

СОЗДАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

*А. Р. Котельников, В. И. Тихомирова, В. А. Суворова,
Г. М. Ахмеджанова, В. Н. Зырянов, А. М. Ковальский*

Учреждение Российской академии наук

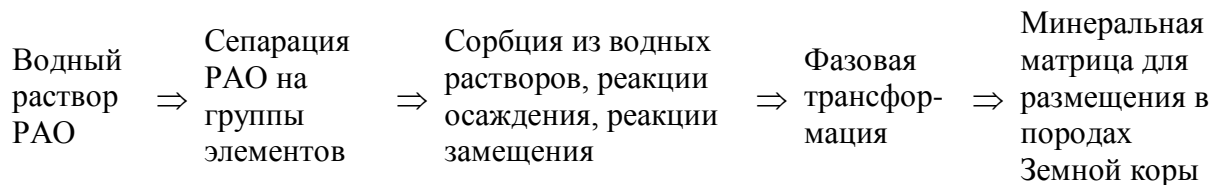
Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка kovalsky@iem.ac.ru

Проблема обезвреживания высокоактивных отходов является ключевой для дальнейшего развития ядерной энергетики. Существующие методы иммобилизации радиоактивных отходов (РАО) в матричные материалы далеки от оптимальных. Современные концепции МАГАТЭ предполагают длительное хранение компонентов радиоактивных отходов в отвержденных формах в стабильных геологических формациях Земной коры.

Разработанная нами концепция фазового и химического соответствия [Котельников и др., 1994] позволила оптимизировать матричные материалы. Согласно концепции оптимальными матрицами для иммобилизации радионуклидов, содержащихся в отходах ядерного топлива, являются твердые растворы породообразующих и аксессуарных минералов. В результате изучения устойчивости к выщелачиванию большого числа природных минералов среди них выбран и рекомендован к использованию ряд минералов, устойчивых и равновесных в контакте с горными породами предполагаемых мест длительного хранения [Котельников и др., 1999, 2004]. Среди них полевые шпаты, нефелин, содалит, цеолиты, лопарит, сфен, циркон и др.

Изоморфные замещения в природных минералах, как правило, осуществляются по группам периодической системы Менделеева, поэтому целесообразно разделить смесь радиоактивных отходов по группам элементов. Методы подобного разделения отработаны на радиохимических предприятиях России (в частности – на ПО «Маяк») и вполне реально могут обеспечить требуемую сепарацию высокоактивных отходов. Наши исследования ориентированы именно на предварительную сепарацию элементов РАО и синтез соответствующих минеральных твердых растворов, способных включать в себя и надежно удерживать группы элементов.

Существует общее правило, известное любому экспериментатору – чем устойчивее минерал, тем сложнее его синтезировать. Нами двигала идея максимально упростить метод синтеза матричных материалов, снизить параметры синтеза, в идеале – до комнатных. Важным этапом изготовления керамик для фиксации радионуклидов является получение однородной шихты, что достигается перемешиванием тонкоизмельченного кальцината радиоактивных отходов в сухих условиях. При этом остается нерешенной проблема распыления шихты. В результате наших теоретических проработок, для синтеза матричных материалов мы решили использовать схему «мокрого процесса»:



Для синтеза минералов по этой схеме необходимо провести первичную фиксацию элементов на сорбент, или водный минерал – эти реакции протекают при комнатных температурах в водных растворах, а затем провести фазовую трансформацию (методом нагрева до ~ 1000 °С) полученного соединения для превращения его в устойчивую минеральную матрицу.

Замещенные сорбенты при отжиге превращаются в устойчивые минеральные матрицы. Данная схема процесса апробирована на следующих элементах: Cs, Sr, Rb, REE, Ag, Pd, Rh, I.

В своей работе мы использовали следующие принципы и методики:

1) фазового и химического соответствия; 2) сорбции (как обычной, так и ионообменной); 3) химических реакций в растворах; 4) метасоматических реакций; 5) фазовых трансформаций.

1. Метод сорбции (как обычной, так и ионообменной)

Для связывания радионуклидов щелочноземельных элементов (Sr и Cs) выполнен синтез керамических материалов из различных цеолитов, предварительно насыщенных имитаторами элементов путем сорбции из растворов соответствующих нитратов на ионообменных колонках.

Эти цеолиты практически изохимичны полевым шпатам и фельдшпатоидам.

Фазовая трансформация стронциевых и цезиевых форм цеолитов осуществлялась следующими способами: 1) отжиг в муфельной печи в течение 3 суток при 1000 °С образцов, предварительно спрессованных в таблетки при комнатной температуре под давлением около 100 кг/см²; 2) горячее прессование аналогичных образцов на оригинальной лабораторной установке при 800–900 °С и осевом давлении 150–500 кг/см² в течение 1–2 часов.

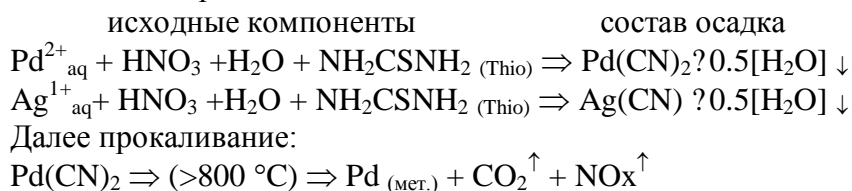
Скорость выщелачивания стронция из матрицы, полученной фазовым превращением стронциевой формы цеолита NaX, сравнима со скоростью выщелачивания Sr из матрицы Синрока-С (самого стойкого из всех разработанных на сегодняшний день матричных материалов). Скорости выщелачивания Cs-содержащих фельдшпатоидов по цезию при коротких выдержках сопоставимы со скоростью выщелачивания Cs из боросиликатных стекол, но при увеличении времени скорость выщелачивания снижается и через 29 суток становится для фельдшпатоидов до 20 раз меньше, чем у стекол.

2. Метод химических реакций в растворах.

Осаждение благородных металлов

Проведено селективное выделение палладия и серебра из азотнокислого (6Н HNO₃) раствора отходов радионуклидов с помощью тиомочевина (Thio), которая в процессе взаимодействия с азотной кислотой окисляется и дает заданное количество цианид-ионов или нитрильной группы [-C≡N], осаждающих Pd и Ag в виде труднорастворимых осадков. Растворимость осадка палладия равна (2?10⁻⁷ моль/л). После прокаливании выделенных соединений при 800 °С получают металлический Pd и Ag, соответственно.

Схема реакций:



В отличие от метода выделения палладия и серебра, осаждение родия проводили в 2 этапа. Осаждение основного количества родия проводили из концентрированных растворов (концентрация Rh(III) = 1–5 мг/мл на 3М HNO₃), добавляя к исследуемому раствору азотнокислый раствор Thio, имеющему соотношение Rh(III) : Thio = 1:6. Однако состав фильтрата от выпавшего осадка указывал на присутствие в нем Rh(III), что означало неполное высаживание родия из исследуемого раствора.

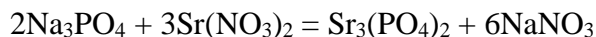
Оставшийся родий извлекали из разбавленных растворов с помощью S-диоксида Thio – формамидинсульфина (NH₂)₂CSO₂, синтезированного из Thio с помощью перекиси водорода.

Таким образом, можно выделять родий, палладий, серебро и другие благородные металлы для дальнейшего их использования в различных областях промышленных технологий.

3. Метод метасоматических реакций

Для иммобилизации радионуклидов групп щелочноземельных элементов и актинидов разработан метод, основанный на метасоматических реакциях замещения. Метод опробован для синтеза фосфатов Sr и Се.

Синтез фосфата стронция осуществляли методом метасоматического замещения по реакции:



Для ее осуществления через Na_3PO_4 , помещенный в модельную «гранитную» матрицу (смесь зерен альбита и кварца, или микроклина и кварца), фильтровали 1М раствор $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Схема процесса синтеза фосфата церия аналогична. Для ее осуществления через Na_3PO_4 , помещенный в модельную «гранитную» матрицу (смесь зерен альбита и кварца, или микроклина и кварца) или речной песок, фильтровали 1М раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

В результате опытов синтезированы «псевдогранитные» керамические композиции, включающие минералы составов $(\text{NaSr})\text{PO}_4$ и $(\text{Na}_{1.36}\text{Ce}_{0.48})\text{P}_{0.98}\text{O}_{3.89}$, возможно являющиеся аналогами природных минералов ольгита $(\text{NaSr}_{0.55}\text{Ba}_{0.45}[\text{PO}_4])$ и витусита $(\text{Na}_3\text{Ce}[\text{PO}_4]_2)$. Плотность матриц составляет порядка 60 % от теоретической.

Выводы

I. Разработаны и экспериментально опробованы методики фиксации элементов РАО на основе схемы «мокрого процесса».

II. Метод имеет следующие преимущества (перед другими методами):

- (1) комнатные условия протекания реакций;
- (2) возможность проведения непрерывного процесса;
- (3) методики позволяют проводить синтез в «мокрых» условиях, избегая пыления шихты и постоянно контролировать состав раствора
- (4) простая схема фазовой трансформации промежуточных продуктов в устойчивые моно- и полиминеральные матрицы.

III. По схеме мокрого процесса синтезированы матричные материалы для иммобилизации радионуклидов Cs, Sr, Rb, REE, Ag, Pd, Rh, I.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-4797.2008.5 и программы ОНЗ РАН.

Литература

Котельников А. Р., Ахмеджанова Г. М., Суворова В. А. Минералы и их твердые растворы – матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов // *Геохимия*, 1999. № 2. С. 192–200.

Котельников А. Р., Зырянов В. Н., Эпельбаум М. Б. Концепция фазового и химического соответствия при размещении высокоактивных отходов в породах земной коры. В кн.: *Геохимические проблемы захоронения радиоактивных отходов. Очерки физико-химической петрологии*. Вып. 18. Миасс. 1994. С. 83–103.

Котельников А. Р., Суворова В. А., Тихомирова В. И. и др. Минеральные матричные материалы для иммобилизации радионуклидов // В сб.: *Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий*. М.: Наука. 2004. Т. 2. С. 209–240.