

**ЛЕГКОПЛАВКИЕ ФТОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ****А.И. Соловьев, В.М. Малютина***ФГУП «Сибирский химический комбинат»*

Показана перспективность применения легкоплавких фторидных композиций для фиксации радиоактивных отходов. Получены различные фторидные стеклообразные композиции, определены их температуры плавления и скорости выщелачивания в воде. Наилучшие результаты показало стекло типа ZBLA, в котором фторид лантана был заменен неразделенной смесью фторидов РЗЭ цериевой подгруппы в природном соотношении. Стекло содержит (мас. %):  $ZrF_4$  – 58,  $BaF_2$  – 32,  $AlF_3$  – 4,  $(PЗЭ)F_3$  – 6. Температура его плавления  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , скорость выщелачивания  $1,6 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·сут. Существуют возможности дальнейшего снижения скорости выщелачивания.

Фиксация радиоактивных отходов в стекле является одной из наиболее изученных форм их отверждения. На практике для этой цели используют фосфатные и боросиликатные стекла, обладающие хорошими стеклообразующими характеристиками. Они также имеют более низкие по сравнению с другими известными, например алюмосиликатными, стеклами температуры плавления и стеклообразования (на уровне  $1100 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ). Однако и эти температуры достаточно высоки. Поэтому реализация способов фиксации радиоактивных отходов достаточно сложна из-за ненадежности работы оборудования при таких высоких температурах и с такими агрессивными материалами, как стекла в расплавленном состоянии. Кроме того, в таких стеклах практически не фиксируется радиоактивный изотоп цезий-137 из-за высокой летучести ионов цезия.

Предварительные исследования показали перспективность использования для этой цели эвтектической смеси, содержащей (мас. %):  $CaF_2$  – 30,  $MgF_2$  – 30 и  $BaF_2$  – 40. Однако такая смесь, как показали исследования, также имеет довольно высокую температуру плавления (не ниже  $780\text{ }^\circ\text{C}$ ) и к тому же пониженную стойкость к выщелачиванию в воде (до  $10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·сутки). Поэтому интерес вызвали фторцирконатные стекла типа ZBLA, состоящие из фторидов циркония, бария, лантана и алюминия, с температурой плавления в пределах  $400 - 600\text{ }^\circ\text{C}$  в зависимости от соотношения компонентов [1].

Для выбора состава фторидного стекла, обладающего наименьшей скоростью выщелачивания в воде и в то же время низкой температурой синтеза, готовили стекла с различными соотношениями компонентов. За базовый образец было принято стекло, содержащее (мас. %):  $ZrF_4$  – 58,  $BaF_2$  – 33,  $LaF_3$  – 4 и  $AlF_3$  – 5. Это стекло имело температуру плавления  $393\text{ }^\circ\text{C}$ .

В качестве компонентов стекла использовали безводные фториды бария и алюминия, выпускаемые отечественной промышленностью в виде химреактивов. Тетрафторид циркония получали фторированием циркона Туганского месторождения элементарным фтором при температуре  $450 - 500\text{ }^\circ\text{C}$  с последующей сублимационной отгонкой его от недофторированного циркона и других нелетучих примесей в вакууме при температуре  $750 - 850\text{ }^\circ\text{C}$ . Вместо трифторида лантана использовали неразделенную смесь фторидов редкоземельных элементов цериевой подгруппы, полученную фторированием на 99,5 % оксидной смеси редкоземельных элементов, выделяемой при переработке лопаритовых концентратов Ревдинского месторождения.

В соответствии с планом эксперимента, рекомендованным В.В. Налимовым [2], приготовили 8 образцов стекломасс, в которых содержание  $BaF_2$  должно меняться с шагом 2, а фторидов лантана и алюминия – с шагом 1 % молн. Матрица эксперимента и скорости растворения образцов стекла при их 25-суточной выдержке в дистиллированной воде, являющиеся функцией отклика, приведены в табл. 1. Масса исследуемых образцов составляла 50 г.

Таблица 1

**Характеристики образцов стекла на 1-м этапе исследований**

№ смеси	Содержание ингредиентов в смеси, % молн.				Скорость растворения образцов после 25-дневной выдержки, г/см <sup>2</sup> ·сутки
	ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	(PЗЭ)F <sub>3</sub>	
	x	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	
1	54	35	6	5	1,78 · 10 <sup>-3</sup>
2	58	31	6	5	1,82 · 10 <sup>-4</sup>
3	56	35	4	5	3,70 · 10 <sup>-3</sup>
4	60	31	4	5	9,20 · 10 <sup>-4</sup>
5	56	35	6	3	7,14 · 10 <sup>-4</sup>
6	60	31	6	3	2,60 · 10 <sup>-4</sup>
7	58	35	4	3	1,14 · 10 <sup>-3</sup>
8	62	31	4	3	2,47 · 10 <sup>-3</sup>

Для приготовления образцов смесь исходных компонентов, взятых в заданном соотношении, тщательно перемешивали, сплавляли в никелевых тиглях при температуре 700 °С в течение 1 часа. После этого плав сливали на никелевую подложку, охлаждали до затвердевания, а затем до комнатной температуры. Охлажденный плав измельчали до размеров частиц не более 0,3 мм, перемешивали, определяли его температуру плавления и повторно сплавляли в течение 1 часа при температуре, на 25 % выше точки плавления.

Повторный плав выливали на массивную никелевую подложку толщиной 5 мм, нагретую до 200 °С, и накрывали никелевой пластиной такой же толщины таким образом, чтобы она находилась на расстоянии 5 мм от зеркала расплава. Из застывшего плава после охлаждения вырезали на алмазном круге квадратные пластины со стороной квадрата 20 мм. Пластины шлифовали по всем поверхностям, взвешивали с точностью до 10<sup>-5</sup> г и измеряли с точностью до 0,05 мм.

По результатам убыли массы каждой пластины после выдержки ее в дистиллированной воде определяли скорость растворения материала, из которого была изготовлена пластина. Для этого пластины выдерживали в дистиллированной воде при 25 °С в течение 25 суток, после чего извлекали из воды, ополаскивали 96 % этиловым спиртом и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80 °С и давлении 300 – 1000 кПа в течение 1 часа.

Высушенные образцы взвешивали и по убыли массы и времени выдержки в воде рассчитывали скорости растворения (см. табл. 1).

Для описания зависимости скорости растворения от состава использовали уравнение, имеющее вид:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{1,2} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{1,3} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{2,3} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{1,2,3} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3, \quad (1)$$

Значения коэффициентов  $b_i$  рассчитывали следующим образом:

$$b_0 = \sum y_i / n,$$

$$b_j = \sum y_i \cdot x_{ij} / n,$$

$$b_{jk} = \sum y_i \cdot x_j \cdot x_k / n,$$

$$b_{1,2,3} = \sum y_i \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 / n,$$

где  $k \neq j$

Подставляя в уравнение (1) значения  $b_i$  и  $x_i$ , получим

$$y = 1,766 \cdot 10^{-3} + 7,11 \cdot 10^{-5} \cdot x_1 + 2,95 \cdot 10^{-4} \cdot x_2 + 3,18 \cdot 10^{-5} \cdot x_2 - 2,91 \cdot 10^{-4} \cdot x_1 \cdot x_2 + 8,74 \cdot 10^{-4} \cdot x_1 \cdot x_2 - 2,18 \cdot 10^{-4} \cdot x_2 \cdot x_3 - 1,52 \cdot 10^{-4} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (2)$$

Из анализа уравнения (2) видно, что растворимость  $y$  увеличивается с повышением концентрации  $x_1$  ( $\text{BaF}_2$ ), но снижается с повышением концентрации  $x_2$  ( $\text{AlF}_3$ ) и  $x_3$  ( $\text{PЗЭF}_3$ ).

Исходя из анализа уравнения (2) и условий составления матрицы для полнофакторного эксперимента, было приготовлено 8 новых композиций с максимальным постоянным содержанием фторидов РЗЭ в количестве 6 %.

Содержание компонентов в композициях откорректированного состава представлено в табл. 2.

Таблица 2

Состав образцов стекла с постоянным содержанием смеси фторидов РЗЭ

№ смесей	Содержание ингредиентов в смесях, % мольн.			
	ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	(PЗЭ)F <sub>3</sub>
1	56	32	6	6
2	58	30	6	6
3	58	32	4	6
4	60	30	4	6
5	54	36	4	6
6	56	34	4	6
7	56	36	2	6
8	58	34	2	6

Стекла аналогичных составов нашли широкое применение в стекловолоконной оптике [1]. В перспективе они могут использоваться и в качестве покрытий для защиты от коррозии различных металлов, о чем также свидетельствуют их характеристики, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Свойства образцового стекла

№ смесей	Скорость растворения смеси в воде (г/см <sup>2</sup> ·сутки) в зависимости от времени выдержки, сут.							Температура плавления, °С
	8	18	25	34	41	48	72	
1	1,9x10 <sup>-4</sup>	2,1x10 <sup>-4</sup>	8,9x10 <sup>-5</sup>	2,1x10 <sup>-4</sup>	1,8x10 <sup>-4</sup>	2,5x10 <sup>-4</sup>	3,9x10 <sup>-5</sup>	406
2	2,0x10 <sup>-4</sup>	1,9x10 <sup>-4</sup>	2,7x10 <sup>-5</sup>	1,6x10 <sup>-4</sup>	1,7x10 <sup>-4</sup>	3,0x10 <sup>-4</sup>	4,5x10 <sup>-5</sup>	355
3	1,7x10 <sup>-4</sup>	1,1x10 <sup>-4</sup>	1,1x10 <sup>-4</sup>	1,4x10 <sup>-4</sup>	1,6x10 <sup>-4</sup>	3,5x10 <sup>-4</sup>	1,6x10 <sup>-6</sup>	350
4	1,9x10 <sup>-4</sup>	2,1x10 <sup>-4</sup>	3,9x10 <sup>-5</sup>	6,0x10 <sup>-5</sup>	1,8x10 <sup>-4</sup>	1,3x10 <sup>-4</sup>	7,4x10 <sup>-6</sup>	400
5	1,6x10 <sup>-4</sup>	0,9x10 <sup>-4</sup>	8,7x10 <sup>-4</sup>	3,0x10 <sup>-5</sup>	1,2x10 <sup>-4</sup>	2,0x10 <sup>-4</sup>	3,1x10 <sup>-5</sup>	340
6	1,5x10 <sup>-4</sup>	0,6x10 <sup>-4</sup>	6,2x10 <sup>-5</sup>	9,5x10 <sup>-5</sup>	1,1x10 <sup>-4</sup>	2,8x10 <sup>-4</sup>	5,0x10 <sup>-5</sup>	375
7	1,3x10 <sup>-4</sup>	0,2x10 <sup>-4</sup>	4,5x10 <sup>-4</sup>	2,6x10 <sup>-4</sup>	1,6x10 <sup>-4</sup>	2,9x10 <sup>-4</sup>	1,2x10 <sup>-5</sup>	340
8	1,8x10 <sup>-4</sup>	2,3x10 <sup>-4</sup>	1,8x10 <sup>-5</sup>	2,0x10 <sup>-5</sup>	1,2x10 <sup>-4</sup>	1,8x10 <sup>-4</sup>	4,7x10 <sup>-5</sup>	360

Из сравнения результатов, представленных в табл. 1 и 3, следует, что растворимость в воде композиций с откорректированным в соответствии с планом эксперимента содержанием ингредиентов, предполагающим содержание фторидов РЗЭ в количестве 6 %, на порядок ниже, чем в первичных композициях.

Анализ полученных результатов показал также, что скорость растворения всех композиций снижается с увеличением времени их выдержки в воде. При 72-суточной выдержке растворимость композиций № 3 и 4 достигает пределов, отвечающих требованиям к стеклам, применяемым для фиксации радиоактивных отходов.

Кроме того, скорость растворения композиций снижается со снижением в них содержания фторида бария, что соответствует выводам из анализа уравнения (2) и иллюстрируется на примерах композиций состава № 3 и 4.

Все рассмотренные композиции имеют температуры плавления не выше 406 °С, т.е. значительно ниже, чем у боросиликатных и фосфатных стекол, применяемых для фиксации радиоактивных отходов.

Следует отметить, что имеются значительные резервы снижения скорости растворения в воде фторидных композиций увеличением содержания в них фторидов редкоземельных элементов и введением в их состав небольших количеств (до 1 – 2 %) кислородных соединений циркония, алюминия и РЗЭ. Предполагается, что при этом возможно незначительное (до 500 °С) повышение температуры плавления целевых композиций.

Низкие температуры плавления и скорости выщелачивания фторцирконатных стекол позволяют фиксировать в их составе фториды щелочных элементов, в частности фторид натрия, содержащий изотопы  $^{22}\text{Na}$  и  $^{24}\text{Na}$ , который получается при переработке жидкометаллического теплоносителя быстросейтронного реактора.

Наиболее удобным является способ восстановления радиоактивным натрием тетрафторида циркония, введенного в стеклообразующую шихту в избытке по отношению к стехиометрии реакции взаимодействия его с натрием. При этом получается фторид натрия в количестве, соответствующем его содержанию в шихте. Металлический натрий может быть диспергирован в расплавленном состоянии на поверхности частиц измельченной смеси всех компонентов шихты кроме фторида натрия. Инициирование взаимодействия и процесс стеклообразования целесообразно проводить в тигле, содержимое которого по всему объему нагревается токами высокой частоты.

Полученный в таких условиях образец стекла типа ZBLAN [3] с имитацией радиоактивного натрия смесью его стабильных изотопов в природном соотношении, содержащий в своем составе (% молн.):  $\text{ZrF}_4 - 53,5$ ;  $\text{BaF}_2 - 20,0$ ;  $(\text{La, Pr, Nd})\text{F}_3 = 4,0$ ;  $\text{AlF}_3 - 2,5$  и  $\text{NaF} - 20,0$ , имел температуру плавления 660 °С и скорость выщелачивания натрия после 3 месячной выдержки в дистиллированной воде на уровне  $2,7 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·сутки.

#### Литература

1. Богданов В.Л., Панфилов К.В., Халиев В.Д. // Тез. докл. конф. "Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол". Рига, 25-26 апреля 1990 г. – Рига: Рижский технический университет, 1990. С.164.
2. Налимов В.В. Теория эксперимента. – М.: Наука, 1971.
3. Виноградова Н.Н., Дмитрук Л.Н., Котов М.И. О выделении микрочастиц из расплава фторцирконатных стекол // Высокочистые вещества. 1992. № 4. С. 119-122.

## LOW-MELTING FLUORIDE COMPOSITES FOR RADIOACTIVE WASTE FIXATION

A.I. Solovjev, V.M. Malyutina

*FUSE «Siberian Group of Chemical Enterprises»*

The outlook of low-melting fluoride composites application for radioactive waste fixation is shown. The different fluoride glass-like composites are obtained; their melting points and leaching rates in the water are determined. The glass of type ZBLA in which lanthanum fluoride is replaced by undivided mixture of cerium subgroup rare-earth elements in natural proportion shows the best results. The glass includes (% mass.):  $\text{ZrF}_4 - 58$ ,  $\text{BaF}_2 - 32$ ,  $\text{AlF}_3 - 4$ ,  $(\text{REE})\text{F}_3 - 6$ . The melting point is 350 °С, the leaching rate is  $1,6 \cdot 10^{-6}$