

КЕРАМИЧЕСКАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ ЙОДА НА БАЗЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ

Суворова В.А.

Институт экспериментальной минералогии РАН

Ключевые слова: захоронение, радионуклиды йода, керамика, горячее прессование медьсодержащих цеолитов

В числе требований к матричным материалам для иммобилизации радионуклидов, главное - устойчивость в условиях захоронения т.е. матрицы должны минимально взаимодействовать с вмещающей породой и не растворяться в поровых и трещинных растворах. В то же время, технологическая схема их производства должна быть максимально простой, а исходное сырье для их производства должно быть дешевым и доступным.

Йод стоит в ряду наиболее опасных для биосферы элементов РАО. Показано, что в жидких отходах РАО основной формой йода является иодид (80-98%) [1]. Потенциальным концентратором йода может быть содалит, достаточно устойчивый к выщелачиванию [2]. Ранее нами была синтезирована керамика для иммобилизации радионуклидов йода, одним из компонентов которой является йодсодержащий содалит [3]. Однако, синтез проводился в платиновых ампулах при высоких температурах и давлении.

Поэтому нами предложен метод сорбции радионуклидов на цеолиты, содержащие катионы меди, с последующим превращением их в породообразующие минералы (содалит, полевой шпат) методом горячего прессования.

В качестве исходного сорбента меди был выбран промышленный цеолит NaA. Выбор обусловлен достаточно высокой селективностью этого цеолита к Cu и отношением в нем Si/Al = 1, как в содалитах. В свою очередь выбор меди для катионного замещения натрия в цеолите определен высоким сродством к электрону и сильному поляризующему действию её катиона при образовании катион-радикалов. Был также использован промышленный медный цеолит CuZeol, приобретенный в исследовательской корпорации IONEX, штат Колорадо, США.

Перед опытами исходные цеолиты растирали до пудры и дегидратировали при 300°C в течение 3-4 часов до постоянного веса. Изготовление медьсодержащего цеолита CuNaA осуществляли по следующей методике: к суспензии пудры прокаленного цеолита в воде (в соотношении 1:5) медленно добавляли 1М раствор HNO₃, доводя pH до 6, чтобы предотвратить образования Cu(OH)₂, а затем вводили раствор Cu(NO₃)₂, с подобранным к навеске цеолита содержанием меди. После тщательного перемешивания суспензию оставляли для реализации замещения катионов Na в цеолите на катионы Cu. Через 2-3 дня осадок декантировали, промывали дистиллированной водой и сушили при 110°C в течение ~20 часов. Валовое содержание меди в матрице около 5 мас. %.

Изготовление йодсодержащей керамики производили так: пудру приготовленного по нашей методике цеолита CuNaA или промышленного цеолита CuZeol, растирали с сухой солью NaI или смешивали с её водным раствором. Иодид натрия брали в количестве, обеспечивающем полное восстановление ионов Cu²⁺, входящих в структуру исходных медьсодержащих цеолитов, до иона Cu¹⁺, входящего в состав CuI. Во втором варианте полученную суспензию оставляли на ночь при комнатной температуре, затем отфильтровывали и сушили при 100-110°C до рассыпчатой пудры. Далее пудру, предварительно сформированную в таблетки на ручном прессе, подвергали горячему прессованию при 815°C и осевом давлении 100-150 кг/см² на специальной установке УГП, имевшей пресс-форму в виде разрезной сферы. Подбор условий горячего прессования отработывался на исходном цеолите NaA и его медьсодержащем аналоге. После горячего прессования образцы полученной керамики отмывали от несвязанного йода этанолом, (растворитель меняли до исчезновения окрашивания, вызываемого элементарным йодом).

Качественный анализ всех образцов, дополненный сопоставлением экспериментальных и расчетных рентгенодифракционных профилей, показал для образцов, приготовленных с сухим NaI наличие следующих I-содержащих фаз: иодид натрия (NaI), йод-содалит (Na₄Al₃Si₃O₁₂I) и маршит (CuI). На дифрактограммах других образцов керамик вместо отражений I-содалита присутствуют отражения алюмосиликата натрия Na₈Al₄Si₄O₁₈.

При проведении испытаний полученных керамических матриц на скорость выщелачивания V_i мы использовали наиболее распространенный тест МСС-1, рекомендованный МАГАТЭ для исследования широкого круга матричных материалов [4]. Результаты испытаний приводятся на рисунках 1 и 2 в координатах $\lg(V_i) - \tau$ (сутки).

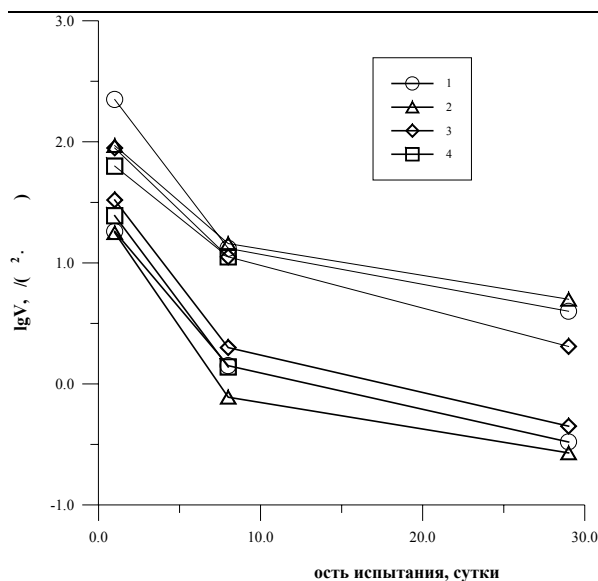


Рис. 1. Логарифмы скоростей выщелачивания йода и натрия из различных материалов в зависимости от продолжительности тестирования по методике МАГАТЭ: 1 - керамика, полученная из смеси цеолита CuZeol и сухого NaI; 2 - керамика, полученная из смеси цеолита CuNaA и сухого NaI; 3 - керамика, полученная из смеси цеолита CuNaA и раствора NaI; 4 - керамика, полученная из смеси цеолита CuZeol и раствора NaI. Жирными линиями обозначены зависимости для йода, тонкими - для натрия.

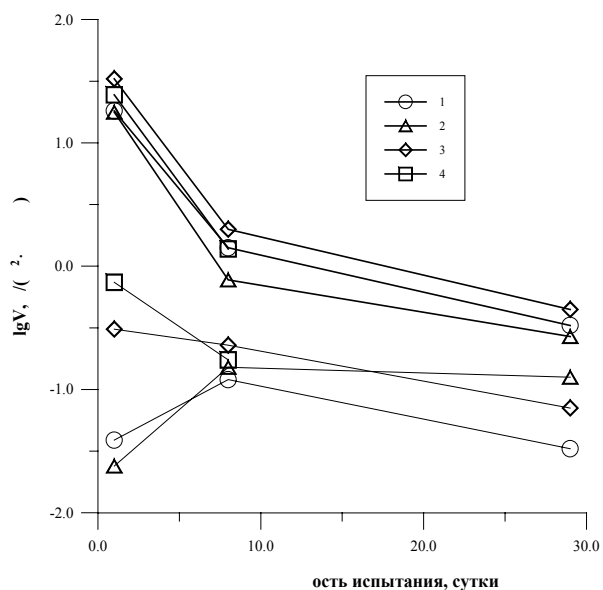


Рис. 2. Логарифмы скоростей выщелачивания йода и меди из различных материалов в зависимости от продолжительности тестирования по методике МАГАТЭ: 1 - керамика, полученная из смеси цеолита CuZeol и сухого NaI; 2 - керамика, полученная из смеси цеолита CuNaA и сухого NaI; 3 - керамика, полученная из смеси цеолита CuNaA и раствора NaI; 4 - керамика, полученная из смеси цеолита CuZeol и раствора NaI. Жирными линиями обозначены зависимости для йода, тонкими - для меди.

Тестирование на выщелачивание I, Cu и Na показало, что полученные керамические матрицы с введенной в них медью, характеризуются "синхроподобной" формой зависимости скорости выщелачивания от времени. То есть в отличие от боросиликатных стекол, у которых скорость выщелачивания элементов постоянна [4], здесь она снижается со временем: за 29 дней примерно на 2 порядка и достигает по йоду (при исходном содержании 20-39 мас.%) значений 0,2-0,3 г/(м²·сутки). Эти величины сравнимы со значениями скоростей выщелачивания этого элемента из I-содалита, синтезированного из смесей каолиновой глины и иодид/йодата Na/K при 1080°C [5]. Тенденция снижения скоростей и степеней (отношение количества элемента в выщелачиваемом к количеству в исходном образце) выщелачивания дает право считать, что в течение последующего времени степень выщелачивания йода из этих образцов будет не более 0,5%. Это допускает длительное хранение радионуклидов йода, отвержденных в керамику.

Литература

1. Кузнецов Ю.В., Суходолов Г.М., Елизарова А.Н. и др. К вопросу о химических формах йода // Радиохимия. 1981. № 6. СС. 923-926.
2. Котельников А.Р., Ахмеджанова Г.М., Суворова В.А. Минералы и их твердые растворы - матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов // Геохимия. 1999. №2. СС. 192-200.
3. Suvorova V.A., Zyryanov V.N., Kotelnikov A.R. Synthesis and properties of ceramic matrices for the fixation of radioactive iodine // Proc. Intern. Symposium "Engineering Geology and the Environment". Greece. June 23-27. 1997. PP. 2199-2202.
4. Ringwood A.E. Disposal of high-level nuclear wastes: a geological perspective // Mineralogical Magazine. 1985. Vol. 49. PP. 159-176.

5. Babad H., Strachan D.M., Shidlovsky B. USA Patent N 4229317 // Изобретения в СССР и за рубежом. 1981. Вып.3, №6. СС. 23.
-

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМИП-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/geoecol-11.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна