

УДК 54-11

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ
ПЛАВЛЕНИЯ, РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ДЛЯ УДАЛЯЕМОГО
МАЛОГАБАРИТНОГО ПЛАВИТЕЛЯ ДИЗАЙНА ФГУП «ПО «МАЯК»,
МЕТОДОМ СИМПЛЕКСНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ**

© 2024 г. Шайдуллин С. М., Чеснокова А. Ю., Козлов П. В., Ремизов М. Б.,
Джевелло К. А., Беланова Е. А.

*«Производственное объединение «Маяк»,
Россия, 456784, Челябинская обл., г. Озёрск, пр. Ленина, 31,
e-mail: shaidullinsergey@gmail.com*

Поступила в редакцию 14.08.2023

После доработки 26.12.2023

Принята к публикации 16.04.2024

В данной статье приведены результаты исследований 15 боросиликатных стекол с пониженной температурой варки разных составов с помощью метода математического планирования на симплексе. Для каждого стекла определены температура варки, однородность, а также скорость и степень выщелачивания в соответствии с ГОСТ Р 52126–2003 [1] и НП-019-2015 [2]. На основании полученных данных построены математические модели. В результате исследований определена наиболее перспективная область для дальнейшего исследования и разработки состава боросиликатного стекла для удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк».

Ключевые слова: остекловывание, боросиликатное стекло, химическая стойкость, температура варки, рентгенофазовый анализ, математическое планирование.

DOI: 10.31857/S0132665124020055, **EDN:** QYTPWG

Метод остекловывания обеспечивает иммобилизацию жидких высокоактивных отходов (далее — ВАО) в стеклоподобный компаунд для последующего безопасного длительного хранения и захоронения. В настоящее время промышленные установки по остекловыванию ВАО работают в России, США, Франции, Великобритании, Японии и Китае. Функционируют они с применением двух технологий остекловывания — в печах прямого электрического нагрева и в индукционных печах. Наиболее распространенной и отработанной является первая технология.

Ориентировочно в 2027 г. на ФГУП «ПО «Маяк» планируется запуск нового комплекса остекловывания, универсального по составу отверждаемых жидких радиоактивных отходов. Согласно разработанной концепции нового комплекса остекловывания в его составе предполагается использование двух эвакуируемых плавителей — прямого электрического нагрева на алюмофосфатном стекле и эвакуируемого малогабаритного плавителя прямого электрического нагрева на боросиликатном [3].

Стоит отметить, что характер добавок оказывает существенное влияние на свойства получаемого стекла. Силикатные стекла, содержащие значительные количества щелочных металлов, образуются при более низких температурах, но менее стойки к воздействию воды. Добавки оксидов цинка, кальция или магния к щелочным силикатным стеклам повышает их устойчивость к действию воды лишь незначительно; добавки оксидов алюминия и бора — существенно [4]. Однако для включения отходов в боросиликатные материалы необходима температура выше 1200°C; достаточно текучие системы получены лишь при 1350°C. При этом высокие температуры варки боросиликатных стекол приводят к ускоренной коррозии конструкционных материалов, контактирующих с расплавом, таких как огнеупорная кладка печи, металл электродов, материалы вспомогательных систем (карманов для термопар, перемешивающих устройств и т.п.), что снижает срок эксплуатации плавителей.

В свете сказанного особую актуальность приобретают исследования в области уменьшения температуры варки боросиликатных стекол и изучения химической устойчивости полученных стекол.

Целью данной работы является разработка химически устойчивого состава боросиликатного стекла с пониженной температурой варки для удаляемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк». Это необходимо для обеспечения длительной работоспособности конструкционных материалов печи остекловывания, в частности фильеры, и бесперебойного слива расплава стекла путем уточнения концентрационных пределов компонентов имитаторов высокоактивных отходов, оксидов натрия и бора в составе боросиликатных стекол.

Для достижения поставленной цели решено применить симплекс-решетчатый план для получения в дальнейшем полинома, отражающего зависимость исследуемого свойства смеси от содержания в ней компонентов [5]. Этот метод позволяет при относительно малом числе опытов получить математическую модель в виде так называемого приведенного полинома, отражающего зависимость исследуемого свойства от содержания компонентов, входящих в состав стекла. Упрощение решения подобной задачи осуществляют путем выделения групп компонентов, внутри которых соотношение составных частей не меняется.

Следует отметить, что в реальности исследуемые стекла представляют собой сложную многокомпонентную систему, включающую более трех оксидов различных элементов. Поэтому получение математической модели, отражающей зависимость свойств стекол от всех компонентов стекла, представляет сложную задачу [6]. В модельных стеклах смесь компонентов ВАО имитировали введением химических элементов: Cs, Sr, Mo, La, Ce, Nd, Zr — продукты деления; Fe, Cr и Ni — продукты коррозии.

В имитаторы ВАО были добавлены практически все элементы, за исключением плутония и благородных металлов.

Метод математического планирования на симплексе успешно применялся во многих исследованиях. Например, в работе [7] проведено подробное исследование свойств фосфатных и борофосфатных стекол. Показаны преимущества борофосфатного стекла по сравнению с фосфатным: более высокая степень включения, сокращение температурного интервала варки, уменьшение чувствительности к составу иммобилизируемых отходов и изменению температуры выработки и слива.

В работах [8, 9] проведено подробное исследование свойств цезийалюмофосфатных стекол разных составов, отличающихся соотношением массовой доли оксидов цезия, лития и натрия. Определены температура варки, температура отжига стекол, потеря оксида цезия во время варки, исследован фазовый состав стекол, плотность и гидролитическая устойчивость. По результатам исследований построены математические модели, отражающие зависимость свойств стекол от массовой доли оксидов цезия, лития и натрия, выявлен трехкатионный эффект. Определены области составов с наибольшей гидролитической устойчивостью и плотностью в рамках исследованной системы.

На основании опыта использования симплекс-моделей в области исследований стеклоподобных материалов ранее установлено, что результаты эксперимента достаточно адекватно предсказывает модель четвертого порядка. Поэтому дальнейшее построение плана было основано на соответствующей симплекс-решетке.

Стекло, предназначенное для отверждения радиоактивных отходов, представляет собой сложную многокомпонентную систему, включающую более 20 оксидов различных элементов.

В поставленной задаче оксиды имитатора высокоактивных отходов, включающие оксиды многовалентных катионов (Me_nO_m), объединили в одну группу. При таком подходе задача сводится к исследованию трехкомпонентной системы, которая включала в себя следующие компоненты или их группы: стеклофритта, оксиды имитатора высокоактивных отходов, смесь оксидов натрия и бора.

В составах стекол варьировали содержание компонентов ВАО, оксидов натрия и бора, а также стеклофритты за счет пропорционального их снижения или увеличения. При этом внутри групп содержание компонентов меняется, а суммарное содержание всех компонентов в матрице остается неизменным.

На основании ранее проведенных работ [10, 11] были выбраны диапазоны концентрационных пределов компонентов имитаторов ВАО, оксидов натрия и бора, стеклофритты, которые обеспечивают пониженную температуру варки получаемых боросиликатных стекол. В исследуемых составах массовая доля стеклофритты варьировалась от 55 до 75%, а массовая доля компонентов высокоактивных отходов в пересчете на оксиды и смеси оксидов натрия и бора — от 0 до 20% и от 25 до 45% соответственно.

Соотношения стеклофритты, высокоактивных отходов и смесь оксидов натрия и бора представлены в табл. 1.

Состав стеклофритты в данной работе определяется оксидами кремния, алюминия, магния, кальция, титана и лития, за исключением смеси оксидов натрия и бора. Состав имитатора высокоактивных отходов состоял из оксидов стронция, циркония, молибдена, цезия, лантана, церия, неодима, никеля, хрома и железа. В некоторых составах имитатор высокоактивных отходов отсутствовал. Диапазон содержания компонентов стеклофритты, оксидов натрия и бора, а также компонентов ВАО представлен в табл. 2.

Координаты точек симплекс-решетчатого плана для исследуемой области (относительный состав образцов) представлены в табл. 3.

В качестве функции отклика рассматривали показатели химической устойчивости (скорость и степень выщелачивания).

Для расчета параметров выбранной математической модели четвертого порядка требуется 15 экспериментальных точек. Их расположение на симплексе представлено на рис. 1.

Таблица 1. Соотношение стеклофритты, компонентов высокоактивных отходов и смеси оксидов натрия и бора в массовых процентах

Номер точки	Содержание, масс.%		
	Компоненты ВАО в оксидной форме	Na ₂ O+B ₂ O ₃	Стеклофритта
1	20	25	55
2	0	45	55
3	0	25	75
4	10	35	55
5	10	25	65
6	0	35	65
7	05	40	55
8	15	30	55
9	05	25	70
10	15	25	60
11	0	30	70
12	0	40	60
13	10	30	60
14	5	30	65
15	5	35	60

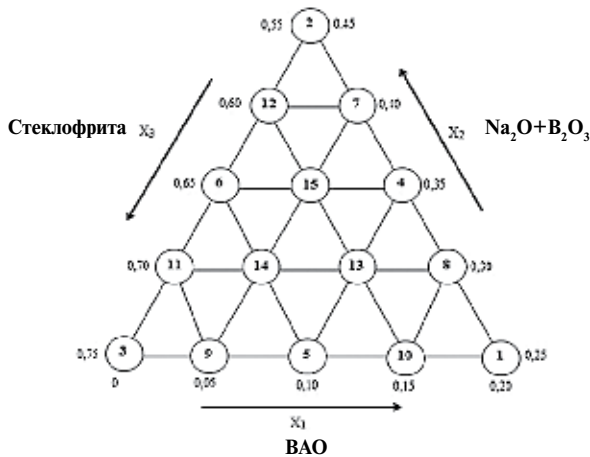
Таблица 2. Диапазон содержания оксидов в стеклофритте, оксидов натрия и бора и компонентов ВАО

Оксиды	Содержание оксидов, масс.%	Оксиды	Содержание оксидов, масс.%
Компоненты стеклофритты		Компоненты ВАО	
SiO ₂	43.8–59.8	SrO	0–2.3
Al ₂ O ₃	2.3–3.1	ZrO ₂	0–3.2
MgO	1.6–2.2	MoO ₃	0–2.9
CaO	3.9–5.3	Cs ₂ O	0–1.5
TiO ₂	0.9–1.2	La ₂ O ₃	0–0.9
Li ₂ O	2.6–3.5	CeO ₂	0–3.6
Оксиды натрия и бора		Nd ₂ O ₃	0–2.9
Na ₂ O	12.8–22.8	NiO	0–0.4
B ₂ O ₃	12.4–22.2	Cr ₂ O ₃	0–0.5
		Fe ₂ O ₃	0–1.9

По оси X_1 изменяется массовая доля компонентов имитатора ВАО в пересчете на оксиды, по оси X_2 — массовая доля смеси оксидов натрия и бора, по оси X_3 — массовая доля стеклофритты.

Таблица 3. Координаты точек симплекс-решетчатого плана для исследуемой области (относительный состав образцов)

Номер точки	Координаты точек симплекс-решетчатого плана		
	Компоненты ВАО в оксидной форме	$\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$	Стеклофритта
1	0.20	0.25	0.55
2	0	0.45	0.55
3	0	0.25	0.75
4	0.10	0.35	0.55
5	0.10	0.25	0.65
6	0	0.35	0.65
7	0.05	0.40	0.55
8	0.15	0.30	0.55
9	0.05	0.25	0.70
10	0.15	0.25	0.60
11	0	0.30	0.70
12	0	0.40	0.60
13	0.10	0.30	0.60
14	0.05	0.30	0.65
15	0.05	0.35	0.60

**Рис. 1.** Расположение экспериментальных точек на выбранной области составов стекол.

По полученным значениям исследуемого свойства с помощью матричного уравнения проводили расчет коэффициентов полинома для трехкомпонентной системы:

$$\begin{aligned}
 Y = & b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1x_2 + b_5x_1x_3 + b_6x_2x_3 + \\
 & + b_7x_1x_2(x_1 - x_2) + b_8x_1x_3(x_1 - x_3) + \\
 & + b_9x_2x_3(x_2 - x_3) + b_{10}x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + \\
 & + b_{11}x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + b_{12}x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + \\
 & + b_{13}x_1^2x_2x_3 + b_{14}x_1x_2x_3^2 + b_{15}x_1x_2^2x_3.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Затем подставляли полученные коэффициенты и проводили расчет значений данного свойства для всей области факторного пространства. При проведении расчетов шаг изменения содержания каждого компонента составлял 0.05 массовой доли.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВАРКИ

Схема осуществления синтеза боросиликатных стекол представлена на рис. 2.

Шихту готовили путем смешивания исходных реактивов: SiO_2 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO_2 , TiO_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MoO_3 , CsNO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Все реактивы имели квалификацию «ч.д.а.». Для взвешивания исходных компонентов были использованы аналитические лабораторные электронные весы HR-300i с точностью до 0,0001 г. Все компоненты очень тщательно перемешивали до получения однородного состава, полученную смесь помещали в алуновы тигли и загружали при помощи щипцов-держателей в силитовую печь, затем выставляли температуру для кальцинирования. Кальцинировали в диапазоне температур от 300 до 800°C, периодически контролируя процесс путем визуального осмотра содержимого тиглей. В зависимости от поведения шихты во время процесса подъем температуры осуществляли постепенно, стеклообразующий кальцинат плавил в высокотемпературной муфельной печи SNOL 6,7/1300 в диапазоне температур от 900 до 1150°C. Поскольку для каждого состава стекла характерна индивидуальная температура варки, через каждые 50°C проводили визуальный осмотр состояния содержимого тигля. После максимального превращения кальцината в расплав фиксировали температуру варки. Для полной гомогенизации расплав выдерживали при отмеченной температуре в течение 2 ч, по истечении времени выключали печь и извлекали тигли при помощи щипцов-держателей, выливая расплав стекла на металлическую подложку из нержавеющей стали, в результате чего он быстро охлаждался при комнатной температуре. Таким образом, получали закаленные стекла.



Рис. 2. Схема синтеза боросиликатных стекол в лабораторных условиях.

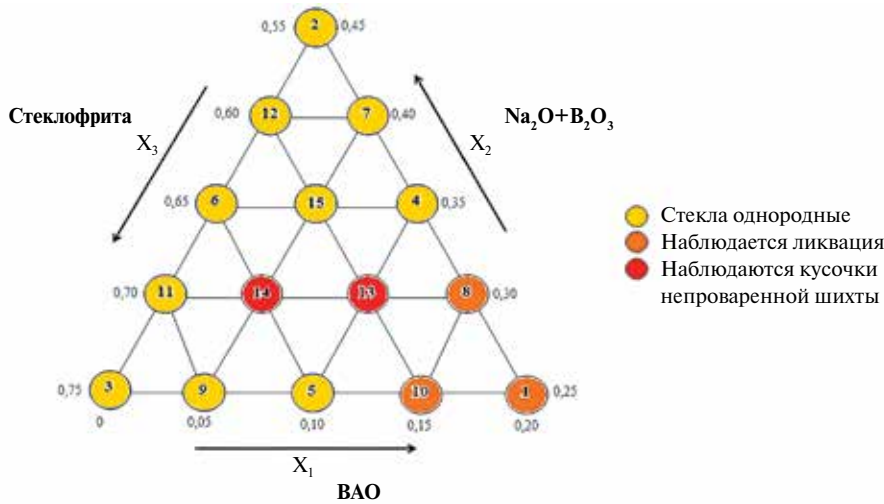


Рис. 3. Зависимость внешних характеристик от состава в симплекс-решетчатом плане для закаленных стекол при варке при 1050°С.

Результаты оценки внешнего вида образцов различного состава в симплекс-решетчатом плане для закаленных стекол при варке при 1050°С представлена на рис. 3.

Стекла всех составов в начале эксперимента варились при температуре 1050°С, и большинство из них получились однородными. Исключения составляют составы № 1, № 8, № 10, № 13 и № 14 (см. рис. 3).

В процессе варки у стекол № 1, № 8 и « 10» возникла ликвация расплавов, что было визуальнo обнаружено при сливе указанных стекол и после их охлаждения. Данное явление объясняется тем, что указанные составы стекол характеризуются высоким содержанием имитатора ВАО и низким содержанием стеклофритты, что, по всей видимости, способствовало проявлению эффекта ликвации. У стекло состава № 13 и № 14 наблюдались непроверенные кусочки шихты. После фиксации данных наблюдений было решено поднять температуру до 1100°С при варке стекол составов № 1, № 8 и № 10 и до 1150°С при варке составов № 13 и № 14.

При заданных температурах варки закаленные стекла получились однородными. Температуры варки составов приведены в табл. 4.

Таблица 4. Температура варки стекол различных составов

Номер состава	Температура, °С	Номер состава	Температура, °С	Номер состава	Температура, °С
1	1100	6	1050	11	1050
2	1050	7	1050	12	1050
3	1050	8	1100	13	1150
4	1050	9	1050	14	1150
5	1050	10	1100	15	1050

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

В данной работе съемку рентгенограмм методом рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре рентгеновском Bruker D8 Advance с фокусировкой по Брэггу — Брентано в диапазоне углов отражения 2θ от 10° до 60° с длиной волны рентгеновского излучения $1.54060 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$), шагом 0.02° по 2θ и временем экспозиции 0.4 с в каждой точке в непрерывном режиме [12]. Обработку полученных данных выполняли с использованием программного пакета DIFFRAC. Suite, DIFFRAC.Eva и базы данных порошковой дифрактометрии ICDD PDF-2 (версия 2014 г.).

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что все исследуемые образцы являются рентгеноаморфными и не содержат в своем составе кристаллических включений. Рентгенограммы всех образцов аналогичны рентгенограмме, представленной на рис. 4.

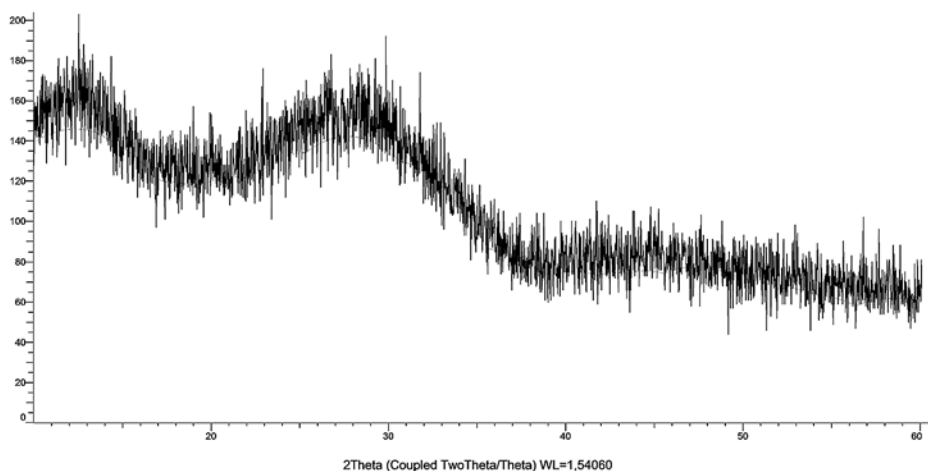


Рис. 4. Рентгенограмма закаленного стекла состава № 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Исследования на химическую устойчивость для оценки скорости и степени выщелачивания элементов из образцов, находящихся в длительном контакте с водой, проводили в соответствии с ГОСТ Р 52126–2003 [1] и НП-019–2015 [2]. Эксперимент выполняли следующим образом:

Образцы стекол измельчали и отсеивали фракцию порошка с размерами частиц от 0.16 до 0.25 мм . Удельная поверхность порошка составляла $120 \text{ см}^2/\text{г}$ [13]. Для очистки от пылевидных частиц отсеянный порошок промывали этиловым спиртом в течение 2 мин и высушивали на воздухе в течение 1 сут (до полного высыхания).

Далее навески порошка массой 0.33 г помещали в полиэтиленовые емкости и заливали деионизированной водой объемом 50 см^3 . Выщелачивание проводили при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Контактный раствор меняли через $1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 56$ и 91 сут от начала опыта. По истечении заданного времени раствор декантировали и анализировали на содержание элементов методом ICP-MS.

Химическую устойчивость стекол характеризовали по двум величинам: дифференциальной скорости выщелачивания, интегральной степени выщелачивания.

Интегральная степень выщелачивания — величина ненормируемая, однако позволяет более точно охарактеризовать химическую устойчивость матрицы.

Дифференциальную скорость выщелачивания i -го элемента за n -й интервал времени R_n^i , г/(см²*сут) вычисляли по формуле:

$$R_n^i = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i \cdot S \cdot \Delta t_n}, \quad (2)$$

где m_n^i — масса элемента, выщелоченная за n -й интервал времени, г; $M_{0,n}^i$ — массовая концентрация элемента в образце в начале n -го периода, г/г; S — площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, см²; Δt_n — продолжительность n -го периода выщелачивания между сменами контактного раствора, сут.

Интегральную степень выщелачивания i -го элемента за k -й период испытаний S_n^i , %, вычисляли по формуле:

$$S_n^i = \frac{\sum_{n=1}^k m_n^i}{m_0^i} \cdot 100, \quad (3)$$

где m_0^i — масса элемента в исходном образце, г.

Растворимость стекломатрицы оценивали по скорости и степени выщелачивания натрия, бора и кремния. Указанный набор обусловлен тем, что оксиды этих трех элементов составляют основу стекла — на их долю приходится от 69 до 89% по массе.

В данной работе химическую стойкость стекла (скорость и степень выщелачивания) оценивали по натрию.

Математические модели, отражающие зависимость скорости и степени выщелачивания от содержания компонентов стекол, строили при помощи программного комплекса Origin с предварительной обработкой результатов в программном комплексе «Мой офис». Построение диаграмм для скорости выщелачивания проводили на 7-е сутки, а для степени выщелачивания — на 91-е сутки, так как выбранные временные промежутки для каждого показателя более точно охарактеризовывают химическую устойчивость матрицы. Так, для скорости выщелачивания 7 сут являются более показательными, потому что из 15 составов есть те, у которых данный показатель выше нормируемого по натрию [2], и есть составы, у которых данный показатель ниже нормируемого по натрию [2]. Степень выщелачивания характеризует устойчивость стекломатрицы, поэтому в данной статье приводятся показатели за весь период исследования матрицы на химическую устойчивость (за 91 сут).

Диаграммы, отражающие зависимость скорости и степени выщелачивания натрия от состава закаленных стекол, представлены на рис. 5 и 6.

Из рис. 5 и 6 следует отметить, что химически устойчивые составы по показателям скорости и степени выщелачивания натрия отмечаются в области, в которой массовая доля смеси оксидов натрия и бора составляет от 25 до 32.5%, стеклофритты — от 62.5 до 75%, оксидов имитатора высокоактивных отходов — от 0 до 20%.

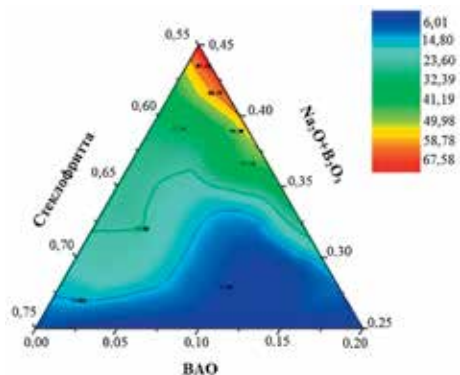


Рис. 5. Скорость выщелачивания Na из закаленного стекла в деионизированную воду на 7-е сут, г/(см²·сут)

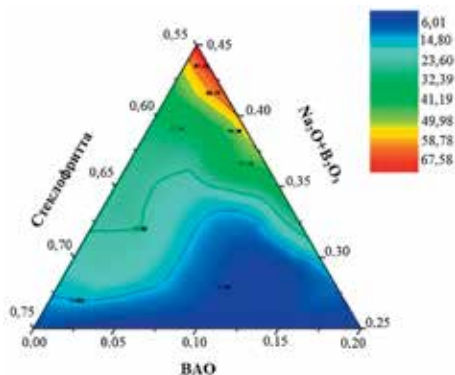


Рис. 6. Степень выщелачивания Na из закаленного стекла в деионизированную воду за 91 сут, %

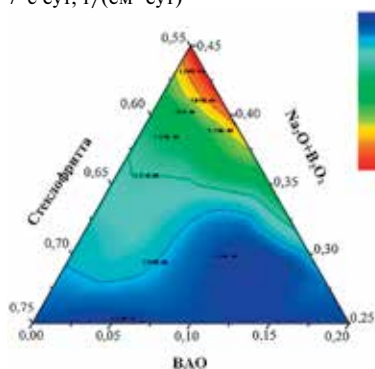


Рис. 7. Скорость выщелачивания B из закаленного стекла в деионизированную воду на 7-е сут, г/(см²·сут).

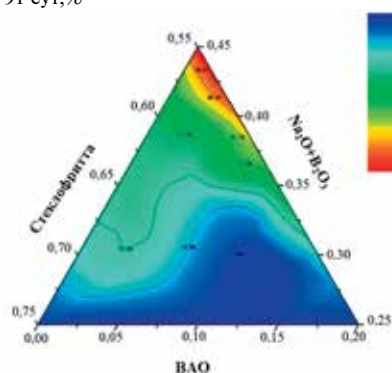


Рис. 8. Степень выщелачивания B из закаленного стекла в деионизированную воду за 91 сут, %.

Существенное увеличение скорости и степени выщелачивания натрия наблюдается в составах, в которых массовая доля смеси оксидов натрия и бора варьируется от 37.5 до 45%, стеклофритты — от 55 до 57.5%, оксидов имитатора высокоактивных отходов — от 0 до 7.5%.

Исходя из полученных результатов, можно отметить, что выщелачивание бора в деионизированной воде конгруэнтно с выщелачиванием натрия. Максимальное значение показателей выщелачивания наблюдается в области, где имеет место повышенное содержание оксидов натрия и бора (от 37.5 до 45%) и минимальное содержание стеклофритты (от 55 до 57.5%) и высокоактивных отходов (от 0 до 7.5%).

Химически устойчивые составы по скорости и степени выщелачивания бора отмечаются в области, в которой массовая доля оксидов натрия и бора составляет от 25 до 32.5%, стеклофритты — от 62.5 до 75%, BAO — от 0 до 20%.

Исходя из полученных данных, видно, что натрий преимущественно связан с бором в структуре исследованных стекол, поскольку скорость и степень их выщелачивания их близки.

Диаграммы выщелачивания бора из закаленных стекол в деионизированную воду представлены на рис. 7 и 8.

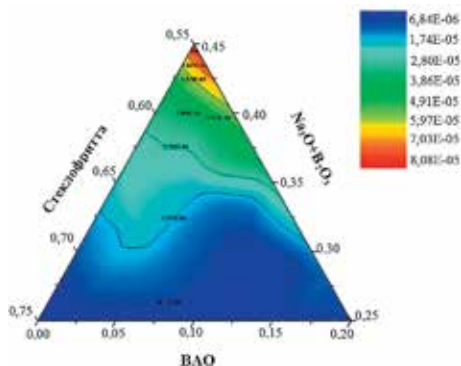


Рис. 9. Скорость выщелачивания Si из закаленного стекла в деионизированную воду на 7 сут, г/(см²·сут).

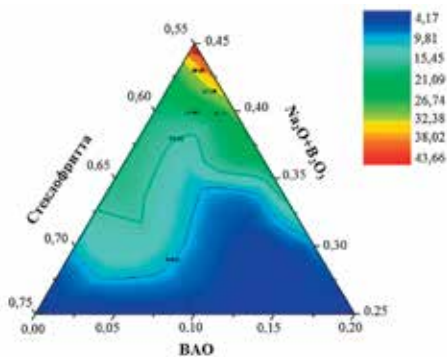


Рис. 10. Степень выщелачивания Si из закаленного стекла в деионизированную воду за 91 сут, %.

Диаграммы выщелачивания кремния из закаленных стекол в деионизированную воду представлены на рис. 9 и 10.

На диаграмме выщелачивания кремния из закаленных стекол в деионизированную воду область химически устойчивых составов расположена в районе, в которой массовая доля оксидов натрия и бора варьируется от 25 до 32.5%, стеклофритты — от 67.5 до 75%, BAO — от 0 до 20%.

Наиболее высокие показатели выщелачивания кремния характерны для области с массовой долей оксидов натрия и бора от 40 до 45%, стеклофритты — от 55 до 60%, BAO — от 0 до 5%.

Таким образом, методом математического планирования эксперимента на симплексе проведено исследование химической стойкости боросиликатных стекол. Получены соответствующие математические модели. На основании анализа результатов выщелачивания натрия из закаленных стекол в условиях деионизированной воды можно выделить наиболее химически устойчивую область, которая сохраняется при изменении рассмотренных факторов: массовая доля оксидов натрия и бора — от 25 до 32.5%, массовая доля стеклофритты — от 67.5 до 75%, массовая доля высокоактивных отходов — от 0 до 20%.

Диаграммы выщелачивания компонентов в области оптимального состава стекла

После уточнения концентрационных пределов компонентов имитаторов высокоактивных отходов, оксидов натрия и бора в составе боросиликатных стекол методом математического симплекс-планирования был выбран химически устойчивый состав боросиликатного стекла с пониженной температурой варки — № 13. Данный состав является оптимально лежащим в области наибольшей химической стойкости. Графики скорости и степени выщелачивания представлены на рис. 11–22.

Из данных, представленных на рис. 11–22, видно, что скорость выщелачивания цезия из закаленного стекла с начала испытаний удовлетворяет нормативным требованиям и составляет $7.8 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут) на первые сутки и $2.8 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут) на 91-е сутки. Степень выщелачивания цезия за 91 сут не превышает 3.7%.

Скорость выщелачивания стронция из закаленного стекла состава № 13 отклоняется от нормативной величины ($1 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут)) и составляет $5,0 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут). По истечении 7 сут и более скорость выщелачивания стронция постепенно приближается к граничному значению, степень выщелачивания за 91 сут — 2,1%.

Стоит отметить, что характер кривых по скорости и степени выщелачивания цезия и стронция из закаленных стекол схож по своему поведению.

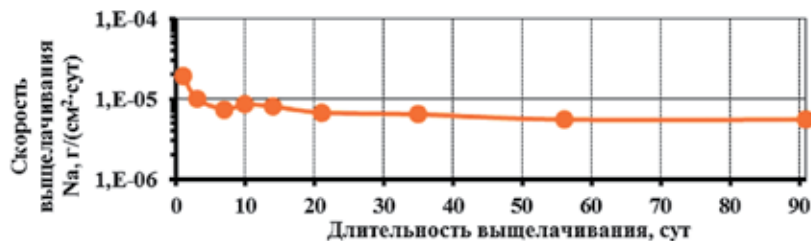


Рис. 11. Зависимость скорости выщелачивания натрия из стекла состава № 13 от времени.

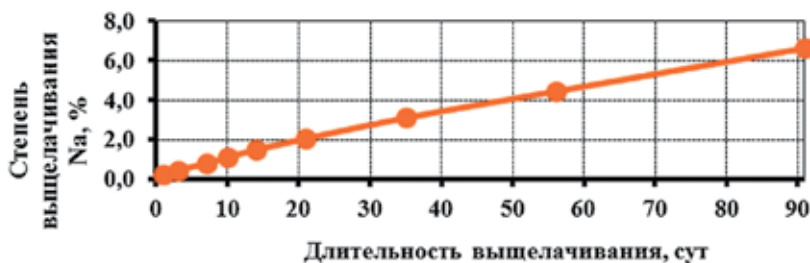


Рис. 12. Зависимость степени выщелачивания натрия из стекла состава № 13 от времени.

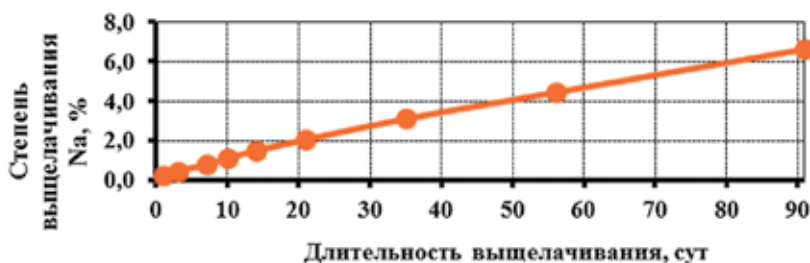


Рис. 13. Зависимость скорости выщелачивания бора из стекла состава № 13 от времени.

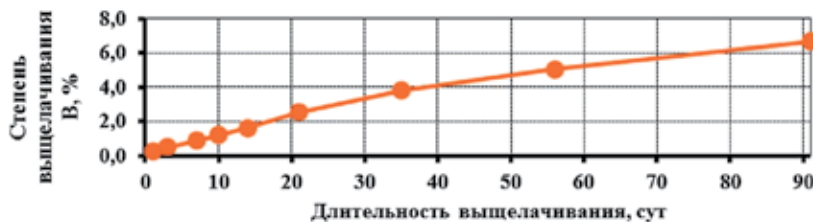


Рис. 14. Зависимость степени выщелачивания бора из стекла состава № 13 от времени.

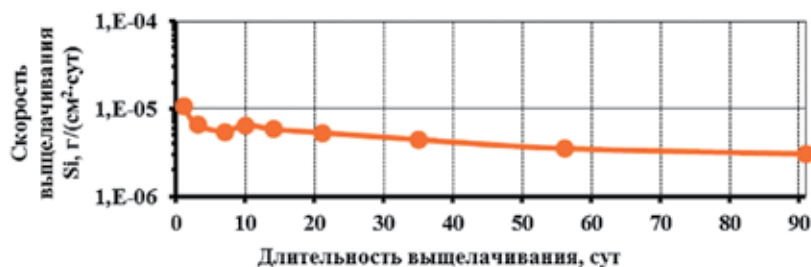


Рис. 15. Зависимость скорости выщелачивания кремния из стекла состава № 13 от времени.

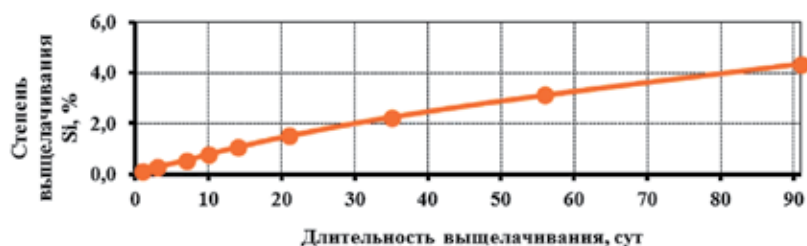


Рис. 16. Зависимость степени выщелачивания кремния из стекла состава № 13 от времени.

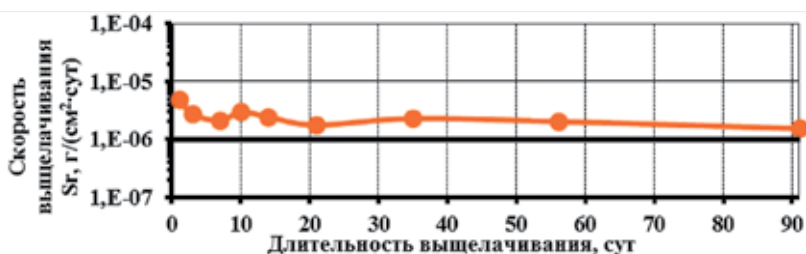


Рис. 17. Зависимость скорости выщелачивания стронция из стекла состава № 13 от времени.

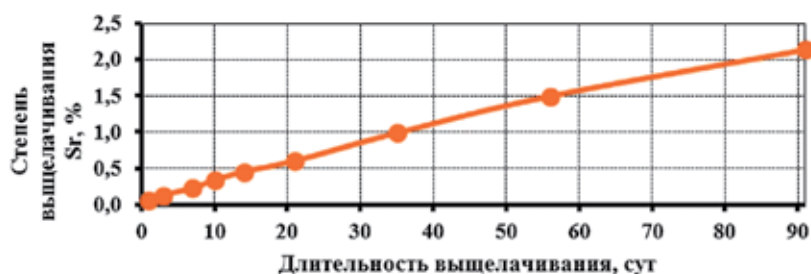


Рис. 18. Зависимость степени выщелачивания стронция из стекла состава № 13 от времени.

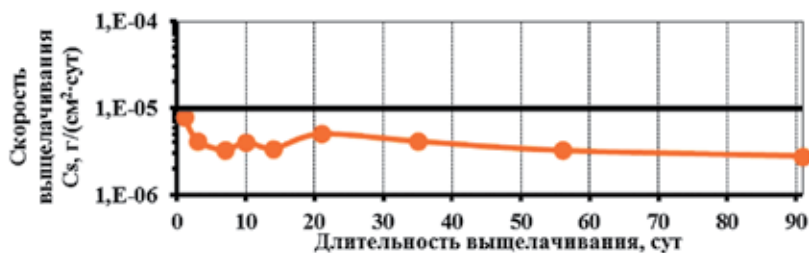


Рис. 19. Зависимость скорости выщелачивания цезия из стекла состава № 13 от времени.

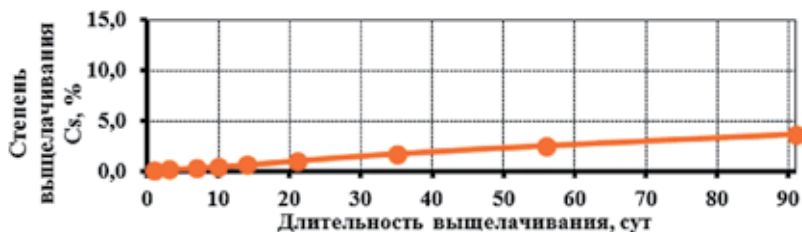


Рис. 20. Зависимость степени выщелачивания цезия из стекла состава № 13 от времени.

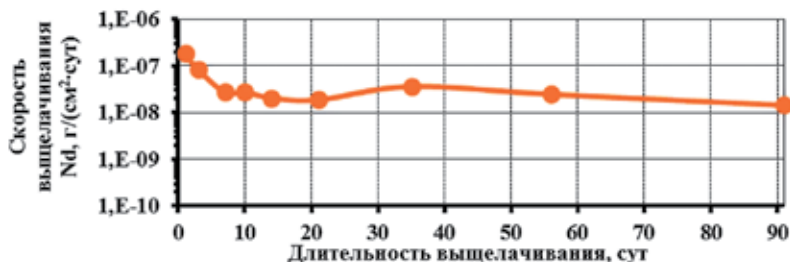


Рис. 21. Зависимость скорости выщелачивания неодима из стекла состава № 13 от времени.

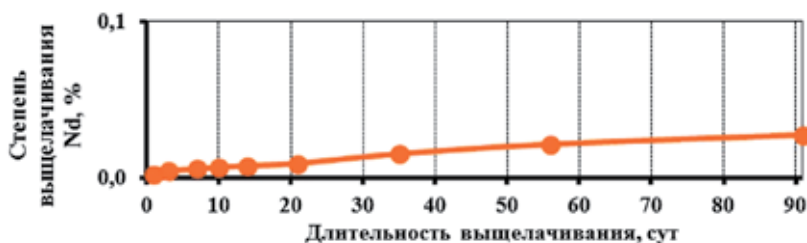


Рис. 22. Зависимость степени выщелачивания неодима из стекла состава № 13 от времени.

Исследование выщелачивания натрия и бора показывают, что по своей подвижности они близки друг к другу. Наиболее устойчиво в боросиликатных матрицах закреплен редкоземельный элемент — неодим. Так, скорость выщелачивания неодима из стекол уже на первые сутки составляет $1,8 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут), что на один порядок ниже показателей выщелачивания остальных элементов.

Выщелачивание кремния рассматривалось для общего понимания устойчивости боросиликатной матрицы. Скорость выщелачивания данного элемента из закаленного стекла состава № 13 на первые сутки составляет $1,1 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут). Степень выщелачивания кремния за 91 сут не превышает 4,4%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы синтезированы 15 составов боросиликатных стекол разных составов, отличающихся соотношением суммарной массовой доли оксидов натрия и бора, стеклофритты и имитатора ВАО. Выбор составов осуществлялся с использованием симплекс-планирования с применением модели четвертого порядка. Исследованы фазовый состав стекол и их химическая устойчивость. По результатам исследований построены математические модели, отражающие зависимость

свойств стекол от массовой доли стеклофритты, имитатора ВАО и суммарной массовой доли оксидов натрия и бора. В рамках использованной модели определено распределение температур варки исследованных составов. Наиболее высокотемпературная область составов (1150°C) соответствует составам № 13 и № 14, в которых содержание стеклофритты — от 60 до 65%, компонентов ВАО — от 5 до 10 и 30% оксидов натрия и бора. Рентгенодифрактометрическим методом подтверждена рентгеноаморфность изученных стекол. На основании анализа результатов выщелачивания натрия, бора и кремния из закаленных стекол в условиях деионизированной воды можно выделить наиболее химически устойчивую область, которая соответствует следующим диапазонам рассмотренной области составов: массовая доля оксидов натрия и бора — от 25 до 32.5%, массовая доля стеклофритты — от 67.5 до 75%, массовая доля высокоактивных отходов — от 0 до 20%. После уточнения концентрационных пределов компонентов имитаторов высокоактивных отходов, оксидов натрия и бора в составе боросиликатных стекол методом математического симплекс-планирования был выбран химически устойчивый состав боросиликатного стекла — № 13. Область, где наблюдается наиболее высокая химическая устойчивость, совпадает с областью, где температура варки стекол высока: в диапазоне значений от 1100 до 1150°C. Относительно легкоплавкие зоны из серии данного эксперимента с достаточно высокой химической стойкостью наблюдаются в области, где массовая доля оксидов натрия и бора составляет от 25 до 35%, стеклофритты — от 65 до 75%, ВАО — от 0 до 10%. Таким образом, в рамках проведенной работы удалось получить легкоплавкую и химически устойчивую область составов в диапазоне температур от 1100 до 1150°C. Диапазон температур варки исследованных боросиликатных стекол ниже на 100–200°C, чем температура варки стандартных боросиликатных стекол [14, 15], которые используются для включения радиоактивных отходов [4].

Работы в данном направлении будут продолжены с целью подбора оптимальной области составов боросиликатных стекол с пониженной температурой варки, обладающих не только высокой химической, но и термической устойчивостью, а также приемлемыми термовязкометрическими свойствами в расплавленном состоянии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания*. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2003.
2. *Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности*: НП-019-15. Введ. 2015-25-06. М.: Ростехнадзор России, 2015. 22 с.
3. *Шайдуллин С. М., Ремизов М. Б.* Новый эвакуируемый малогабаритный плавитель с донным сливом дизайна ФГУП «ПО «Маяк» для отверждения ВАО в боросиликатное стекло // Вестник Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». Т. 10. № 2. М.: ООО МАИК «Наука / Интерпериодика». 2021. С. 183–190.
4. *Heimann R. B.* Nuclear Fuel Management and Archaeology: are Ancient Glass Indicator of Long-Term Durability of Man-Made Materials // *Glass Technology*. 1986. V. 23. № 3. P. 96–101.

5. Зедгенидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1976.
6. Новые идеи в планировании эксперимента / Под ред. В. В. Налимова. М.: Наука, 1989. 336 с.
7. Медведев Г. М., Ремизов М. Б., Дубков С. А. Исследование свойств фосфатных и борофосфатных стекол // ВРБ. 2004. № 2. С. 15–23.
8. Беланова Е. А., Ремизов М. Б., Харлова А. Г., Игнатовский С. С. Поиск области оптимальных составов цезийалюмофосфатных стекол в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ применительно к технологии изготовления ИИИ // Пятая российская школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы стендовых докладов. Озёрск, 10–14 сентября 2012 г. Озёрск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2012. 130 с. (С. 96–97).
9. Беланова Е. А., Ремизов М. Б., Харлова А. Г., Игнатовский С. С. Исследование взаимного влияния оксидов цезия, лития и натрия на свойства цезийалюмофосфатных стекол // Седьмая российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2012: Тезисы докладов. Димитровград, 15–19 октября 2012 г. 512 с. (С. 197).
10. Shaydullin S. M., Belanova E. A., Kozlov P. V., Remizov M. B., Dvoryanchikova E. M. Investigation of Borosilicate Glasses with Simulated HLW Components and Determination of Their Chemical Durability // Chemical Techno Acta. 2021. V. 8 (1). № 20218105. P. 1–7.
11. Шайдуллин С. М., Беланова Е. А., Козлов П. В., Ремизов М. Б., Дворянчикова Е. М. Отработка процесса варки боросиликатных стекол с имитаторами компонентов ВАО и исследование их химической устойчивости // Известия вузов. Физика. 2021. Т. 10. № 2–2 (759). С. 148–154.
12. Князев А. В. Основы рентгенофазового анализа: Учебно-методическое пособие. Новгород, 2005. 64 с.
13. Программное обеспечение «OLYMPUS Steam» для материаловедения (анализа изображений) на микроскопах Olympus. Версия 2.4.3, 2020.
14. Ojovan M. I., Lee W. E. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. Elsevier Ltd. All rights reserved. 2014.
<https://doi.org/10.1016/C2012-0-03562-4>.
15. Cormier L., Ghaleb D., Delaye J.-M., Calas G. // Phys. Rev. B. 61 (2000). P. 14495.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14495>