

Устойчивость матричных материалов к гидролитическому выщелачиванию

А. Р. Котельников, Г. М. Ахмеджанова, В. А. Суворова, К. В. Мартынов, А. М. Ковальский

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

kotelnik@iem.ac.ru

По методике теста МСС-1 проведено исследование гидролитической устойчивости ряда природных минералов – потенциальных матриц для иммобилизации РАО. Показана их высокая устойчивость. Различными методами (пиросинтезом, горячим прессованием, сорбцией и фазовой трансформацией и др.) синтезированы минеральные матрицы для фиксации различных элементов радионуклидов. Проведены испытания синтетических минеральных матриц на стойкость к гидролитическому выщелачиванию (при 90°C). Показана высокая стойкость матричных материалов.

Ключевые слова: матричные материалы, радионуклиды, скорости выщелачивания

Ссылка: Котельников, А. Р., Г. М. Ахмеджанова, В. А. Суворова, К. В. Мартынов, А. М. Ковальский (2012), Устойчивость матричных материалов к гидролитическому выщелачиванию, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

В настоящее время основное количество отвержденных радионуклидов хранится в специальных хранилищах в виде боро-силикатных стекол (на Западе – Европа и США) и алюмофосфатных стекол (Россия). Размещение этих стекол в геологических объектах невозможно из-за их термодинамической нестабильности (стекла являются метастабильными переохлажденными жидкостями, в условиях земной коры склонных к перекристаллизации и выносу радионуклидов в окружающую среду). Поэтому весьма актуальной является разработка методик, позволяющая переработать боро-силикатные и алюмофосфатные стекла в устойчивые минеральные матричные материалы, которые можно будет размещать в стабильных формациях земной коры для длительного хранения. Однако существующие методы синтеза минеральных матричных материалов являются далеко неоптимальными для производства – вследствие сложности процесса синтеза, высокой стоимости исходных материалов и необходимого оборудования. Ранее было показано, что валовый состав отходов несовместим ни с какими породами земной коры. Поэтому размещение всех нуклидов радиоактивных отходов (РАО), связанных в какую-либо одну матрицу в природных геологических формациях невозможно. В Радиовом институте им. В.Г. Хлопина (Санкт-Петербург) разработаны методы разделения жидких РАО, позволяющие выделять из смеси РАО группы элементов, близких по своим геохимическим характеристикам: 1) щелочные и щелочноземельные, 2) редкоземельные, 3) редкие и благородные металлы, 4) металлоиды, 5) галогениды, 6) актиниды.

На основе минералого-геохимического рассмотрения природных минералов – твердых растворов нами были выбраны группы минералов, пригодных по комплексу свойств для использования в качестве матричных материалов. Проведенные испытания на скорости выщелачивания ряда элементов из этих минералов, показало их высокую устойчивость к процессам гидролитического выщелачивания. Данные минералы (как главные породообразующие, так и акцессорные) при использовании их в качестве матриц удовлетворяют принципу фазового и химического соответствия в системе матрица – вмещающая порода и оптимальны с точки зрения концепции многобарьерных защитных композиций при размещении радионуклидов в природных геологических формациях. Кроме того, подобные матричные материалы можно рассматривать как своеобразные хранилища – искусственные месторождения полезных ископаемых, так как по истечении определенного времени (после практически полного распада активных изотопов) из этих матричных материалов возможно извлечение полезных элементов (таких как редкие земли, благородные металлы и др.)

КОТЕЛЬНОКОВ И ДР.: УСТОЙЧИВОСТЬ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наши исследования ориентированы на предварительное разделение жидких радиоактивных отходов по группам элементов периодической системы и синтез минеральных матриц, способных включать в себя и удерживать в себе эти группы элементов достаточно длительное (по геологическим масштабам) время.

Существует общее правило, известное любому экспериментатору – чем устойчивее минерал, тем труднее его синтезировать. Для синтеза многих минералов – потенциальных матриц для удержания радионуклидов, необходимы высокие РТ- параметры и регулируемый окислительно-восстановительный потенциал. В нашей работе мы решили применить метод так называемого «мокрого» процесса, позволяющий проводить управляемую фиксацию радионуклидов на минеральных сорбентах при нормальных условиях, позволяющий резко снизить РТ-параметры синтеза матричных материалов.

Нами предложены оригинальные методы синтеза минеральных матричных материалов на основе реакций сорбции, метасоматических реакций замещения и реакций осаждения из водных растворов, протекающих при комнатной температуре и давлении. Последующая фазовая трансформация превращает данные материалы в высокоустойчивые минеральные матричные материалы, геохимически совместимые с горными породами предполагаемых полигонов размещения и захоронения матриц с радионуклидами. Данные методы опробованы на имитаторах радионуклидов и пригодны для иммобилизации нуклидов следующих групп элементов: щелочных и щелочноземельных, редкоземельных, галогенидов, и группы благородных металлов. Проведенные испытания показали высокую стойкость синтезированных материалов к гидролитическому выщелачиванию.

Методы расчета скоростей выщелачивания элементов. Скорость выщелачивания отдельных радионуклидов (или их смеси) V_i г/(см²сут), вычисляются по формуле:

$$V_i = c_i^n / (c_i^0 \cdot S \cdot \Delta t_n) \quad (1)$$

где c_i^n - масса, г, отдельного нуклида (или их смеси), выщелоченного за данный интервал времени; c_i^0 - массовая концентрация, г/г, нуклида (или их смеси) в исходном образце; S - площадь открытой геометрической поверхности образца, м²; Δt_n - продолжительность n -го периода выщелачивания, сут. Для описания экспериментальных кривых скоростей выщелачивания отдельных элементов был предложен [Меркушкин, 2003] метод асимптотических кривых. Для аппроксимации экспериментальных данных используется уравнение вида:

$$\lg V_i = a + b \cdot \exp(-c \cdot t) \quad (2)$$

где V_i – скорость выщелачивания i -го элемента (компонента); t – время (сутки). Коэффициенты a, b, c данного уравнения рассчитываются методом наименьших квадратов. На основании данного уравнения возможен расчет предельных, «устоявшихся» скоростей выщелачивания при $t \rightarrow \infty$. Недостаток метода асимптотических зависимостей состоит в том, что априори предполагается, что через определенное время скорость выщелачивания становится константой, это не доказано ни экспериментально, ни теоретически. Кроме того, нам необходимо оценивать количество выщелоченного элемента (радионуклида), однако интегрирование указанной функции затруднено ввиду малой точности аппроксимации при $t=0-1$ сутки.

Таблица 1. Скорость и глубина выщелачивания синтетического лопарита, полученные по методике МСС-1 (90°C)

Время, сутки	Na	Ce	Eu
1	0.256	$0.281 \cdot 10^{-3}$	$0.19 \cdot 10^{-3}$
8	0.281	$0.309 \cdot 10^{-3}$	$0.217 \cdot 10^{-3}$
22	0.352	$0.36 \cdot 10^{-3}$	$0.282 \cdot 10^{-3}$
50	0.525	$0.419 \cdot 10^{-3}$	$0.394 \cdot 10^{-3}$
ω	0.21(5)	$0.27(2) \cdot 10^{-3}$	$0.16(3) \cdot 10^{-3}$
n	0.22(8)	0.11(3)	0.22(7)
R^2	0.70	0.85	0.80

КОТЕЛЬНИКОВ И ДР.: УСТОЙЧИВОСТЬ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

$L_{i,\tau=100}$	0.43	$0.38*10^{-3}$	$0.33*10^{-3}$
$\lg(V_{i,\tau=100})$	-2.56	-5.88	-5.65

Мы предлагаем использовать для оценок гидролитической устойчивости матричных материалов другую величину - глубину выщелачивания (L):

$$L = \Sigma(V_i * \Delta t / \rho) \quad (3)$$

где V_i – скорость выщелачивания i -го элемента (компонента); Δt – интервал времени выщелачивания (сутки); ρ - плотность материала.

Глубина выщелачивания достаточно хорошо описывается также следующей «квазидиффузионной» зависимостью:

$$L = \omega * t^n \quad (4)$$

Комбинируя уравнения (3) и (4) мы можем рассчитывать значения скоростей выщелачивания на любой период времени. Коэффициенты уравнений (3), (4), полученные из экспериментальных данных по выщелачиванию синтетического лопарита ($\text{Na}[\text{Ce},\text{Eu}]\text{Ti}_2\text{O}_6$) представлены в таблице 1.

Выводы

1. По методике теста МСС-1 проведено исследование гидролитической устойчивости ряда природных минералов и синтетических минеральных фаз – потенциальных матриц для иммобилизации РАО. Показана их высокая устойчивость.

2. Предложена новый метод обработки экспериментальных данных, повышающий их представительность. Показана необходимость количественной оценки инконгруэнтности выщелачивания матричных материалов.

Литература

Меркушкин, А. О. (2003). Получение химически устойчивых матриц для иммобилизации актиноидной фракции ВАО, *Диссерт. на соиск. ученой степ. канд. хим. наук*, Москва, 198 с.