителя прямого (Джоулева) нагрева с устройством бокового придонного слива расплава. Обе установки позволяли осуществлять как сухое, так и жидкостное дозирование, очистку отходящих газов, барботаж расплава воздухом и полный его слив.

Эксперимент на СМК

Печь установки СМК состоит из теплоизолированного кожуха с нагревательными элементами (стержнями) из карбида кремния, в котором размещен тигель-плавитель (рис. 4)



Параметр	Значение
Максимальная температура, °С	1 200
Высота тигля, мм	280
Полный объем тигля, см^3	1 800
Площадь поверхности расплава, см^2	62
Средняя масса стекла, г	2 000
Материал тигля	ЭИ-652
Нагреватели	SiC

Рис. 4. Схема установки СМК и ее параметры

с максимальной емкостью по стеклу 1500 см^3 при полном объеме 1800 см^3. Он представлял собой стакан из хром-никелевого сплава ЭИ-652, в дно которого вварена фильера из того же материала с внутренним диаметром 5 мм и длиной 40 мм. В тигле по оси расположено запорное устройство, которое использовалось для инициации слива расплава и его прекращения. Вдоль стенки находилась барботажная трубка.

Протокол проведения эксперимента включал последовательность следующих операций:

1. В тигель-плавитель засыпали порцию шихты, представляющей собой смесь кальцинированных модельных отходов и фритты, заполняя примерно половину его объема, чтобы избежать выбрасывания ее части при пенообразовании.
2. Включали печь СМК и одновременно запускали систему газоочистки с расходом по парогазовой смеси 60—100 л/мин.
3. После выхода печи на рабочую температуру и расплавления шихты, проводили варку в течение 30 мин при (1150 ± 10) °С.
4. По истечении этого периода производили досыпку второй порции шихты небольшими частями.
5. После введения всей шихты и ее полного проплавления включали барботирование расплава воздухом (скорость составляла ~ 1,0 л/мин) в течение 10—15 мин для полного усреднения его состава.
6. Отключив барботаж, выдерживали расплав стекла при температуре (1150 ± 10) °С в течение 12 ч без принудительного перемешивания.
7. По окончании выдержки производили слив расплава тремя частями в разные приемные емкости.
8. Полученные слитки извлекали и фрагментировали для дальнейшего анализа методами СЭМ и РСМА на наличие дисперсных включений.

Этапы эксперимента приведены на рис. 5.

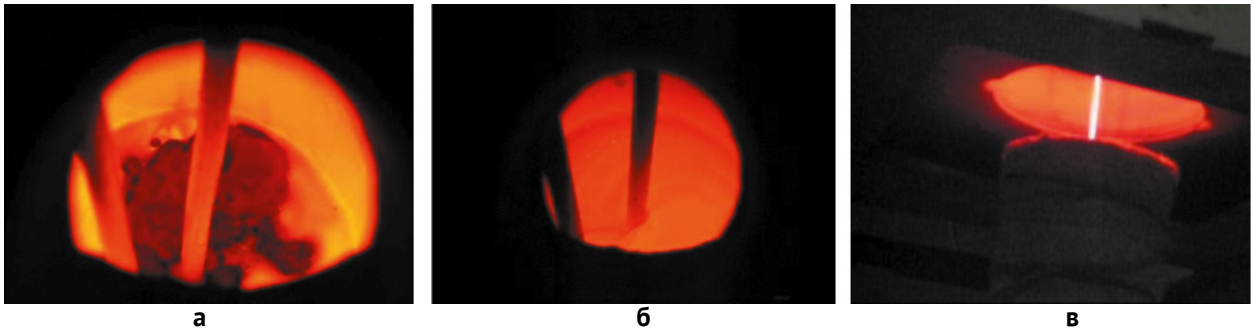
Исследования образцов методами СЭМ/РСМА показали, что при растворимости палладия в объеме затвердевшего стекла примерно 0,1 мас. % [13] в нем находились единичные дисперсные частицы размером 10—30 мкм в виде сферических включений PdTe и иглоподобных образований. Последние, вероятно, представляют собой сплав хрома с палладием, состав которого из-за малых размеров установить не удалось (рис. 6). Эти микроскопические частицы остались в объеме расплава из-за его конвекции и были захвачены потоком слитого стекла.

По результатам РСМА разных частей стеклоблока были рассчитаны коэффициенты вариации (K, %) макрокомпонентов стекла (табл. 2).

Таблица 2. Коэффициент вариации макрокомпонентов стекла, полученного в печи СМК

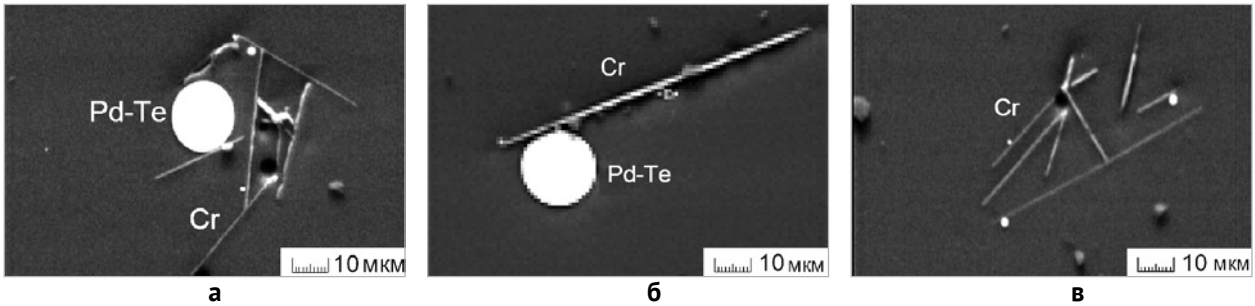
Оксид	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	Ce_2O_3	La_2O_3	MnO	ZrO_2	Cs_2O	NiO
K, %	1,06	7,01	4,57	2,00	4,44	2,43	2,75	4,38	4,55	3,22

Согласно расчетам, несмотря на присутствие дисперсных частиц, стекло разных участков стеклоблока однородно, так как коэффициент вариации менее 10 %.



а б в

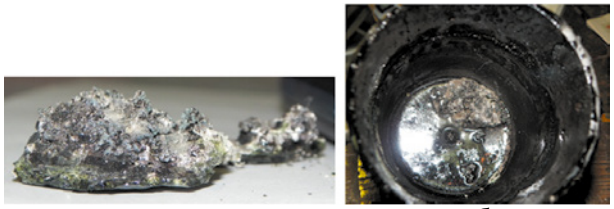
Рис. 5. Этапы эксперимента на СМК: а) варка; б) выдержка; в) донный слив расплава стекла в приемный стакан



а б в

Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности шлифов различных порций: а) верх; б) середина; в) низ стеклоблока

После полного опорожнения тигля-плавителя и его охлаждения оказалось, что основная часть дисперсных включений находилась у его дна, образовав конгломерат с остатками стекла (рис. 7).



а б

Рис. 7. Внешний вид конгломерата (а) и дна тигля (б) после полного слива расплава

Стеклометаллический слиток (рис. 7а) образовался в результате седиментации более тяжелых металлсодержащих включений при длительной выдержке расплава без принудительного перемешивания и слабо развитых конвективных потоках. Нерастворимые частицы дисперсных фаз во время выдержки, вероятно, коалесцировали с образованием более крупных фрактальных структур. Их плотность значительно выше, чем у стекла и, оседая на дне тигля, они создавали, после охлаждения, крупный слиток площадью более 10 см^2 с металлическими вкраплениями. На фотографии внутреннего объема тигля хорошо видно, что место локализации конгломерата у стенки не перекрыло вход в фильеру (рис. 7б). Это обстоятельство позволило практически полностью слить расплав стекла.

Слиток со дна после извлечения был фрагментирован для исследования методами СЭМ и РСМА (рис. 8).

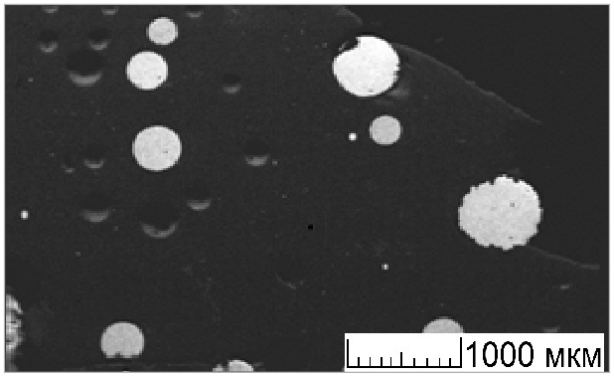


Рис. 8. СЭМ-изображение фрагмента образца конгломерата

На рис. 9 приведены СЭМ-изображения шлифов образцов конгломерата с номерами спектров (область анализа), химический состав которых, по данным РСМА, приведен в табл. 3.

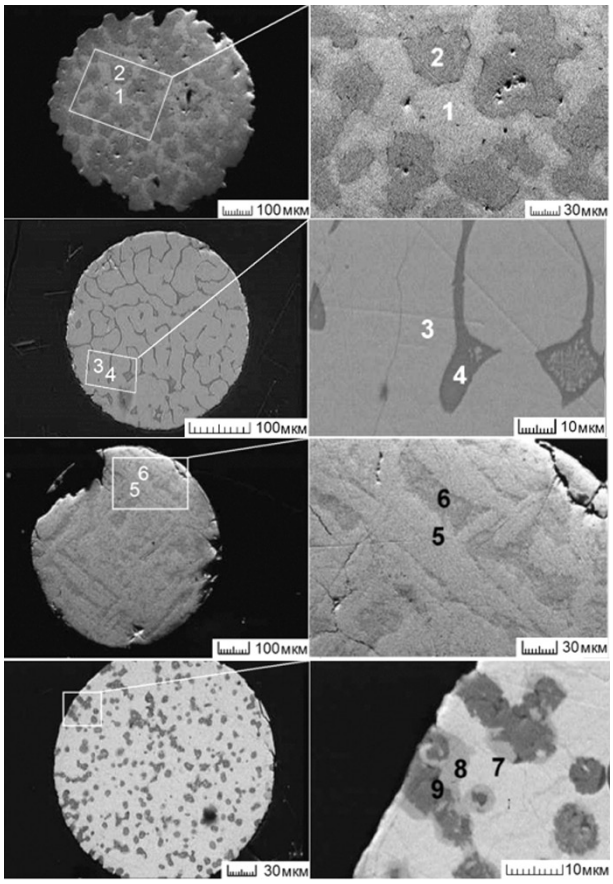


Рис. 9. СЭМ-изображения образцов конгломерата со дна тигля

Таблица 3. Состав дисперсных включений в конгломерате (мас.%)

Номер спектра	Pd	Te	Ni	Фазовый состав (по расчету)
1	69,8	29,9	< 0,3	Pd_3Te_2
2	82,4	14,2	3,4	$Pd_{15}Te_2Ni$
3	18,7	52,8	28,5	$PdTe_2Ni_2$
4	8,9	33,4	57,7	$PdTe_4Ni_{14}$
5	38,2	50,8	11,0	Pd_2Te_2Ni
6	45,5	53,3	1,2	PdTe
7	65,8	32,8	1,4	Pd_2Te
8	83,3	11,5	5,2	$Pd_{10}TeNi$
9	22,7	< 0,3	77,0	$PdNi_{12}$

Результаты РСМА металлоподобных включений в ходе кратковременного (2 ч) процесса варки стекла (рис. 2) отличались от данных, полученных при более длительной (12 ч) выдержке расплава. В первом случае это был палладий в виде металла, во втором — химические соединения по типу интерметаллидов с другими компонентами отходов (табл. 4).

Образование Pd в процессе остекловывания азотнокислых растворов происходит при термическом разложении нитрата по уравнениям:

$$2Pd(NO_3)_2 \xrightarrow{170°C} 2PdO + 4NO + 3O_2, \quad (1)$$

$$2PdO \xrightarrow{860°C} 2Pd + O_2. \quad (2)$$

Из реакции (2) следует, что разложение до палладия происходит при достаточно высокой температуре (более 860 °С), поэтому во время варки стекла (1 150 °С, 2 ч) он не успевал прореагировать с другими элементами. Более продолжительное время нахождения при данной температуре (12 ч) приводило к появлению в расплаве стекла новых химических соединений с теллуром и никелем, что в целом характерно для Pd из-за его относительно высокой реакционной способности [14].

Плотности палладия и некоторых его соединений с теллуром приведены в табл. 4, где для сравнения показан этот параметр для БСС при включении 20 мас.% отходов.

Таблица. 4. Плотность палладия и некоторых его соединений с теллуром

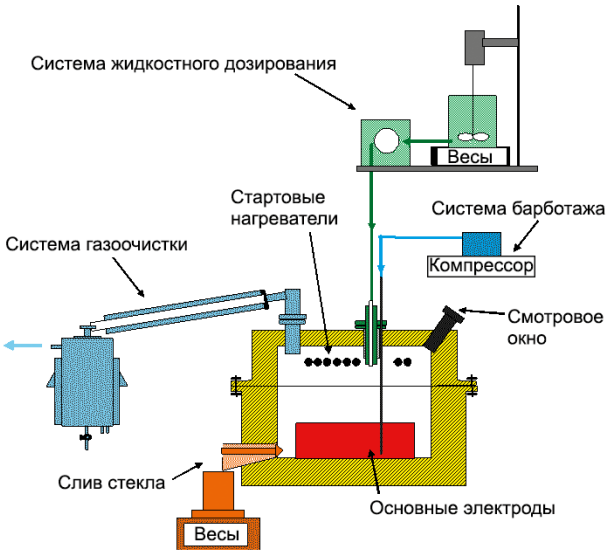
Соединение	Плотность, г/см^3
Pd	12,0 [15]
PdTe	9,1 [14]
Pd_3Te_2	9,9 [16]
Pd_9Te_4	9,6 [18]
Pd_20Te_7	10,2 [17]
БСС	2,6 [13]

Такое большое различие по плотности приводит к тому, что дисперсные фазы осаждаются в нижние слои расплавленного стекла, причем скорость процесса может быть, согласно [4], обратно пропорциональна вязкости расплава. В данном эксперименте, при высоте уровня расплава в тигле ~ 12,5 см и его выдержке в течение 12 ч, скорость седиментации основной массы интерметаллидов составила примерно 10 мм/ч.

Эксперименты на установке ЭП-5

Установка ЭП-5 представляла собой керамический плавитель с прямым (Джоулевым) нагревом и максимальной емкостью по стеклу 5 л, оснащенный придонным сливным устройством, обеспечивающим полное опорожнение камеры плавления от расплава.

Он был снабжен стартовыми электродами из карбида кремния для получения первоначальной ванны расплава с необходимой электропроводностью. Крышка плавителя снабжена технологическим оборудованием для стыковки с системами дозирования и газоочистки, барботажным устройством, отверстиями для визуального контроля и отбора проб стекла (рис. 10).



Параметр	Значение
Рабочая температура, °С	1 200
Глубина ванны расплава, мм	210
Поверхность расплава, см^2	340
Средняя масса стекла, не более, кг	10
Материал огнеупора	Бакор-33
Материал электродов	ЭИ-652
Плотность тока, А/см^2	2
Сила тока, А	300
Мощность, кВт	22

Рис. 10. Схема установки ЭП-5 и ее основные технологические параметры

Для получения 4 кг стекла на установке ЭП-5 было подготовлено 3,2 кг стеклофритты такого же состава, как в эксперименте на СМК, в виде мелкой фракции, подготовленной аналогично, и 11,46 л модельного раствора с концентрацией по оксидам 64,74 г/л.

Протокол проведения эксперимента включал последовательность следующих операций:

1. В керамическую ванну плавителя загрузили часть стартового материала таким образом, чтобы электроды прямого нагрева были закрыты полностью (глубина ~ 8 см). Установили оголовок печи, подключив все коммуникации.

2. Включили системы газоочистки, водяного и воздушного охлаждения и КИПиА, а также нагрев стартовых (подсводных) нагревателей.

3. При достижении в верхнем слое стартового материала температуры 480 °С между электродами прямого нагрева пошел электрический ток. Постепенно повысили температуру расплава до 1150 °С. Досыпали в плавитель и проплавили остатки стартового материала.

4. Выдержали расплав при температуре 1150 °С в течение 1,5 ч.

5. В емкость миксера дозатора был загружен модельный раствор ВАО объемом 11,45 л и порошкообразная стеклофритта массой 3015 г, при этом в нем поддерживалось постоянное интенсивное перемешивание. Суммарный объем полученной пульпы составил ~ 12,5 л.

6. Приступили к жидкостному дозированию пульпы. При скорости подачи 3 л/ч достигли максимальной производительности работы побудительного насоса системы газоочистки. Закончили дозирование и выдержали расплав до полного проплавления «холодной шапки» на его поверхности.

7. Через крышку плавителя установили в центр ванны до самого дна барботажную трубку из инконеля (ДУ 4 мм), через которую стали подавать сжатый воздух с расходом 5 дм^3/мин непрерывно в течение 12 ч.

8. Отключили барботаж и слили расплав стекла через нижнее придонное устройство в металлический разборный контейнер.

С учетом конструкции плавителя ЭП-5 первые порции стекла сливались со дна, а последние соответствовали верхним слоям ванны расплава. Данный процесс и полученный слиток стекла в разборном контейнере показаны на рис. 11. Его верх и низ обозначены «В» и «Н» на поддоне, при этом нижняя часть слитка соответствовала придонным порциям расплава.

Рис. 11. Слив расплава стекла из печи ЭП-5 (а) и фотография его блока в разборном контейнере (б)

По результатам РСМА проб из верхней, средней и нижней частей стеклоблока были рассчитаны коэффициенты вариации (табл. 5), согласно которым его состав по макрокомпонентам был однородным ($K < 10\,\%$).

В пробах стекла из верхних частей стеклоблока были обнаружены дисперсные включения с поперечным размером от 10 до 100 мкм, которые распределены неравномерно (рис. 12). Идентифицирован их следующий химический состав по данным РСМА (мас. %): Pd — 92,9, Te — 7,1.

Таблица 5. Коэффициент вариации (K, %) макрокомпонентов стекла, полученного в печи ЭП-5 с барботажем в течение 12 ч

Образец	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3	MnO	La_2O_3	Cs_2O	Ce_2O_3
K, %	1,26	2,36	2,66	9,18	3,96	2,62	5,54	6,51

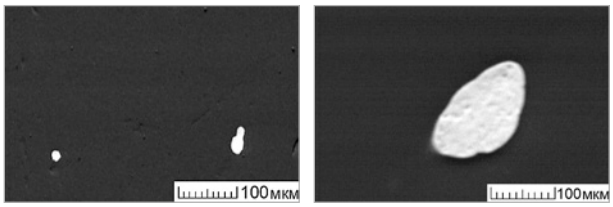


Рис. 12. СЭМ-изображения стекла. Светлые включения — Pd-Te

Однако в нижних частях стеклоблока, соответствующих придонным слоям расплава в плавителе, после их фрагментации были обнаружены многочисленные металлоподобные блестящие включения, которые в условиях перемешивания не образовали конгломерат, как в эксперименте на установке СМК с выдержкой без перемешивания (рис. 13).

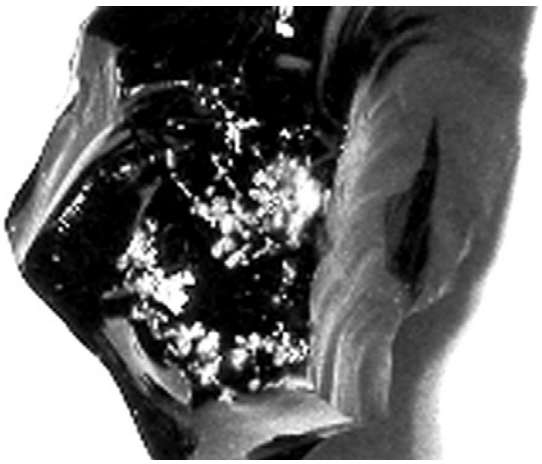


Рис. 13. Фотография образца стекла из нижней части слитка в разборном контейнере

По результатам РСМА состав этих включений соответствовал теллуридам палладия с содержанием палладия 84—95 мас. % и теллура 5—16 мас. %.

После полного слива расплава и охлаждения печи верхняя крышка была демонтирована для осмотра керамической ванны с остатками стекла (рис. 14).

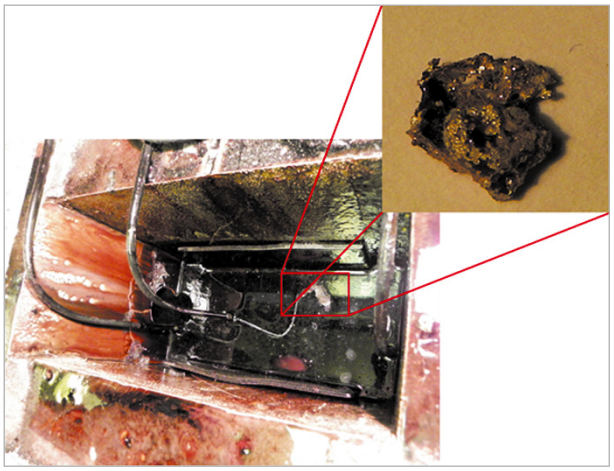


Рис. 14. Фотография ванны плавителя ЭП-5 после слива стекла с палладием

На горизонтальном дне ванны остался тонкий слой застывшего стекла, в котором присутствовали мелкие блестящие частицы, вероятно, теллуридов палладия. Кроме того, в ее правой части вдали от сливного устройства был обнаружен металлический слиток (рис. 14). СЭМ-изображения его участков приведены на рис. 15.

Таблица 6. Результаты РСМА слитка (номера спектров на рис. 15)

Номер спектра	Pd	Ni	Te	Сумма
1	8,9	87,7	1,6	97,8
2	63,4	4,6	32,0	100,0
3	67,3	1,5	31,2	100,0

По результатам РСМА участки темного цвета на рис. 15 — дендритовидные фазы с высоким содержанием никеля и небольшим — палладия (табл. 6, спектр 1), а области более светлого оттенка по составу можно отнести к теллуридам палладия (табл. 6, спектры 2 и 3).

Наличие таких фаз, которые отсутствовали в эксперименте на СМК, объясняется более сильной коррозией хром-никелевого композита ЭП-632 в условиях перемешивания расплава при повышенных токовых нагрузках.

Заключение

По результатам изучения поведения палладия при остекловывании модельных ВАО ОДЦ ГХК с выдержкой расплава 12 ч без принудительного перемешивания и при его использовании показано:

1. Растворимость палладия в стекле при температуре 1 150 °С составила около 0,1 мас.%, как с принудительным перемешиванием, так и без него.
2. Палладий активно взаимодействует с такими компонентами отходов, как теллур, хром и никель, образуя сплавы и интерметаллиды с плотностью, превышающей плотность стекла почти в 3,5 раза.
3. В тигле-плавителе без принудительного перемешивания расплава за 12 ч произошла практически полная седиментация соединений палладия с теллуром и никелем, образовав вязкий шлам на дне в виде конгломерата, который не слился через фильеру при 1 150 °С.
4. В керамическом плавителе с Джоулевым нагревом соединения палладия с теллуром, при барботировании расплава сжатым воздухом в течение 12 ч, осели на дно в виде хаотично сформированных частиц без образования крупного конгломерата. После полного слива расплава на дне керамической ванны был обнаружен небольшой металлический слиток, образованный частицами Pd, Te и Ni разного состава.

Проведенные эксперименты и результаты недавнего анализа причин выхода из строя японского керамического плавителя с коническим дном [19] указывают на необходимость учета

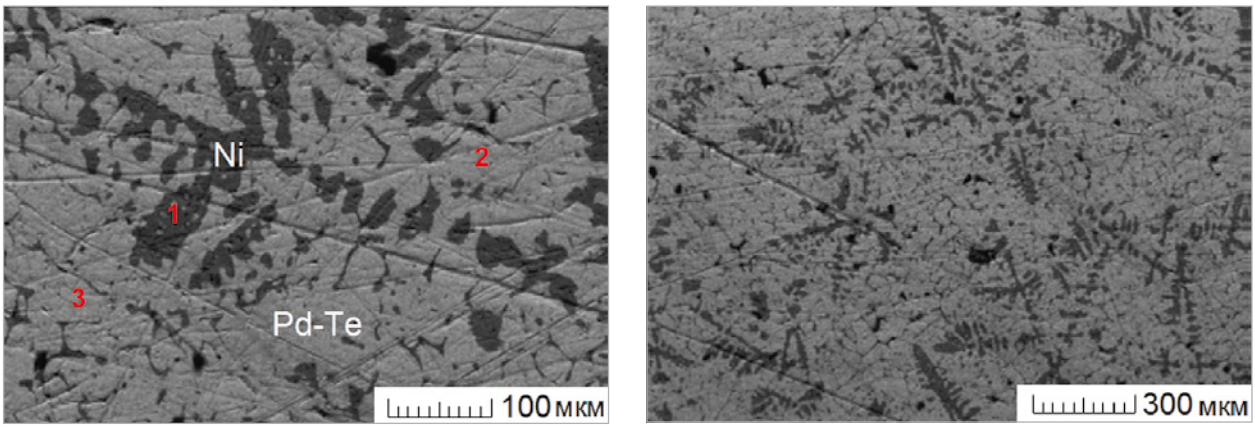


Рис. 15. СЭМ-изображения слитка со дна ванны плавителя ЭП-5

химического взаимодействия компонентов отходов в расплаве с появлением нерастворимых соединений высокой плотности и времени накопления этих соединений в нижней конической части плавителя при моделировании процессов инициации и остановки слива стекломассы, которое в настоящее время проводится на ФГУП «ПО «Маяк» [20].

Литература

1. *Igarashi H., Kawamura K., Takahashi T.* Effects of noble metal elements on viscosity and electrical resistivity of simulated vitrified products for high-level liquid waste // MRS Online Proceedings Library. 1991. Vol. 257. Pp. 169—176. DOI: 10.1557/PROC-257-169.
2. *Kelm M., Oser B.* The platinum metals in HLLW — glass products // MRS Online Proceedings Library. 1991. Vol. 257. Pp. 177—181. DOI: 10.1557/PROC-257-177.
3. *Pacaud F., Fillet C., Jacquet-Francillon N.* Effect of platinoids on French LWR reference glass properties // MRS Online Proceedings Library. 1991. Vol. 257. Pp. 161—167. DOI: 10.1557/PROC-257-161.
4. *Nakajima M., Ohyama K., Morikawa Y. et al.* Sedimentation behavior of noble metal particles in simulated high-level waste borosilicate glasses // International Nuclear Fuel Cycle Conference "Global 2013", Salt Lake City, Utah, September 29 — October 3, 2013. Pp. 460—465.
5. *Machado N-M. P., Pereira L., Neyret M. et al.* Influence of platinum group metal particle aggregation on the rheological behavior of a glass melt // Journal of Nuclear Materials. 2022. Vol. 563. P. 153618. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2022.153618.
6. *Бураков Б. Е., Похитонов Ю. А., Рязанцев В. И. и др.* Определение массы и состава осадков, образующихся при растворении облученного оксидного топлива реактора ВВЭР // Радиохимия. 2010. Т. 52. № 4. С. 342—345.
7. *Labe V., Hollebecque J. F., Gruber P. et al.* Incorporation of noble metals in high-level waste borosilicate glass: focus on vitrification process development — 14067 // Waste Management 2014 Conference, Phoenix, Arizona, March 2—6, 2014. P. 12.
8. *Uruga K., Sawada K., Enokida Y. et al.* Vitrification of high-level radioactive waste considering the behavior of platinum group metals // Progress in Nuclear Energy. 2008. Vol. 50. Pp. 514—517. DOI: 10.1016/j.pnucene.2007.11.036.
9. *Fleisch J., Gruenewald W., Pfeifer W. et al.* Radioactive start-up of the German VEK vitrification plant — 10089 // Waste Management 2010 Conference, Phoenix, Arizona, March 7—11, 2010. P. 5.
10. *Ремизов М. Б., Мелентьев А. Б., Шайдуллин С. М. и др.* Разработка и испытания эвакуируемого малогабаритного плавителя прямого джоулевого нагрева дизайна ФГУП «ПО «МАЯК» для отверждения ЖРО от переработки ОЯТ в боросиликатное стекло в рамках создания нового комплекса остекловывания ВАО // Радиоактивные отходы. 2024. № 1 (26). С. 35—46. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-1-35-46.
11. *Fedorov Yu. S., Zilberman B. Ya., Goletskiy N. D. et al.* Peculiarities of highly burned-up NPP SNF reprocessing and new approach to simulation of solvent extraction processes — 8155 // International Nuclear Fuel Cycle Conference «Global 2013», Salt Lake City, Utah, September 29 — October 3, 2013. Pp. 69—78.
12. *Алой А. С., Самойлов С. Е., Крецер Ю. Л., Кольцова Т. И.* Изучение поведения МПГ при остекловывании модельных ВАО ОДЦ ГХК на установке ЭП-5 // Радиохимия—2012 : VII Российская конференция по радиохимии. Тезисы докладов. 15—19 октября 2012 г., Димитровград. — Димитровград, ООО «ВДВ «ПАК», 2012. С. 194.
13. *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.
14. *Chakrabarti C. K., Kumar N., Mishra R. K. et al.* Palladium telluride within nuclear waste containing borosilicate glass // Progress in Nuclear Energy. 2022. Vol. 148. P. 104236. DOI: 10.1016/j.pnucene.2022.104236.
15. *Никольский Б. П.* Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. — Л. : Химия, 1971. 1168 с.
16. *Matkovic P., Schubert K.* Kristallstruktur von Pd_3Te^2 // Journal of the Less Common Metals. 1977. Vol. 52. Pp. 217—220. DOI: 10.1016/0022-5088(77)90004-2.
17. *Wopersnow W., Schubert K.* Kristallstruktur von Pd_20Sb_7 und Pd_20Te_7 // Journal of the Less Common Metals. 1977. Vol. 51. P. 35—44. DOI:10.1016/0022-5088(77) 90171-0.
18. *Matkovic P., Schubert K.* Kristallstruktur von Pd_9Te_4 // Journal of the Less Common Metals. 1978. Vol. 58. P. 39—46. DOI: 10.1016/0022-5088(78) 90205-9.
19. *Sakai A., Weisenburger S., Pegg I. L., Ishida S.* Issues associated with yellow phase formation and other disruptions in japanese high-level waste vitrification and their improvement // Nuclear Technology. 2024. Vol. 210. P. 1054—1077. DOI: 10.1080/00295450.2023.2266612.
20. *Горский Ю. А., Евстратов Д. С., Мельникова Н. В. и др.* Особенности разработки цифрового двойника эвакуируемого малогабаритного плавителя прямого джоулевого нагрева дизайна ФГУП «ПО «Маяк» // Радиоактивные отходы. 2025. № 2 (31). С 45—59. DOI: 10.25283/2587-9707-2025-2-45-59.

Информация об авторах

Алой Альберт Семенович, доктор технических наук, главный научный сотрудник отделения прикладной радиохимии, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр-кт, д. 28), e-mail: aloy@khlopin.ru.

Рябков Дмитрий Викторович, кандидат технических наук, заместитель генерального директора по науке, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр-кт, д. 28), e-mail: dryabkov@khlopin.ru.

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

Серебрянских Родион Александрович, младший научный сотрудник, АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина» (194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр-кт, д. 28), e-mail: radion.serebro@khlopin.ru.

Библиографическое описание статьи

Алой А. С., Рябков Д. В., Карпович Н. Ф., Крецер Ю. Л., Серебрянских Р. А. Изучение поведения палладия при остекловывании модельных ВАО ОДЦ ГХК // Радиоактивные отходы. 2026. № 3 (36). С. 43—54. DOI: 10.25283/2587-9707-2026-3-43-54.

INVESTIGATION OF PALLADIUM BEHAVIOR DURING THE VITRIFICATION OF MODEL HLW FROM EDC MCC

Aloy A. S., Ryabkov D. V., Karpovich N. F., Kretser Yu. L., Serebryanskikh R. A.

JSC "V. G. Khlopin Radium Institute", St. Petersburg, Russia

Article received on May 15, 2026

The study elaborates on the behavior of palladium, namely, during model borosilicate glass boiling in two types of installations: under bubbling conditions and during long-term melt exposure. In all cases, the solubility of palladium in borosilicate glass was about 0.1 wt.% both with and without forced mixing. The study shows that long-term melt exposure results in dispersed phases with different ratios of Pd, Te, Ni, Cr *elements, the density of which is significantly higher than the one of glass, which leads to fairly rapid sedimentation of dispersed phases and sludge formation that tend to accumulate at the bottom of the melter and, thus, may interfere with the periodic, repetitive operations of glass mass draining through the lower drain device.*

Keywords: *HLW vitrification, platinum group metals, palladium, sedimentation, borosilicate glass, dispersed phases, radioactive waste.*

Reference

1. Igarashi H., Kawamura K., Takahashi T. Effects of noble metal elements on viscosity and electrical resistivity of simulated vitrified products for high-level liquid waste. *MRS Online Proceedings Library,* 1991, vol. 257, pp. 169—176. DOI: 10.1557/PROC-257-169.
2. Kelm M., Oser B. The platinum metals in HLLW — glass products. *MRS Online Proceedings Library,* 1991, vol. 257, pp. 177—181. DOI: 10.1557/PROC-257-177.
3. Pacaud F., Fillet C., Jacquet-Francillon N. Effect of platinoids on French LWR reference glass properties. *MRS Online Proceedings Library,* 1991, vol. 257, pp. 161—167. DOI: 10.1557/PROC-257-161.
4. Nakajima M., Ohyama K., Morikawa Y. et al. Sedimentation behavior of noble metal particles in simulated high-level waste borosilicate glasses. *International Nuclear Fuel Cycle Conference "Global 2013",* Salt Lake City, Utah, September 29 — October 3, 2013. Pp. 460—465.
5. Machado N-M. P., Pereira L., Neyret M. et al. Influence of platinum group metal particle aggregation on the rheological behavior of a glass melt. *Journal of Nuclear Materials,* 2022, vol. 563, p. 153618. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2022.153618.
6. Burakov B. E., Pohitonov Yu. A., Ryazancev V. I. et al. Opredelenie massy i sostava osadkov, obrazuyushchihsya pri rastvorenii obluchennogo oksidnogo topliva reaktora VVER [Determination of the weight and composition of the precipitates formed in the course of dissolution of irradiated WWER oxide fuel]. *Radiohimiya — Radiochemistry,* 2010, vol. 52, no. 4, pp. 342—345.
7. Labe V., Hollebecque J. F., Gruber P. et al. Incorporation of noble metals in high-level waste borosilicate glass: focus on vitrification process development — 14067. *Waste Management 2014 Conference,* Phoenix, Arizona, March 2—6, 2014. P. 12.
8. Uruga K., Sawada K., Enokida Y. et al. Vitrification of high-level radioactive waste considering the behavior of platinum group metals. *Progress in Nuclear Energy,* 2008, vol. 50, pp. 514—517. DOI: 10.1016/j.pnucene.2007.11.036.
9. Fleisch J., Gruenewald W., Pfeifer W. et al. Radioactive start-up of the German VEK vitrification plant — 10089. *Waste Management 2010 Conference*, Phoenix, Arizona, March 7—11, 2010. P. 5.
10. Remizov M. B., Melentyev A. B., Shaidullin S. M. et al. Razrabotka i ispytaniya evakuiruemogo malogabaritnogo plavitelya pryamogo dzhoulevogo nagreva dizajna FGUP "PO "MAYAK" dlya otverzhdeniya ZhRO ot pererabotki OYaT v borosilikatnoe steklo v ramkah sozdaniya novogo kompleksa osteklovyvaniya VAO [Evacuable Small-Sized Direct Joule-Heated Melter Designed by PA Mayak to Immobilize LRW from SNF Reprocessing into Borosilicate Glass Developed and Tested as Part of a New HLW Vitrification Complex]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste,* 2024, no. 1 (26), pp. 35—46. DOI: 10.25283/258 -9707-2024-1-35-46.
11. Fedorov Yu. S., Zilberman B. Ya., Goletskiy N. D. et al. Peculiarities of highly burned-up NPP SNF reprocessing and new approach to simulation of solvent extraction processes — 8155. *International Nuclear Fuel Cycle Conference "Global 2013",* Salt Lake City, Utah, September 29 — October 3, 2013, p. 69—78.
12. Aloy A. S., Samoilov S. E., Krecer Yu. L., Kol'cova T. I. *Izuchenie povedeniya MPG pri osteklovyvanii model'nyh VAO ODC GHK na ustanovke EP-5* [Study of the MPG behavior during vitrification of model HLW from EDC MCC at the EP-5 installation]. *VII Rossijskaya konferenciya po radiohimii "Radiohimiya 2012"* [VII Russian Radiochemistry Conference Radiochemistry 2012], Dimitrovgrad, October 15—19, 2012. Dimitrovgrad, VDV "PAK" Publ., 2012. P. 194.
13. Aloy A. S., Trofimenko A. V., Koltsova T. I., Nikandrova M. V. Fiziko-himicheskie harakteristiki osteklovannyh model'nyh VAO ODC GHK [Physico-chemical characteristics of the vitrified simulated HLW at EDC MCC]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste,* 2018, no. 4 (5), pp. 67—75.
14. Chakrabarti C. K., Kumar N., Mishra R. K. et al. Palladium telluride within nuclear waste containing borosilicate glass. *Progress in Nuclear Energy,* 2022, vol. 148, p. 104236. DOI: 10.1016/j.pnucene.2022.104236.
15. Nikol'skij B. P. *Spravochnik himika. Tom 2. Osnovnye svoystva neorganicheskikh i organicheskikh soedineniy* [Chemist's Handbook. Volume 2. Basic properties of inorganic and organic compounds]. Leningrad, Himiya Publ., 1971. 1168 p.
16. Matkovic P., Schubert K. Kristallstruktur von Pd_3Te_2. *Journal of the Less Common Metals,* 1977, vol. 52, pp. 217—220. DOI: 10.1016/0022-5088(77)90004-2.
17. Wopersnow W., Schubert K. Kristallstruktur von Pd_20Sb_7 und Pd_20Te_7. *Journal of the Less Common Metals,* 1977, vol. 51, pp. 35—44. DOI:10.1016/0022-5088(77)90171-0.
18. Matkovic P., Schubert K. Kristallstruktur von Pd9Te4. *Journal of the Less Common Metals,* 1978, vol. 58, pp. 39—46. DOI: 10.1016/0022-5088(78)90205-9.
19. Sakai A., Weisenburger S., Pegg I. L., Ishida S. Issues associated with yellow phase formation and other disruptions in japanese high-level waste vitrification and their improvement. *Nuclear Technology,* 2024, vol. 210, pp. 1054—1077. DOI: 10.1080/00295450.2023.2266612.
20. Gorsky Yu. A., Evstratov D. S., Melnikova N. V. et al. Osobennosti razrabotki tsifrovogo dvoynika evakuiruyemogo malogabaritnogo plavitelya

pryamogo dzhoulevogo nagreva dizayna FGUP "PO "Mayak" [Special considerations related to the digital twin development for an evacuable small-sized direct Joule heating melter designed by PA Mayak]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste,* 2025, no. 2 (31), pp. 45—59. DOI: 10.25283/2587-9707-2025-2-45-59.

Information about the authors

Aloy Albert Semenovich, Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher at the Department of Applied Radiochemistry, JSC "V. G. Khlopin Radium Institute" (28, 2nd Murinsky Ave., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: aloy@khlopin.ru.

Ryabkov Dmitry Viktorovich, PhD in Technical Sciences, Deputy General Director for Science, JSC "V. G. Khlopin Radium Institute" (28, 2nd Murinsky Ave., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: dryabkov@khlopin.ru.

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

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

Serebryanskikh Rodion Aleksandrovich, Junior Researcher, JSC "V. G. Khlopin Radium Institute" (28, 2nd Murinsky Ave., Saint Petersburg, 194021, Russia), e-mail: radion.serebro@khlopin.ru.

Bibliographic description

Aloy A. S., Ryabkov D. V., Karpovich N. F., Kretser Yu. L., Serebryanskikh R. A. Investigation of Palladium Behavior during the Vitrification of Model HLW from EDC MCC. *Radioactive Waste,* 2026, no. 3 (36), pp. 43—54. DOI: 10.25283/2587-9707-2026-3-43-54. (In Russian).