

ФАЗОВАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ В КЕРАМИКУ ЦЕОЛИТОВ, НАСЫЩЕННЫХ ЩЕЛОЧНЫМИ И/ИЛИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Суворова В.А., Котельников А.Р., Ахмеджанова Г.М.

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка Московской обл.

lera@iem.ac.ru; kotelnik@iem.ac.ru

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20) 2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#geoecol-5

Ранее было показано [1], что минералы (полевые шпаты и фельдшпатоиды) могут быть перспективными матричными материалами для связывания радионуклидов стронция и цезия. Однако, прямой синтез алюмосиликатов, особенно из смесей, содержащих радиоактивные изотопы, требует сложной и дорогостоящей технологии. Поэтому идет поиск более простых методов синтеза. Целью работы было исследование возможности связывания радионуклидов щелочноземельных элементов - стронция и цезия, содержащихся в отходах ядерного топлива, в керамические матричные материалы методом фазовых трансформаций различных цеолитов, предварительно насыщенных имитаторами соответствующих элементов путем их сорбции на ионообменных колонках. В качестве сорбента служили синтетические промышленные (ГОЗ ВНИИМП) цеолиты NaX и NaA, обладающие высокой селективностью к Sr и Cs, а также отношением в них Si/Al = 1-1.5, аналогичным таковому в твердых растворах полевых шпатов и фельдшпатоидов.

Фазовая трансформация стронциевых и цезиевых форм цеолитов осуществлялась следующими способами: 1) высокотемпературный отжиг в силлитовой печи в течение 3 суток образцов, предварительно спрессованных в таблетки при комнатной температуре под давлением около 100 кг/см²; 2) горячее прессование аналогичных образцов на оригинальной лабораторной установке при 800-900⁰С и осевом давлении 150-500 кг/см² в течение 1-2 часов.

Исходя из данных ДТА, для длительного отжига в печи была выбрана температура 950⁰С, как порог, при котором у всех цеолитов еще не наступило плавление, но возможно начало желаемых структурных изменений. Подбор условий горячего прессования отрабатывался на исходном цеолите NaX. Как видно из сопоставления кривых зависимости от продолжительности выщелачивания скоростей выщелачивания SiO₂ на рис.1, наименьшие скорости достигаются в опытах, проведенных при 850⁰С и 475 кг/см². Кроме того, можно проследить, что десиликатизация идет сильнее из цеолитов на базе NaA,

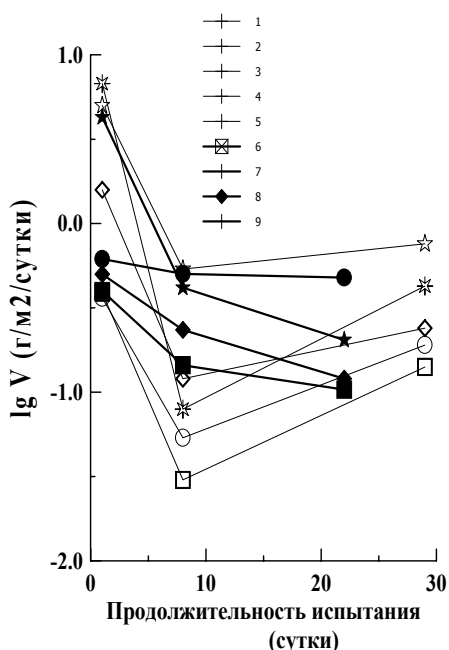


Рис. 1. Логарифмы скоростей выщелачивания SiO₂ из различных материалов в зависимости от продолжительности тестирования по методике МАГАТЭ. Открытые символы для образцов керамики, полученной высокотемпературным отжигом цеолитов: 1 - NaX; 2 - SrX; 3 - CsX; 4 - NaA; 5 - CsA. Заполненные символы - для образцов, полученных горячим прессованием цеолита NaX при режимах: 6 - 250 атм, 835 С; 7 - 522 атм, 800 С; 8 - 522 атм, 805 С; 9 - 475 атм, 850 С.

что хорошо согласуется с данными по устойчивости полевых шпатов и нефелинов к процессам выщелачивания: нефелины (продукты фазовой трансформации цеолита NaA) оказались менее стойкими, чем полевые шпаты [2]. Для горячего прессования замещенных цеолитов мы задавали более высокие температуры (до 900⁰С), что оказалось вполне оправданным, судя по

плотностям получаемых образцов керамики. Однако более эффективным оказалось увеличение осевого давления.

Из предварительно замещенных цеолитов получены плотные керамические образцы ($2.1-2.7 \text{ г/см}^3$), состоящие из полевых шпатов и фельдшпатоидов, содержащих стронций и цезий. На рисунках 1-3 приводятся результаты исследований этих керамик по скоростям выщелачивания (методика МСС-1).

Плохо спрессовались, судя по плотностям продуктов, а также по скоростям выщелачивания Cs, представленным на рис. 2, цезийзамещенные цеолиты. Лучше удерживают Cs образцы керамики,

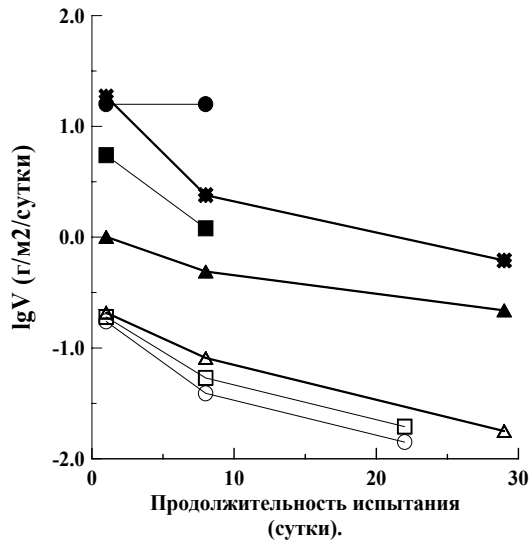


Рис. 2. Зависимость от продолжительности тестирования по методике МАГАТЭ логарифмов скоростей выщелачивания Sr (открытые символы) и Cs (залитые символы) из образцов керамики, полученной горячим прессованием (тонкие линии) или высокотемпературным отжигом в течение 3 суток (жирные линии).

полученные высокотемпературным отжигом, в то время как Sr одинаково медленно выщелачивается из образцов керамики, полученных как методом горячего прессования, так и методом высокотемпературного отжига. Результаты по исследованию скоростей выщелачивания Sr и Cs, представленные на рис.3, показывают, что стронций вымывается в 10-15 раз медленнее, чем цезий, причем это наблюдается в опытах, проведенных обоими методами.

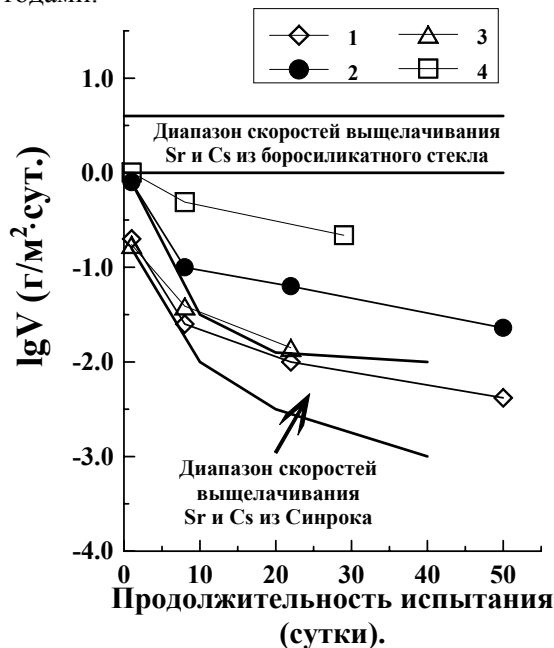


Рис 3. Логарифмы скоростей выщелачивания Sr и Cs из различных матричных материалов, синтезированных из цеолитов в зависимости от продолжительности тестирования по методике МАГАТЭ.

1 - Sr из (Na,Sr)- полевого шпата, полученного методом г/термального синтеза [4];
2 - Cs из Cs-кальсилита, полученного методом г/термального синтеза [5];
3 - Sr из (Na,Sr)-полевого шпата, полученного горячим прессованием SrX-цеолита (опыты GP-3, GP-14);
4 - Cs из поллуцит-полевошпатовой матрицы, полученной высокотемпературным отжигом Cs-замещенного цеолита NaX (опыт ФТ-3).

Из рис. 3, представляющего зависимости от продолжительности испытания логарифмов скоростей выщелачивания Sr и Cs из различных керамических материалов, видно, что скорость выщелачивания стронция из матрицы, полученной фазовым превращением стронциевой формы цеолита NaX, сравнима со скоростью выщелачивания Sr из матрицы Синрока-С [3]. Скорости выщелачивания цезийсодержащих полевых шпатов по цезию при коротких выдержках

сопоставимы со скоростью выщелачивания Cs из боросиликатных стекол [3], но со временем они снижаются и через 29 суток становятся для цезиевого полевого шпата в 20 раз меньше, чем у стекол.

Выводы

1. Показана возможность синтеза стронций - и цезийсодержащих полевых шпатов двумя методами. При этом достигается плотность синтетических образцов до 87% от теоретической.
2. Тестирование на выщелачивание показало, что стронцийсодержащие полевые шпаты, составляющие наши керамические матрицы, характеризуются "синрокоподобной" формой зависимости скорости выщелачивания от времени, то есть, в отличие от боросиликатных стекол, у которых скорость выщелачивания постоянна, скорость выщелачивания элементов из полевых шпатов снижается со временем: за 22 дня примерно на 1 порядок.
3. Данные опытов по определению скоростей выщелачивания свидетельствуют о перспективности использования данных материалов для иммобилизации щелочных и щелочноземельных радионуклидов.

Литература

1. Котельников А.Р., Суворова В.А., Тихомирова В.И., Ахмеджанова Г.М., Десятова Т.А., Ковальский А.М. Минеральные матричные материалы для иммобилизации радионуклидов // Эксперимент в минералогии: некоторые итоги на рубеже столетий. (В печати).
2. 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.
3. Ringwood A.E., Kesson S.E., Reeve K.D., Levins D.M., Ramm E.J. SYNROC // Radioactive waste forms for the future. Eds.: W.Lutze and R.C.Ewing // Elsevier Science Publishers B.V., 1988. Ch.4. 324 p.
4. Котельников А.Р., Бычков А.М., Зырянов В.Н., Ахмеджанова Г.М., Гавлина О.Т. Фазовое превращение цеолита в полевой шпат - способ создания алюмосиликатных матриц для связывания радионуклидов // Геохимия. 1995, № 10. С.1527-1532.
5. Котельников А.Р. Минералы как матричные материалы для фиксации радионуклидов // Геоэкология. 1997. № 6. С.3-15.