

УДК 621.039, 539.16.04

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© Ю.И. Головин, Д.Г. Кузнецов, В.М. Васюков,
А.В. Шуклинов, В.В. Коренков, И.П. Григорьев, А.А. Столяров

Ключевые слова: иммобилизация; жидкие радиоактивные отходы; пористые матрицы; циркониевая керамика. Синтезированы золь-гель методом пористые циркониевые керамические матрицы, подходящие для долговременного хранения жидких высокоактивных отходов и их трансмутации. Исследованы физико-механические и физико-химические свойства композитов. Получены методом циклической пропитки-термообработки данные о сорбционной способности матриц на основе циркона и диоксида циркония по отношению к долгоживущим актиноидам, в частности, U_3O_8 . Разработанные материалы обладают достаточной механической прочностью, не уступают традиционным пористым блокам по поглощающим характеристикам и просты в изготовлении.

Развитие экономики и научно-технического прогресса в мире сопровождается значительным ростом отходов различных производств. Накопление отходов ведет к загрязнению грунтовых и поверхностных вод, атмосферы, почвы. Особую тревогу вызывают экологически вредные отходы, среди которых наиболее опасными являются радиоактивные, возникшие в результате деятельности военной промышленности, АЭС, медицины, науки и других сфер, где используются радионуклиды. Объем радиоактивных отходов в мире на 2011 г. составил 68 млн m^3 . Суммарный объем радиоактивных отходов, захороненных до 2011 г., составил ~ 76 млн m^3 , что включает закаченные в глубокие скважины около 29 млн m^3 жидких отходов, а также захоронение примерно 4000 m^3 твердых высокоактивных отходов (ВАО). Объем ежегодно накапливаемых обработанных ВАО является довольно постоянным, и в среднем в мире накапливается примерно 850 m^3 /год (не считая отработавшего топлива) [1]. Поскольку накопление отходов продолжается, усилия специалистов развитых стран направлены на разработку и совершенствование способов их обезвреживания и локализации [2–5].

Радиоактивные отходы (РАО) образуются в различных формах с разными физическими и химическими характеристиками, в частности, такими, как концентрации и периоды полураспада составляющих их радионуклидов. Эти отходы могут образовываться:

- в газообразной форме, например, вентиляционные выбросы установок, обрабатывающих радиоактивные материалы;
- в жидкой форме, например, растворы сцинтилляционных счетчиков из исследовательских установок;
- в твердой форме (загрязненные расходные материалы, стеклянная посуда из больниц, медицинских исследовательских установок и радиофармацевтических лабораторий, остеклованные отходы от переработки топлива или отработавшего топлива от АЭС, когда оно считается отходами) [6].

Одним из главных условий реализации ядерного топливного цикла является наличие развитой инфра-

структуры, включающей переработку и утилизацию максимального количества образующихся отходов. Конечной целью обращения с любыми отходами является максимальное сокращение объемов подлежащих хранению веществ с минимизацией их выхода в окружающую среду.

Главным направлением повышения безопасности при обращении с РАО является создание технологий, позволяющих перерабатывать практически весь объем жидких отходов и получать, как правило, твердые продукты с высокой химической устойчивостью, которые будут пригодны для длительного контролируемого хранения и/или захоронения.

Наиболее опасной фракцией РАО являются долгоживущие актиноиды. Одним из методов их обезвреживания в будущем может стать ядерное сжигание при облучении нейтронами в реакторах или на ускорителях (трансмутация). Поэтому иммобилизационные блоки и трансмутационные мишени должны быть, во-первых, пригодны для длительного безопасного хранения в течение $\sim 10^3$ лет – быть устойчивыми механически, химически, термически и по отношению к выщелачиванию грунтовыми водами. Во-вторых, необходимо, чтобы эти композиции удовлетворяли требованиям радиационной устойчивости не только во время хранения, но и в мощных полях излучения устройств – выжигателей, т. е. имели бы высокую ядерную инертность. Кроме того, для достижения высокой степени выгорания актиноидов химическая форма мишеней должна обеспечивать их устойчивость к набуханию топливных частиц и возможность отвода газообразных продуктов деления, что может быть достигнуто в случае использования в качестве матрицы-носителя высокопористых материалов из тугоплавких соединений переходных металлов, т. е. цирконолиты, циркон и диоксид циркония.

Исследования показали, что только включение радиоактивных отходов в твердые матрицы при условии получения монолитной структуры обеспечивает надежную защиту окружающей среды. Наиболее распространенными методами отверждения жидких радиоак-



Рис. 1. Внешний вид материала после сушки



Рис. 2. Внешний вид материала после спекания ($t = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$)

тивных отходов низкой и средней активности являются цементирование и битумирование, высокоактивных – остекловывание и включение в керамические формы. В качестве матриц могут использоваться стеклокерамика, стеклоцемент, металл, бетон, асфальт, полимеры, цирконий и его оксиды и др. [5, 7–11]. Синтез этих матриц осуществляют с помощью различных технологий: спекание, золь-гель технологии, электроспиннинг, химическое и физическое осаждение, горячее прессование, механическое сплавление и др. [12–20]. Кроме того, матрицы для иммобилизации РАО должны быть относительно недорогими. По нашему мнению, циркониевая керамическая матрица, синтезированная золь-гель методом, является наиболее перспективной.

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в создании золь-гель методом стойких пористых матричных материалов на циркон- и диоксидциркониевой основе, а также изучение их физико-механических и физико-химических свойств до и после включения в них жидких РАО.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В настоящей работе пористую матрицу получали золь-гель методом [21–29].

Для приготовления геля использовали 200 г дистиллированной воды, 50 г циркона (ZrSiO_4)/диоксид циркония (ZrO_2), 20 г Na_2CO_3 , 5 мл Dolapix (разжижи-

тель керамик) и 1...5 г гелеобразующего органического вещества. Полученную смесь гомогенизировали в одной емкости и в течение пяти минут сначала ультразвуком, затем механическими смесителями перемешивали. Полученный гель пропускали через экструдер под давлением 3...5 атмосфер с использованием фильеры диаметром 0,5 мм. В качестве отвердителя использовали 10 %-ный раствор CaCl_2 .

Полученные образцы промывали и сушили в печи при $t = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа (рис. 1), затем производили спекание в течение 4 часов при $t = 1000\text{...}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-механические и физико-химические свойства. Для определения физико-механических и физико-химических свойств синтезированных материалов были проведены аттестация морфологических параметров, испытания на прочность при сжатии, на кинетику иммобилизации жидких РАО.

На рис. 3 представлена морфология и микроструктура образцов ZrO_2 , ZrSiO_4 .

Физико-химические свойства синтезированных керамик во многом определяются их плотностью и пористостью. Повышение плотности на заключительной стадии спекания всегда сопровождается быстрым увеличением размеров зерен, что затрудняет сохранение нанодисперсной микроструктуры [30], но, в свою очередь, повышает прочность материала. Пористость полученного материала лежит в интервале $\Pi = 75\text{...}90\%$ для композитов на основе ZrO_2 и $\Pi = 75\text{...}85\%$ для композитов на основе ZrSiO_4 .

В рамках изучения структуры пористых керамических материалов был проведен рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (РФА и РСА). На рис. 4 показаны дифрактограммы, показывающие качественное положение пиков обнаруженных фаз композитов на основе ZrO_2 и ZrSiO_4 по методу Ритвельда.

Как видно из рис. 4а, обнаруженные на дифрактограмме пики соответствуют тетрагональной (84 %) и моноклинной (16 %) фазам ZrO_2 . После спекания (рис. 4б) наблюдается заметное увеличение интенсивности дифракционного рефлекса, соответствующего высокотемпературным фазам диоксида циркония – тетрагональной и кубической. Это обусловлено, в большей степени, перераспределением оксида-стабилизатора при повышенной температуре и появлением пространственных затруднений перехода в моноклинную фазу. Основные рефлексы, наблюдаемые на дифрактограммах (рис. 4в, 4г), соответствуют силикату циркония (ZrSiO_4), низкоинтенсивные пики при $2\Theta \in [28; 33]$ – ZrO_2 .

В табл. 1 приведена информация о кристаллической структуре ZrO_2 и ZrSiO_4 , использованная при анализе дифракционных картин.

На рис. 5 приведены изотермы адсорбции и десорбции материалов, полученных после сушки и спекания, а также рассчитанные по изотермам удельные поверхности композитов.

Удельная поверхность композита на основе ZrO_2 составляла $S_{\text{уд}} \sim 50\text{ м}^2/\text{г}$ ($t = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$), после спекания $S_{\text{уд}} \sim 5\text{ м}^2/\text{г}$. Для материала на основе ZrSiO_4 удельная поверхность композита $S_{\text{уд}} \sim 5\text{ м}^2/\text{г}$ ($t = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$), после спекания $S_{\text{уд}} \sim 1\text{ м}^2/\text{г}$.

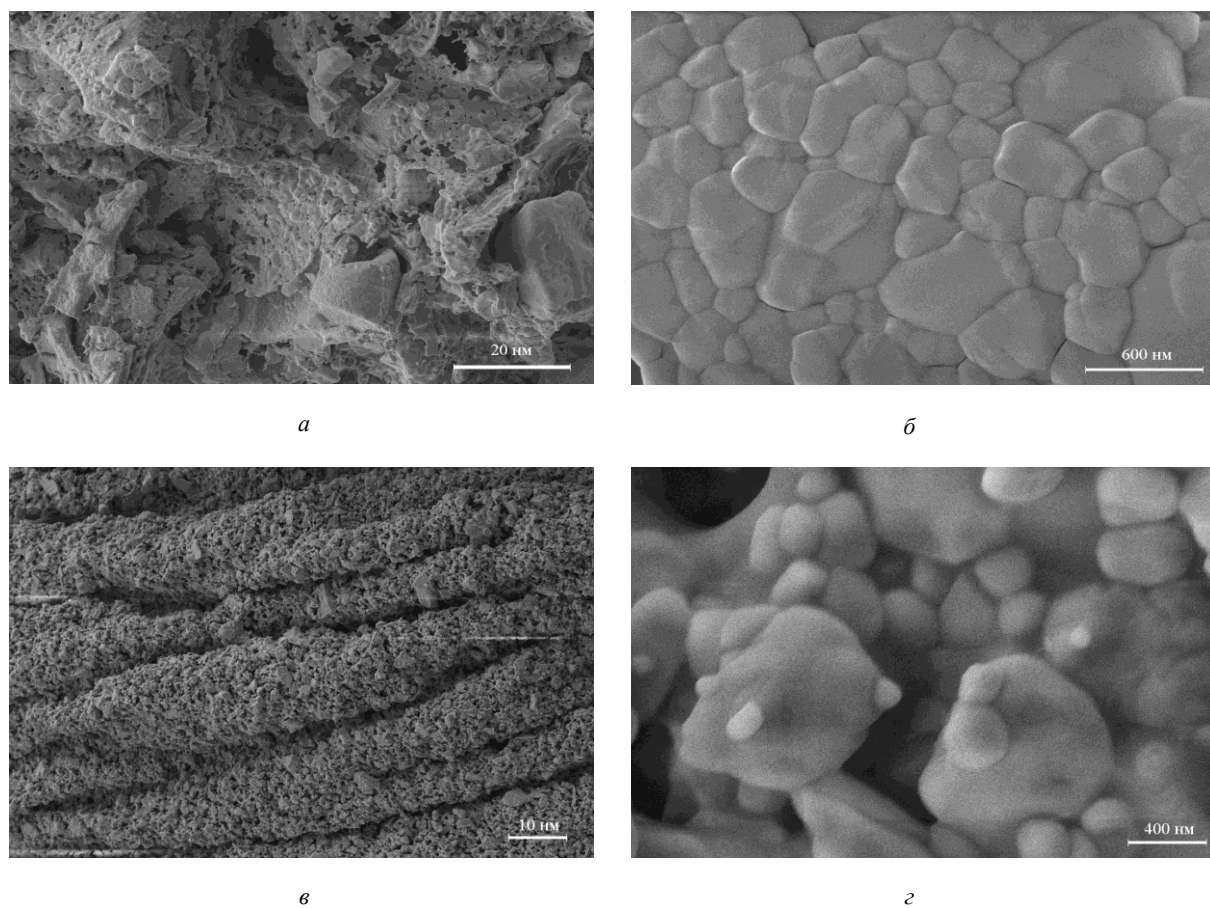


Рис. 3. СЭМ-изображение пористых композитов на основе ZrO_2 (*a*, *б*) и $ZrSiO_4$ (*в*, *г*)

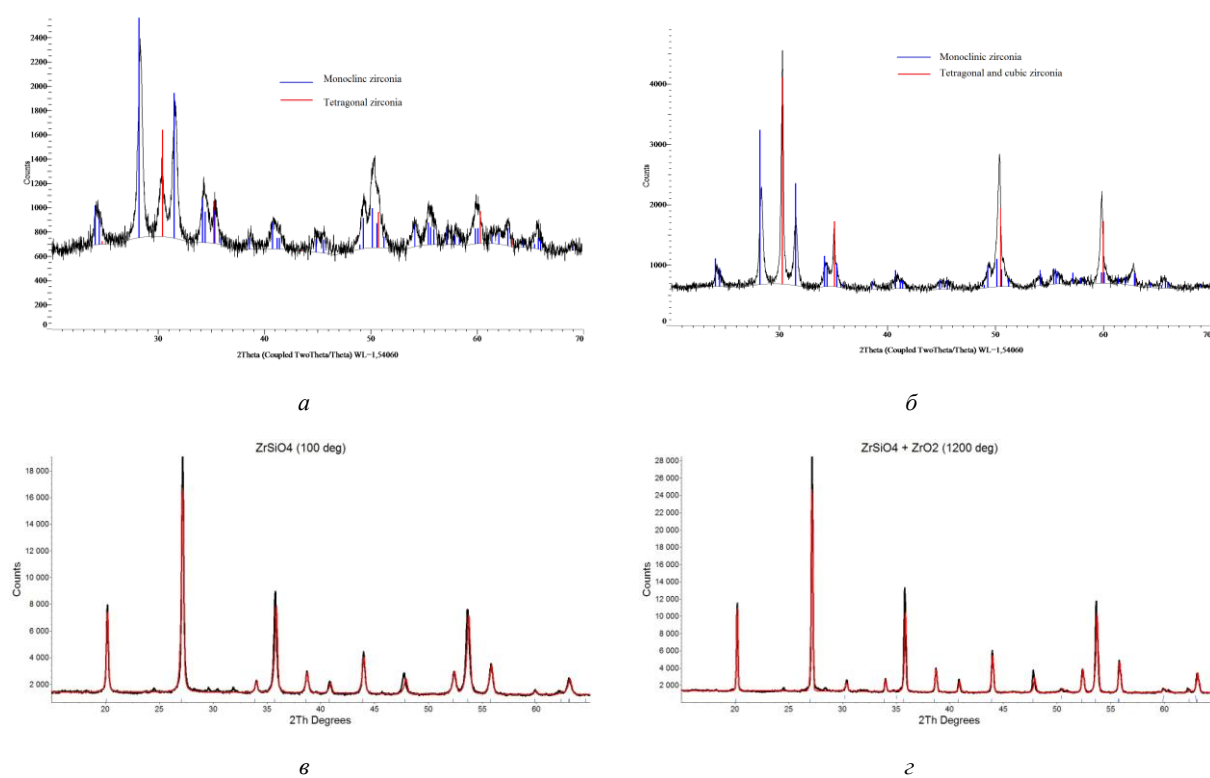
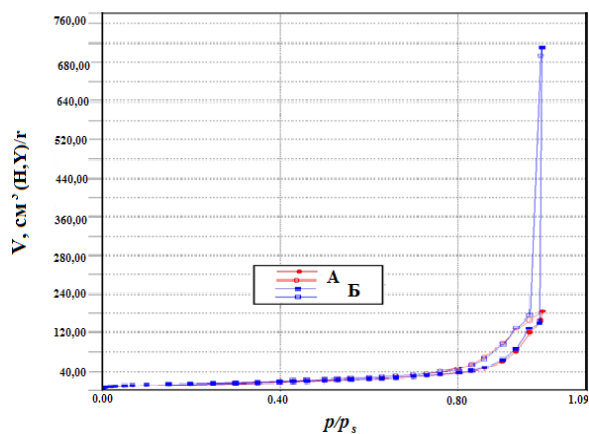


Рис. 4. Дифрактограмма пористых керамических материалов ZrO_2 и $ZrSiO_4$: *a*, *в* – после сушки образца; *б*, *г* – после спекания образца

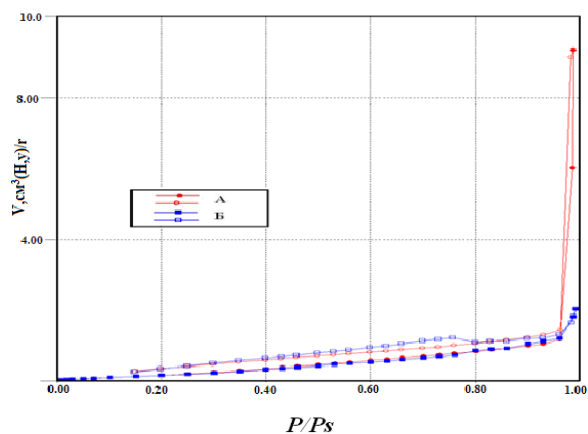
Таблица 1

Кристаллическая структура ZrO_2 и ZrSiO_4

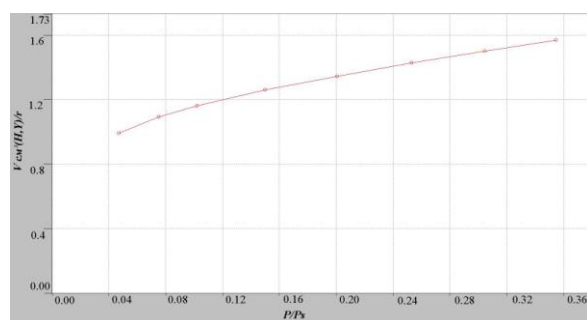
Фаза	Пространственная группа	Параметры кристаллической решетки					
		a , нм	b , нм	c , нм	α , °	β , °	γ , °
$c\text{-ZrO}_2$	$Fm\bar{3}m$ (225)	0,512	0,512	0,512	90	90	90
$t\text{-ZrO}_2$	$P42/nmc$ (137)	0,359	0,359	0,519	90	90	90
$m\text{-ZrO}_2$	$P21/c$ (14)	0,515	0,520	0,531	90	99	90
ZrSiO_4	$I41/amd$ (141)	0,659	0,659	0,594	90	90	90



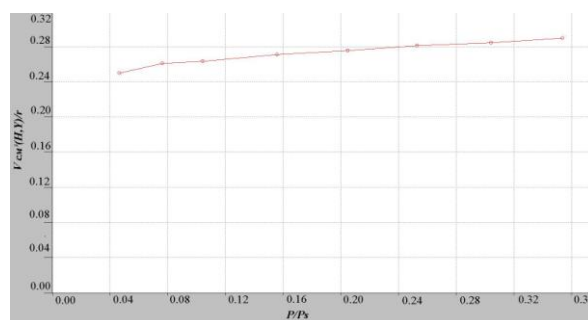
а



б

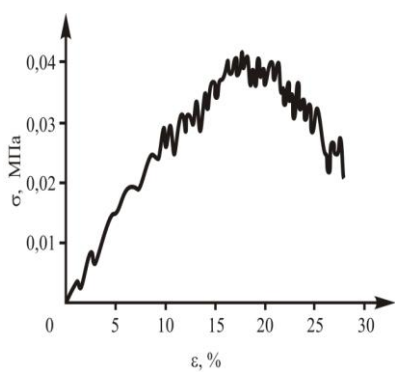


в

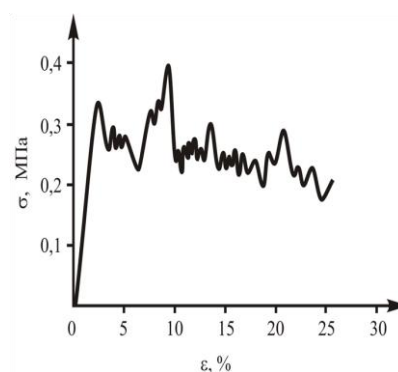


з

Рис. 5. Изотермы сорбции–десорбции пористого композита на основе ZrO_2 (а – до спекания, б – после спекания). Участки изотерм сорбции пористого материала на основе ZrSiO_4 (в – до спекания, з – после спекания)



а



б

Рис. 6. Диаграмма нагружения материала: а – после сушки, б – после спекания

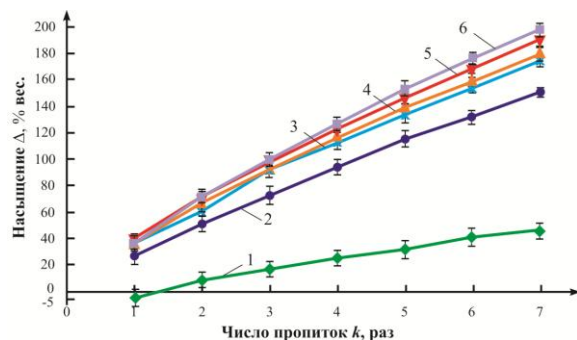


Рис. 7. Зависимость насыщения пористых блоков (привес массы) РАО от числа пропиток. 1 – Al_2O_3 ; 2 – пенокорунд; 3 – ZrO_2 ; 4 – пеношамот; 5 – ZrSiO_4 ; 6 – ДСВГК

Изучение прочностных свойств производили на сервогидравлической испытательной машине MTS 870 Landmark. На рис. 6 приведены диаграммы нагружения пористых композитов на основе ZrO_2 .

Прочность на сжатие после спекания $\sigma \sim 0,4$ МПа в 10 раз выше прочности на сжатие после сушки. Повышение прочности зависит от плотности композита, с ростом температуры происходит увеличение размеров зерен [30] и слипание волокон между собой.

Иммобилизация РАО. Включение соединений радионуклидов в поры созданной пористой матрицы осуществлялась методом циклической пропитки-термообработки. Данный метод наиболее отработан и состоит в неоднократном повторении циклов пропитки блоков пористого материала растворами (водными, органическими), содержащими радионуклиды (РАО),

сушка и последующая термообработка для получения кальцината, до достижения необходимой степени насыщения иммобилизатора по водонерастворимым соединениям радионуклидов, например, Ln_2O_3 , An_2O_3 и др.

Для пропитки использовали водный раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ концентрацией 0,58 г/л (по U_3O_8). Привес массы образца определяли гравиметрически и затем рассчитывали удельное объемное содержание оксида после каждого цикла. В качестве модельных образцов были взяты керамические пористые материалы пенокорунд, пеношамот, ДСВГК и Al_2O_3 в виде сферы.

С увеличением числа циклов пропитки-термообработки содержание радионуклида в матрице возрастает. Но для разных типов пористых матриц зависимости содержания радионуклида в матрице от числа пропиток отличаются. Как правило, это зависит от размера пор матрицы. Al_2O_3 , обладающий мезопористой структурой, содержит самое низкое содержание радионуклидов. Из рис. 7 следует, что полученные нами пористые композиты не уступают, а в некоторых случаях превосходят модельные материалы.

Стоит отметить, что радионуклиды в процессе пропитки удерживаются не только в порах матрицы, но и проникают в волокна полученного нами материала, тем самым еще более укрепляя матрицу, а также образуют на поверхности урановый «налет» (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированы материалы для иммобилизации жидких РАО, которые обладают достаточной механической прочностью и не уступают традиционным пористым блокам по поглощающим харак-

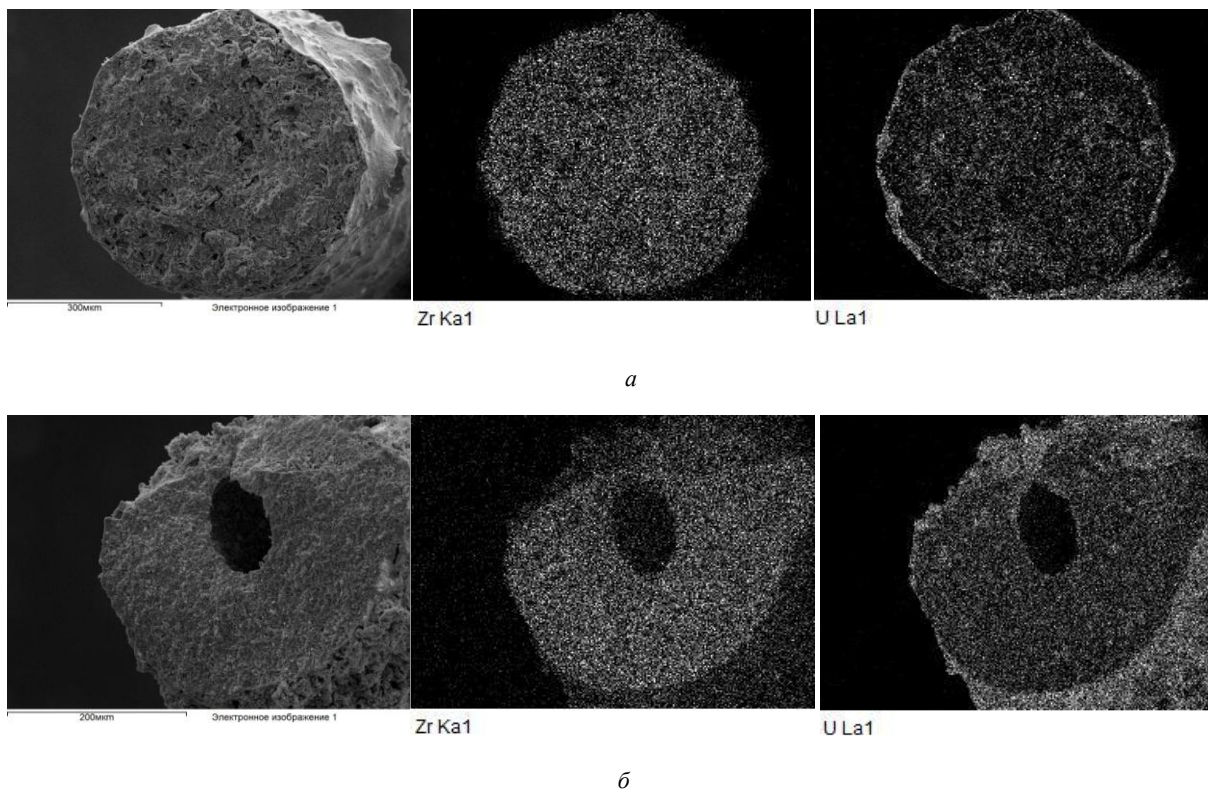


Рис. 8. Картирование скоса отдельного волокна пористых композитов: а – ZrO_2 , б – ZrSiO_4

теристикам. Кроме того, имея малое сечение захвата тепловых нейтронов, пористые композиты на основе циркония должны быть пригодны для трансмутации РАО. Данная технология создания матриц простая и не сильно затратная.

ЛИТЕРАТУРА

- URL: http://www.iaea.org/About/Policy/GC/GC57/GC57InfDocuments/Russian/gc57inf-2_rus.pdf (дата обращения: 01.09.2013).
- Федеральный закон от 11.07.2011 № 190-ФЗ (ред. от 02.07.2013) «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации».
- Муратов Э. Радиоэкологические аспекты топливно-энергетического комплекса // Атомная стратегия. 2012. № 12. С. 15-16.
- Благовецкий А.А. Некоторые сравнительные оценки современного состояния и перспектив развития атомной энергетики России // Атомная стратегия. 2013. № 3. С. 4-6.
- Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхова О.Г. Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
- Василенко О.И., Нищанов Б.С., Капитонов И.М., Селиверстова Ж.М., Шумаков А.В. Внешнее облучение от радионуклидов земного происхождения // Радиация. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1996.
- Ключников А.А., Пазухин Э.М., Шигера Ю.М., Шигера В.Ю. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними. Чернобыль, 2005. 496 с.
- Способ обработки высокотоксичных промышленных отходов. Патент № RU 2281573 C1.
- Способ матричной иммобилизации промышленных отходов радиохимических и химико-металлургических производств. Патент № RU 2281573 C1.
- Метод отверждения радиоактивных и других опасных отходов. Патент № RU 2190890 C2.
- Получение пористого диоксида циркония. Патент № CN102515819 (A).
- Милейко С.Т. Композиты и наноструктуры // Композиты и наноструктуры. 2009. № 1. С. 6-37.
- Lemaitre A., Su B.-L. Mesoporous zirconosilicate doughnuts with high performance in liquid oxidative dehydrogenation of hydroquinone to quinone // Journal of Colloid and Interface Science. 2011. V. 361. P. 25-32.
- Ghotbi M.Y., Nasiri V., Rafiee M. A facile approach to the synthesis of non-porous and microporous sub-micron spherical zirconia and alumina-zirconia solid solution // Journal of Colloid and Interface Science. 2013. V. 389. P. 121-125.
- Pattanayak A., Subramanian A. Production of meso- and gigaporous zirconia particles – An improved multi-step particle aggregation process // Powder Technology. 2009. V. 192. P. 359-366.
- Zhang H., Lu H., Zhu Y., Li F., Duan R., Zhang M., Wang X. Preparations and characterizations of new mesoporous ZrO_2 and Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 spherical powders // Powder Technology. 2012. V. 227. P. 9-16.
- Hasanuzzamana M., Sajja M., Rafferty A., Olabi A.G. Thermal behaviour of zircon/zirconia-added chemically durable borosilicate porous glass // Thermochimica Acta. 2013. V. 555. C. 81–88.
- Kujawa J., Kujawski W., Koter S., Rozicka A., Cerneaux S., Persin M., Larbot A. Efficiency of grafting of Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2 powders by perfluoroalkylsilanes // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2013. V. 420. P. 64-73.
- Alahakoon W.P.C.M., Burrows S.E., Howes A.P., Karunaratne B.S.B., Smith M.E., Dobedoe R. Fully densified zircon co-doped with iron and aluminium prepared by sol-gel processing // Journal of the European Ceramic Society. 2010. V. 30. P. 2515-2523.
- Rendtorff N.M., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E.F., Sakka Y. Zircon-zirconia ($ZrSiO_4$ - ZrO_2) dense ceramic composites by spark plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society. 2012. V. 32. P. 787-793.
- Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.
- Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
- Rosler J., Harders H., Baker M. Mechanical Behaviour of Engineering Materials. Metals, Ceramics, Polymers, and Composites. Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2007. 534 p.
- Taira M., Toyooka H., Miyawaki H., Yamaki M. Studies on radiopaque composites containing ZrO_2 - SiO_2 fillers prepared by the sol-gel process // Dent Mater. 1993. V. 9. P. 167-171.
- Taavoni-Gilan A., Taheri-Nassaj E., Akhondi H. The effect of zirconia content on properties of Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) composite nanopowders synthesized by aqueous sol-gel method // Journal of Non-Crystalline Solids. 2009. V. 355. P. 311-316.
- Leea B.-T., Hana J.-K., Saito F. Microstructure of sol-gel synthesized Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) nano-composites studied by transmission electron microscopy // Materials Letters. 2005. V. 59. P. 355-360.
- Kokporka L., Onsuratoom S., Puangpetch T., Chavadej S. // Materials Science in Semiconductor Processing. 2013. V. 16. P. 667-678.
- Liang L., Sheng Y., Xu Y., Wu D., Sun Y. Optical properties of sol-gel derived ZrO_2 - TiO_2 composite films // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 7765-7771.
- Naumenko A., Gnatiuk Iu., Smirnova N., Eremenko A. Characterization of sol-gel derived TiO_2 / ZrO_2 films and powders by Raman spectroscopy // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 4541-4546.
- Birkholz M., Albers U., Jung T. Nanocomposite layers of ceramic oxides and metals prepared by reactive gas-flow sputtering // Surface and Coatings Technology. 2004. V. 179. P. 279-285.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0446.

Поступила в редакцию 2 сентября 2013 г.

Golovin Y.I., Kuznetsov D.G., Vasyukov V.M., Shuklinov A.V., Korenkov V.V., Grigoryev I.P., Stolyarov A.A. COMPOSITES BASED ON ZIRCONIUM OXIDE AND ITS APPLICATION FOR THE IMMOBILIZATION OF RADIOACTIVE WASTE

Porous zirconium ceramic matrices are synthesized by sol-gel method, are suitable for long-term storage of liquid highly active waste and transmutation. The physico-mechanical and physico-chemical properties of the composites are investigated at this work. Sorption capacity of the matrices based on zirconium and zirconium dioxide with respect to long-lived actinides, in particular, U_3O_8 data, are received by cyclic impregnation, thermal treatment method. The developed materials have the sufficient mechanical strength, not inferior to traditional porous blocks for absorbing characteristics and easy to manufacture.

Key words: immobilization; liquid waste; porous matrix; zirconia ceramic.