



Синтез на Synroc материал със симулативни добавки от Sr, Sm и Nd и изпитание на химическата му устойчивост

И. Дончев¹, Ф. Дипчиков², Б. Зидарова¹, Н. Лихарева¹, Н. Зидаров¹

¹ Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София;
e-mail: idonchev@clmc.bas.bg

² ХТМУ, София

През последните 25 години изследванията в областта на трайното и стабилно обезвреждане на радиоактивни отпадъци са насочени към синтез на кристални минерални керамики (Synroc), като алтернатива на алумофосфатните (Русия) и боросиликатните (Европа) стъкла. Основен аргумент в полза на кристалните матрици за имобилизация на високоинтензивните отпадъци (High level wastes - HLW) е тяхната по-висока устойчивост на химически природни агенти в сравнение със стъклата (Ringwood, 1979, Дончев, Зидаров, 2000). Първите опити у нас по синтез на Synroc-подобни материали са направени в ЦЛМК-БАН (Donchev *et al.*, 2002).

В настоящата статия са описани проведеният експеримент за твърдофазов високотемпературен синтез на кристална матрица, тип Synroc, със симулативни добавки на Nd, Sm и Sr и изследванията на нейната устойчивост в екстремни условия - различни среди с кисела и алкална реакция, при обикновена и при повишена температура и налягане.

Методика

Синтез

За синтез на кристалната матрица, тип Synroc са използвани шихти от оксидни прекурсори Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CaO , BaCO_3 . Смесите са дозирани с преизчисление за насочена кристализация, като към тях са добавени съответни количества SrCO_3 , Nd_2O_3 и Sm_2O_3 . Те са добре хомогенизирани със спирт и пресовани като таблетки. Таблетките са поставени в корундов тигел със засипка от корунд в електрическа пещ с нагреватели “Superkantal”. Нагривани са в продължение на 11 ч. със задръжка от 2 ч. при температура 1320°C , т.е. при същите условия, използвани при предишния високотемпературен синтез (Donchev *et al.*, 2002).

Изпитания на устойчивост на кристалната Synroc-матрица

Проведени са две групи експерименти по изследване на устойчивостта на кристалната решетка на цирконолита и перовскита от матрицата и включените в тях Sr, Sm и Nd:

а) престой във водни разтвори с кисела и основна реакция при обикновена температура и продължителност 21 дена;

б) високотемпературно излужване в автоклави при различни стойности на рН.

Нискотемпературното излужване е проведено при стайна температура (22°C) с използване на пет разтвора с кисел и алкален състав (H_2SO_4 , NaCl , CaCO_3 , $\text{CaCO}_3+\text{NaOH}$), както и воден извлек от мергел с долнокредна възраст от Горнооряховската свита (табл. 2).

Високотемпературното излужване е извършено в продължение на 72 ч. при температура 180°C в 4 бр. автоклави, във всеки от които за изолация е поставена вложка от тефлон с обем 25 ml. Запълването на вложките със съответните разтвори (първите 4, посочени по-горе, без водния извлек от мергел) е определено съгласно изискванията за хидротермален синтез. Synroc материалът е поставен в разтворите във вид на късчета с тегло 1g.

Получените след излужването разтвори са анализирани количествено по ICP-AES метод за съдържание на Sm и Nd, и качествено - за Ti, Zr, Sr и Ba. Грешката при количествените определения не надвишава 2%.

Експериментални резултати

Получени са пробни тела от кристални материали тип Synroc, които са изследвани с използване на прахов рентгенов дифрактометър Дрон-3М и сканиращ електронен микроскоп Philips SEM 515, снабден с

Таблица 1. Електронносондов микроанализ на минерали от синтезираната матрица тип Synroc

Оксиди %	Минерал								
	Zircon.	Holl	Holl	Badd	Psk	Rutile	10-1	10-2	10-3
TiO ₂	53.25	81.78	80.42	18.33	60.08	80.05	48.51	44.81	45.41
Al ₂ O ₃	2.04	12.88	12.54	1.36	-	1.66	2.21	4.41	2.14
CaO	16.54	0.85	1.34	2.14	39.56	2.30	18.89	14.72	16.82
SrO	-	-	-	-	-	-	9.26	4.82	8.11
BaO	-	4.41	5.04	1.31	-	-	-	-	-
ZrO ₂	28.38	-	-	75.94	-	7.65	-	14.56	11.08
Sm ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	9.43	8.16	6.30
Nd ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	11.57	8.52	8.95
Сума	100.21	99.92	99.34	99.08	99.64	100.00	99.86	100.00	98.81

Забележка: zircon. - цирконолит; Holl. - холандит; Badd. - баделеит; Psk - перовскит.

аналитична енергийно-дисресна система EDAX PV 9100. Една част от пробите са получени само от прекурсори, типични за Synroc B (първите 6 анализа в табл. 1), а един образец (анализи 10-1, 10-2 и 10-3) е със симулативна добавка на неактивни Sr, Nd и Sm.

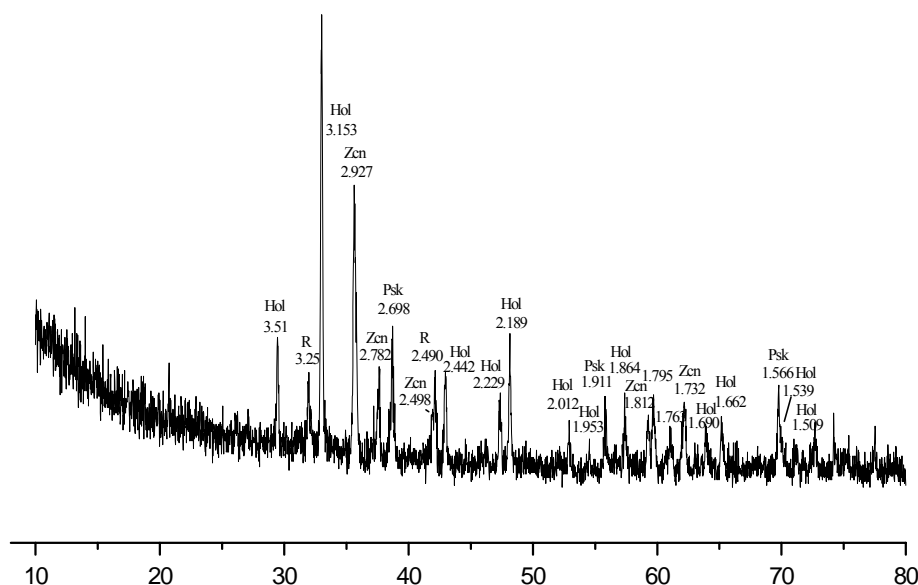
Както се вижда от табл. 1, в пробите от Synroc B се образуват фази-аналози на цирконолит, холандитов тип фаза, перовскит и нереагирани баделеит и рутил. Това се доказва и от получените рентгеноструктурни данни (фиг. 1). Последните два микроанализа от табл. 1 (10-2 и 10-3) са от цирконолитова фаза от пробата с добавка на Sr, Nd и Sm, а 10-1 - от перовскитоподобна фаза, в която голяма част от позициите на Ti и Ca са заети от Sr и REE. Кристалохимичните преизчисления на перовскитовата фаза показват, че тя е много близка до улигит -

$(Ca_{2.14}Sr_{0.57}Sm_{0.33}Nd_{0.44})_{3.44}[Ti_{3.86}Al_{0.28}Li_{4.14}O_{12}]$. Перовскитите, които са с включени радионуклиди, са от

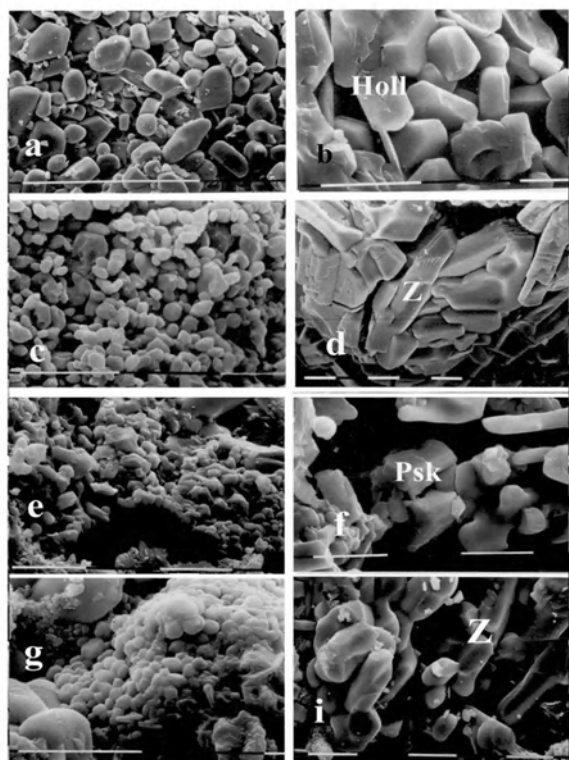
пространствена група Pnma (Shrivastava, Shrivastava, 2002), като понижението на симетрията от кубична до орторомбична се обяснява с присъствието на Sr в октаедричните позиции на мястото на една част от калция. Микроструктурата и морфологията на кристалите на Synroc B са много близки до наблюдаваните в предишните опити (Donchev *et al.*, 2002), което показва добра възпроизводимост на опитите за получаване на този тип матрица (фиг. 2). Цирконолитовата фаза в Synroc B по симетрия не се отличава от тези с инкорпорирани в тях Nd, Sm и Sr, докато за холандитовия тип фаза засега няма получени данни от микроанализите.

Обсъждане на резултатите

Хранилищата на радиоактивни отпадъци са обикновено дълбоки, отработени геоложки и минни изработки, в които, въпреки различните видове защитни



Фиг.1. Дифрактограма на матрица тип Synroc (пр. 10 от табл.1). Со Кб, 10-80° 2θ, дифрактометър Дрон-3М. Hol - холандит (Ca,Sr,Sm,Nd)[Ti,Al]₈O₁₆; Zcn - цирконолит - (Ca,Sr,Sm,Nd)[Zr,Al,Ti]₂O₇; Psk - (Ca,Sr)TiO₃; R - рутил (TiO₂)



Фиг. 2. Микрофотографии на синтезирания Synroc-материал (SEM Philips 515) пр. 9 и 10 от табл.1. Маркери 10 μm (b, d, f, i) и 100 μm (a,c,e,g). Hol - холандит, Z - цирконолит, Psk - перовскит

бариири (геоложки и технически), има реална опасност от проникване на водни разтвори с различни хидрогеоложки характеристики. Затова първостепенно значение се отдава на изследванията на степента на устойчивост на различните видове матрици-приемници на радиоактивни отпадъци в агресивни среди (Trocellier, 2001). Според наличните данни в литературата понастоящем се използва широк спектър от изпитателни тестове, сред които могат да се посочат: монолитни късове и прахообразен материал, статични, динамични (сокслет-колони) или в проточни колони, при стайна температура, около 100°C или хидротермални (при високи температури и налягания), при различни рН на извлеките, в присъствие на запълващи материали, редоксипотенциал на средата и др.

Матриците тип Synroc обикновено се изследват на устойчивост с дейонизирана или дестилирана вода при 90°C (тестове MCC - Materials Characterization Center) (Лаверов и др., 1997). Литературата от последните 10-15 г. изобилства от данни, касаещи устойчивостта на минералите-приемници на радионуклиди. Направен е обстоен преглед на устойчивостта на широк спектър от матрични материали. Изведени и показани са сравнителни данни за степента на разтворимост на боросиликатни, фосфатни и алумосиликатни стъкла, Synroc, както и множество мономинерални синтети - торианит, уранинит, баделеит, монацит, флуорапатит, цирконолит, холандит, циркон, нефелин, титанит,

стъклокристални материали. По-високата устойчивост на излужване в стандартни условия на Synroc-материалите в сравнение с боросиликатните и алумофосфатните стъкла е доказана с много и разнообразни изследвания (Ringwood; 1979, Trocellier; 2001, Shrivastava, Shrivastava, 2002). Установено е, че повишените температури и налягания, както и ефектите на облъчване с α , β и γ частици влияят негативно върху устойчивостта на изкуствените минерали, от които са съставени повечето аморфни и кристални форми, както и матриците тип Synroc. Те ги правят податливи на корозия, разлагане и преотлагане върху тяхната повърхност или върху стените на автоклавните вложки. Подобен вид изследване върху устойчивостта на мономинерални поликристални образци от цирконолит в затворена система от различни агенти - дейонизирана вода, NaCl, HCl, H₃PO₄, SiO₂ и CO₃, при различни налягания, температури и продължителност е реализирано от Malmstrom *et al.* (1999). Доказано е, че степента на промяна на цирконолита зависи от температурата, концентрацията на разтворите и времето. Продукти на разтварянето му в кисела среда са рутил и анатаз, а в алкална - богат на Na вторичен цирконолит, калцирит и перовскит с ниско съдържание на Al. В същото време перовскитът е с малко повече Nd, отколкото в първичния цирконолит. Тези явления са в голяма степен потвърдени от установените в природна среда белези на разтваряне и преотлагане в хидротермални жили от батолита Адамело, Северна Италия (Giere, Williams, 1992).

Особено значение при опитите по излужване на матриците се отдава на степента на разкриване на активните повърхности на консервиращите матрици. Когато Synroc-материалът е получен чрез стапяне в "хладен" тигел, кристалитите на цирконолита, холандита и перовскита са с по-големи размери, отколкото тези, получени чрез твърдофазов синтез (Лаверов и др., 1997). В повечето експерименти по излужване се препоръчва смилане на материалите до определена едрина, с цел увеличаване на откритата повърхност на частиците и утежняване на условията.

Акцентът в настоящата работа е поставен върху концентрацията на реткоземни елементи (REE) в разтворите с различни стойности на рН след излужването, без да се отчитат загубите на тепло от матрицата. Резултатите показват (табл. 2), че в кисела среда при повишена Т и Р в разтворите преминава по-голямо количество Nd (3 до 5 пъти) и Sm (2 до 8 пъти) в сравнение с това при обикновена температура и налягане, докато в алкална среда - Sm е 15 пъти повече, а Nd - до 2 пъти. Трябва да се отбележи, че Nd в проба 2 и при двете обработки показва аномални стойности. Това вероятно се дължи на по-високата разтворимост на Synroc-материала в солно-кисела среда.

Анализът на данните от излужването в среда на воден извлек от мергел показва, че Nd е с по-висока концентрация, отколкото в разтвор на CaCO₃ (рН = 7.20).

Таблица 2. Състав на разтворите след излужване при стайна температура (проби I.1. - I.5) и при повишени налягания и температура (II.1. - II.4)

Проба №	Разтвор	рН на разтворите		Обем на р-ра, ml	Съдържание в разтворите, mg.L ⁻¹						
		преди изл.	след изл.		Sr	Sm	Nd	Ba	Ti	Zr	Al
I.1	H ₂ SO ₄ , 1.10 ⁻⁴	3.43	5.20	25	*	0.033	0.052	+++	0.065	0.010	*
I.2	NaCl, 1%	4.31	3.79	25	*	0.056	0.134	++	0.050	0.010	*
I.3	CaCO ₃	7.20	8.19	25	*	0.044	0.062	++	0.050	0.031	*
I.4	CaCO ₃ +NaOH	7.51	7.55	25	*	0.010	0.260	++	0.276	0.634	*
I.5	воден извлек от мергел	8.01	8.35	25	*	0.010	0.072	+	0.956	0.039	*
II.1	H ₂ SO ₄	3.20	н.д.	32.0	+	<0.150	<0.10	+	-	-	*
II.2	NaCl	4.60	“-“	31.6	++++	<0.150	1.10	++++	-	-	-
II.3	CaCO ₃	8.20	“-“	31.6	+	<0.150	<0.10	++	-	-	*
II.4	CaCO ₃ +NaOH	9.10	“-“	32.0	++	<0.150	<0.10	+++	-	-	-

Аналитик д-р Р. Джингова, кат. "Аналитична химия" към ХФ на СУ "Св. Кл. Охридски"

* - неанализиран

+ - полуколичествена оценка

Тази повишена разтворимост също може да се обвърже със солеността на водния извлек, чиято алкалност се дължи на високото съдържание на соли на Na-карбонати и сулфати, и в същото време на NaCl (Дончев и др., 2004). Степента на излужване на Ti в същата проба е също многократно по-висока, в сравнение с останалите среди, докато цирконият се излужва най-интензивно в разтвора, в който има NaOH. Разтвореният в тези алкални условия Ti е получен най-вероятно от неустойчивия в среда на алкални карбонати ругил, който присъства в матрицата тип Synroc (фиг. 1).

Заклучение

Полученият Synroc-материал, подложен на екстремално излужване показва значителна устойчивост, тъй като в разтворите преминават много ниски съдържания на Sm и Nd - до 0,15 mg.L⁻¹ и само в солнокисела среда е повече - до 1,1 mg.L⁻¹.

Химичната устойчивост на синтезирания от нас Synroc-материал, подложен на екстремално високо-температурно излужване (180°C) е по-ниска, отколкото при стайна температура и нормално налягане. Влияние върху устойчивостта оказва и характерът на разтвора - в солнокисела среда Nd, Sr и Ba се излужват по-интензивно, докато в сернокисела и алкална материалът е доста по-устойчив.

Във водна среда със състав, близък до този на природните хидрокарбонатни води, при стайна температура Synroc-материалът е стабилен, а при висока

температура и налягане от него в разтвор преминават с един порядък повече Sm и Nd.

Литература

- Дончев, И., Н. Зидаров. 1999. Синтез на изкуствени скали (Synroc) - модерно направление за стабилна, трайна и природосъобразна имобилизация на радиоактивните отпадъци. - *Геология и минерални ресурси*, 6, 28-32.
- Дончев, И., Н. Лихарева, Я. Цветанова. 2004. Ново находище на целестин в долнокредните седименти край с. Крушето, Горнооряховска община. - *Год. СУ, ГГФ, кн.1-геология*, т. 97, 45-53.
- Лаверов, Н. П., Б. И. Омеляненко, С. В. Юдинцев, Б. С. Никонов, И. А. Соболев, С.В. Стефановский. 1997. Минералогия и геохимия консервирующих матриц высокоактивных отходов. - *Геология рудных месторождений*, т. 39, № 3, 211-228.
- Donchev, I., F. Dipchikov, O. Petrov, N. Zidarov, M. Tarassov. 2002. Synthesis of artificial rocks (Synroc type). - *Compt. rend. Acad. bul. sci.* 55, 12, 53-56.
- Giere, R., T. Williams. 1992. REE-bearing minerals in a Ti-rich vein from the Adamello contact aureole (Italy). - *Contrib. Mineral Petrol* 112: 83-100.
- Malmstrom, J., E. Reusser, R. Giere, G. Lumpkin, M. Diggelin, D. Mathys, R. Gugenheim. 1999. Zirconolite Corrosion Under Deep Borehole Conditions. - In: *Proc. of EUG "Geosciences and Nuclear Waste Management" JO3:3A/13:F2*.
- Ringwood, A. 1979. Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. - *Nature*, 278, 219-223.
- Ringwood, A. 1981. *Treatment of high level nuclear reactor wastes*. - US patent, 4,274,976.
- Shrivastava, O., R. Shrivastava. 2002. Synthesis, characterization and leach rate study of polycrystalline calcium strontium titanate ceramic powder. - In: *Progress in crystal growth and characterization of Materials*, Pergamon press, Elsevier, 103-106.
- Trocellier, P. 2001. Chemical durability of high level nuclear waste forms. - *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 26, 2, 113-130.