

СПОСОБЫ ФИКСАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

*Учреждение Российской академии наук Институт экспериментальной минералогии
РАН, Московская область, г. Черноголовка, kovalsky@iem.ac.ru*

За миллиарды лет существования жизни на Земле биосфере пришлось научиться выживать в экстремальных условиях, что связано как с изменением РТ-параметров на нашей планете, так и с химическим составом окружающей среды. За время геологической истории на Земле происходили процессы выветривания горных пород, перенос, разделение и концентрация отдельных веществ и химических элементов. И радионуклиды, образующиеся при ядерных реакциях деления, не являются чем-то необычным для земной биосферы. Например, около 2 млрд лет назад на Земле работали природные ядерные реакторы (феномен Окло). Поэтому, изучая природные системы, методы «самозащиты» биосферы от вредных веществ, можно разработать оптимальные методы обезвреживания отходов техногенной деятельности человечества. Столкнувшись с проблемой обезвреживания отходов, в том числе и радиоактивных (РАО), человечество разработало методы борьбы с ними:

1. Изоляция – накопление вредных веществ в герметичных контейнерах. Применяется для временного хранения РАО.

2. Рассеяние – уменьшение концентрации вредных веществ до уровня, безопасного для биосферы. До сих пор применяется для удаления отходов малой активности.

3. Создание максимально безопасных форм фиксации вредных отходов, т.е. захоронение опасных веществ в формах, в которых они встречаются в природе.

На сегодняшний день для дальнейшего развития ядерной энергетики проблема обезвреживания высокоактивных отходов является ключевой. При этом существующие методы иммобилизации радиоактивных отходов в матричные материалы далеки от оптимальных. Современные концепции Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) предполагают длительное хранение компонентов радиоактивных отходов в отвержденных формах в стабильных геологических формациях Земной коры.

Можно сформулировать основные требования, предъявляемые к матричным материалам: 1) способность связывать и удерживать как можно большее число радионуклидов и продуктов их распада в течение длительного (в геологических масштабах) времени; 2) быть устойчивым материалом по отношению к процессам физико-химического выветривания в условиях захоронения и длительного хранения; 3) обладать термической устойчивостью при высоких содержаниях радионуклидов; 4) обладать механической прочностью, высокой теплопроводностью, малыми коэффициентами теплового расширения и устойчивостью к радиационным повреждениям; 5) отличаться простой технологической схемой получения и относительной дешевизной исходных материалов для производства.

В настоящее время в России и за рубежом для фиксации РАО в промышленных масштабах осуществляют их остекловывание. Из стекольных матриц наиболее устойчивыми к процессам физико-химического выветривания являются алюмофосфатные (в России) и боросиликатные (за рубежом). Однако вследствие метастабильности стекольной фазы, со временем они раскристаллизуются с выносом элементов РАО.

Как показали исследования, самой высокой устойчивостью к процессам выщелачивания обладают кристаллические матричные материалы. Глины, цеолиты и цементные композиции применяются для изоляции отходов средней и низкой активности,

вследствие своих физико-химических характеристик они не способны надежно удерживать компоненты РАО. Наиболее устойчивой и универсальной матрицей на сегодняшний день является композиция Синрок, состоящая из голландита ($Ba_{1.2}(Al,Ti)_8O_{16}$), перовскита ($CaTiO_3$), цирконолита ($CaZrTi_2O_7$), окислов Ti и Ca-Al-титанатов. Такая искусственная порода значительно более устойчива, чем стекольные матрицы. Синрок сложен из минералов – концентраторов элементов РАО, которые являются аксессуарными для различных типов горных пород. Однако высокая стоимость и сложная технологическая схема производства Синрока не удовлетворяют требованиям, предъявленным к матричным материалам. Разработаны и протестированы мономинеральные (МЗР, титанаты, цирконаты, алюмосиликаты и др.) матричные материалы, но они, как и Синрок, играют пока вспомогательную роль и их применение не идет дальше полупромышленных технологий.

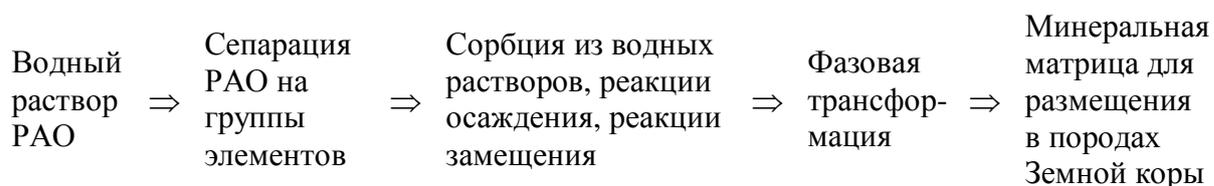
К настоящему времени остаются нерешенными проблемы кальцинации водных растворов РАО (с уносом части радионуклидов) и пыления исходной шихты на стадии смешивания с компонентами отходов. Все это обуславливает необходимость поиска новых материалов для фиксации радиоактивных отходов.

Разработанная в ИЭМ РАН концепция фазового и химического соответствия матрицы – фиксатора РАО вмещающим породам Земной коры [Котельников и др., 1994] позволила оптимизировать выбор матричных материалов. Согласно концепции, лучшими матрицами для иммобилизации радионуклидов, содержащихся в отходах ядерного топлива, являются материалы, которые не чужды окружающей среде и уже показали свою совместимость с биосферой в течение длительного (по геологическим масштабам) времени. Такими материалами являются твердые растворы порообразующих и аксессуарных минералов. В результате изучения устойчивости к выщелачиванию большого числа природных минералов среди них выбран и рекомендован к использованию ряд минералов, 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.

Сопоставление состава отходов с кларками элементов в Земной коре показало, что подобрать горную породу, соответствующую составу РАО, по-видимому, невозможно. Компоненты отходов можно подразделить на группы схожих по своим геохимическим характеристикам элементов: 1) щелочные и щелочноземельные, 2) редкоземельные, 3) редкие и благородные металлы, 4) металлоиды, 5) галогены, 6) актиниды.

Изоморфные замещения в природных минералах, как правило, осуществляются по группам периодической системы Менделеева, поэтому целесообразно разделить смесь радиоактивных отходов на группы элементов. Методы подобного разделения отработаны в Радиевом институте им. В. Г. Хлопина и на радиохимических предприятиях России (в частности – на ПО «Маяк») и вполне реально могут обеспечить требуемую сепарацию высокоактивных отходов. Наши экспериментальные исследования ориентированы именно на такую 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. При этом необходимо было избежать распыления шихты, неизбежно возникающего при перемешивании тонкоизмельченного кальцината радиоактивных отходов в сухих условиях. В результате наших теоретических проработок, для синтеза матричных материалов была разработана схема «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 ~1000–1200 °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 работе использовались 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.

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 стронциевым и цезиевым формам полевых шпатов и фельдшпатоидов. В развитие метода разработан и осуществлен синтез двухслойных минеральных матриц, в которых алюмосиликатный минерал, содержащий элементы РАО, окружен оболочкой другого минерала, равновесного и с матрицей, и с горными породами предполагаемых мест длительного хранения. Скорости выщелачивания стронция и цезия из таких алюмосиликатных матриц сравнимы со скоростями выщелачивания из матрицы Синрок-С и при выдержке в течение месяца оказываются в разы (и даже десятки раз) ниже скоростей выщелачивания этих элементов из стекольных матриц.

Метод метасоматических реакций

Для иммобилизации радионуклидов щелочноземельных и редкоземельных элементов разработан метод, основанный на метасоматических реакциях замещения. Весь процесс замещения проводится в сорбционной колонке при комнатной температуре и атмосферном давлении по схеме «мокрого процесса» и опробован для синтеза фосфатов Sr и Се. Суть реакций состоит в замене кристаллической фазы фосфата натрия, находящегося в смеси с композицией гранитного состава, малорастворимым фосфатом стронция (церия). После замещения и просушивания, колонки отжигались при 1100–1250 °С для получения плотных минеральных композиций. При этом происходила полная дегидратация водных фосфатов и спекание продуктов синтеза в твердые агрегаты, содержащие полевые шпаты, кварц и ортофосфаты стронция и церия. Данные фосфаты отличаются высокой устойчивостью к процессам выщелачивания – стронциевый ортофосфат является аналогом апатита, а фосфат церия – минерал монацит, является довольно распространенным аксессуарным минералом гранитов и других пород. Гранитная матрица служит дополнительным барьером для минимизации процессов выщелачивания элементов гидротермальными растворами.

Метод химических реакций в растворах. Осаждение благородных металлов

Разработан метод селективного выделения палладия и серебра из азотнокислого (6H HNO_3) раствора отходов радионуклидов с помощью тиомочевина (Thio), которая в процессе взаимодействия с азотной кислотой окисляется и дает заданное количество цианид-ионов или нитрильной группы [$-\text{C}\equiv\text{N}$], осаждающих Pd и Ag в виде труднорастворимых осадков. После прокаливания выделенных соединений при $800\text{ }^\circ\text{C}$ получают металлический Pd и Ag, соответственно. Осаждение родия проводится по несколько более сложной схеме в 2 этапа.

Литература

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

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., 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.