SYNTETICKÉ FRITY PRO FIXACI VYSOCE AKTIVNÍCH ODPADŮ II

JARMILA RÁLKOVÁ, JAN PŘIBYL

Ústav jaderného výzkumu, 250 68 Řež

Došlo dne 10. 12. 1975

Práce je pokračováním výběru vhodných fixačních materiálů pro vysoce radioaktivní odpady [3]. *Syntetická frita* TiP, *jejíž složení se blíží složení přírodního čediče, vykazuje eluční koeficienty pro radiostroncium v řádu* 10^{-20} *cm* s^{-1}.

ÚVOD

Při přepracování ozářeného jaderného paliva metodou Aqua-fluor, která byla vyvinuta v SSSR a doporučena v rámci dohody RVHP, probíhá první stupeň (tj. rozpouštění a extrakce) obdobně jako při procesu PUREX. Vznikající vysoce radioaktivní odpady jsou kapalné a lze předpokládat, že budou mít i podobné složení. Konkrétní chemické složení nebylo dosud publikováno, proto byly pro modelové pokusy převzaty jako základ informace získané ústně od sovětských pracovníků. [1]. V tabulce I je uvedeno přibližné složení

Tabulka I

Složení 1 litru odpadního roztoku

HNO_3	50 g
$NaNO_3$	100 g
Fe, Cr, Ni, Ca	100 g
vzác. zeminy	1 g
RuO_4	1—6 6
kys. šťavel.	2

1 litru odpadního roztoku. Poměr jednotlivých kovů se neuvádí, takže bylo třeba přihlédnout k průměrným hodnotám publikovaným západními laboratořemi: 0,3 M Fe, 0,02 M Cr, 0,01 M Ni, 1,5 M Na, 1 M Ca a 0,005 M vzácných zemin.

Podíly korozních produktů budou kolísat podle kvality použitého konstrukčního materiálu, proto je třeba hledat taková fixační média, u nichž se proces tavení a vlastnosti konečných produktů příliš neovlivní proměnlivým chemickým složením, nebo taková, která se mohou danému typu odpadu přizpůsobit, aby po utavení vznikla kompaktní hmota s vysokou hydrolytickou odolností, mechanickou pevností a tepelnou a radiační stálostí.

Pro zpracování odpadů v provozním měřítku bylo upuštěno od původní koncepce mísit zahuštěné vysoce aktivní koncentráty přímo se sklotvornými přísadami a do procesu solidifikace byl zařazen stupeň denitrace a kalcinace. K zatavování budou přicházet odpady ve formě suchých granulí, jejichž velikost lze regulovat podle potřeby. Za předpokladu, že se RuO_4 a kyselina

šťavelová během této přeúpravy odstraní, bude mít kalcinát z 1 litru původního roztoku složení uvedené v tab. II. Jako zástupce vzácných zemin byl zvolen cér. Tato směs byla použita pro pokusné tavby.

Tabulka II

Složení kalcinátu z 1 litru roztoku

	g	% hmot.
Na_2O	46,5	35,85
CaO	56,0	43,3
Fe_2O_3	24,0	18,5
Cr_2O_3	1,52	1,17
NiO	0,75	0,58
Ce_2O_3	0,82	0,63
	129,59	100,03

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro účely fixace byl kalcinát taven s různými sklotvornými příměsemi: 1. tavený čedič z lokality Slapany, 2. samotný kysličník křemičitý a hlinitý a 3. přísady v takovém poměru, aby doplnily celkové složení výsledného produktu na látku co nejvíce podobnou čediči.

U každé směsi byla nejprve stanovena tavicí teplota. Do keramických kelímků bylo navažováno po 10 g zhomogenizované směsi, načež byly vzorky předsušeny a potom zahřívány v peci Superkanthal SM 10 B. Z pece byly vyjímány v intervalech po 50 °C od teploty 1050 °C výše, s prodlevou 30 min na každé teplotě. U všech vzorků byla sledována vyluhovatelnost v neaktivním měřítku. Eluce probíhala za normální teploty do 250 ml deionizované vody ($\varkappa \sim 1$ μS) 3 týdny a po výměně eluátů ještě další 2 týdny. U eluátů byla stanovena vodivost, obsah sodíku, železa, niklu a chrómu. V tabulkách III a IV jsou uvedeny sumární hodnoty získané součtem obou dílčích výsledků. Jsou pouze relativní a slouží jako vodítko pro posouzení stupně homogenity jednotlivých vzorků.

Pro radioaktivní eluce byly vzorky taveny v platinových lodičkách, (3—4 g, ke každému přidáno 10 mCi ^{90}Sr), vždy 2 hodiny při takové teplotě, která se ukázala podle výsledků neaktivního výluhu jako optimální. Po vyjmutí z pece byly ochlazeny na vzduchu do skelného stavu. Eluce probíhala při 20 °C do 150 ml deionizované vody ve statických podmínkách. Eluáty byly vyměňovány v určitých časových intervalech. Po okyselení kyselinou dusičnou a přidání neaktivního nosiče ve formě 10^{-3} M $Sr(NO_3)_2$ byly odpařením 1 ml roztoku připraveny vzorky, které byly po dosažení radioaktivní rovnováhy ^{90}Sr + ^{90}Y měřeny na automatickém měřiči Nuclear Chicago scintilační sondou s antracenovým krystalem a porovnávány se standardem.

Protože bylo již dříve několikrát ověřeno, že rychlost vymývání iontů z nerozpustné pevné fáze je řízena jejich difúzí v této pevné fázi, byl stupeň vyluhovatelnosti vyjadřován jako obvykle hodnotou elučního koeficientu L, který je totožný s difúzním koeficientem.

$$L = \frac{\pi m^2}{4} \frac{V^2}{F^2},$$

kde V je objem vzorku, F plocha vystavená elučnímu činidlu a m směrnice lineární části eluční křivky získané vynesením vyluhovaného podílu radioaktivity I/I_0 proti odmocnině z času [2]. Objem vzorků byl v tomto případě 1 — 1,5 cm³, plocha přibližně 10 cm².

Výsledky

SLAP/100

Ke 40 g kalcinátu bylo přimíseno 100 g přetaveného slapanského čediče o zrnění 0,3—0,4 mm. Výsledky neaktivního výluhu jsou uvedeny v tab. III. Železo a nikl nebyly v eluátech nalezeny, žlutě zbarvené obsahovaly šestimocný chróm.

Tabulka III

Neaktivní výluhy ze směsí SLAP/100 a SLAP/60

Teplota °C	Vzhled	ϰ (μS)		Na (mg)		Zbarvení
1050	škvárovitý drolivý	295	379	52	125	žlutý
1100	slinutý	87	182	7	13	žlutý
1150	černohnědý skel. povrch	9,2	20,5	2	1,5	bezbarvý
1200	světlehnědý protavený	9,2	10,2	< 1	< 1	bezbarvý
1250	2 vrstvy	11,6	16,5	< 1	< 1	bezbarvý

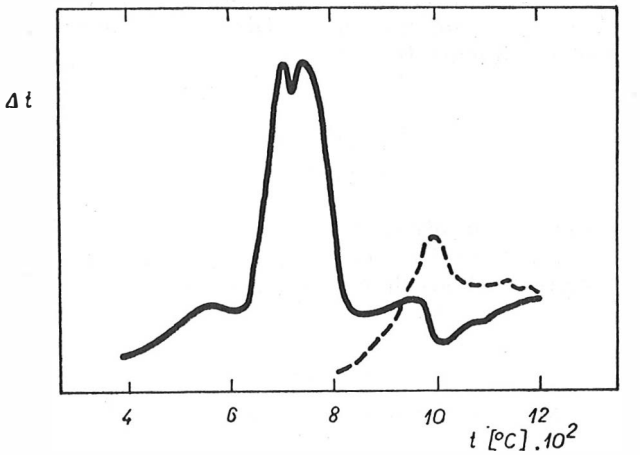
Jak je z tabulky patrno, leží optimální tavicí teplota v rozmezí 1150° až 1200 °C. U vzorků tavených při vyšší teplotě se viditelně oddělily dvě fáze, horní žlutohnědá a spodní černá. Na obr. 1 je zakreslena křivka DTA. Má zcela odlišný průběh než u všech druhů čediců, zejména magnetit je zastoupen ve větším množství. Jeho přítomnost potvrdila také rtg. analýza. Eluční koeficient vypočtený z křivky na obr. 2 má hodnotu 1×10^{-16} cm² s^{-1}, což vyhovuje hygienicko-bezpečnostním požadavkům a je v souhlasu s dříve dosaženými výsledky [2].

SLAP/60

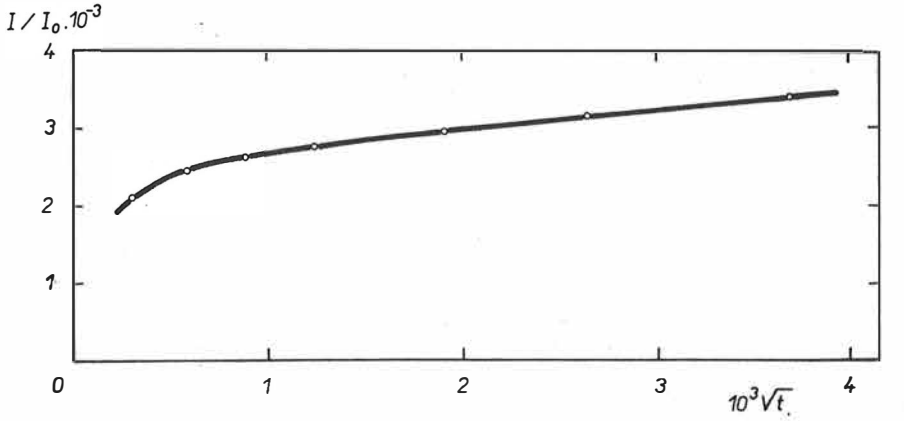
Aby příliš nenarůstal objem konečných produktů určených k trvalému uložení, byl učiněn pokus se zatavením 40 g kalcinátu do 60 g čediče. Ze dvou litrů odpadního roztoku by tak vznikl 1 kg taveniny, objemově cca 0,3 dm³. Tabulka III ukazuje, že výsledky neaktivního výluhu se liší zcela nepatrně. Železo a nikl nebyly ani tentokrát nalezeny, žluté eluáty opět obsahovaly

chromanové ionty. Od aktivní eluce bylo proto upuštěno. Lze očekávat, že i eluční koeficienty budou ležet ve stejném řádu.

Pokusy s čedičem byly pouze informativní, aby potvrdily jeho vhodnost i pro tento typ odpadů.



Obr. 1. DTA směsi SLAP/100



Obr. 2. Eluční křivka stroncia ze směsi SLAP/100

Si-Al

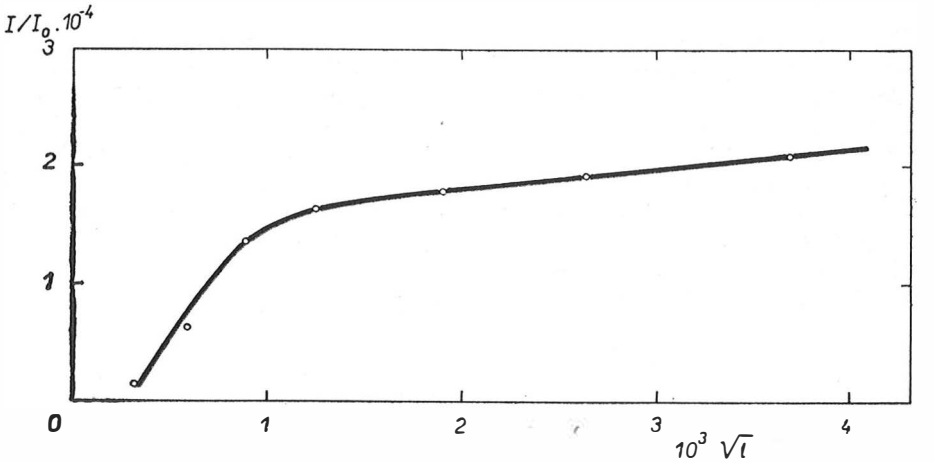
V dalších pokusech byly ke kalcinátu přimíseny pouze sklotvorné kysličníky v poměru 40 % kalc., 45,5 % SiO_2 a 14,5 % Al_2O_3. Také v tomto případě vznikne ze dvou litrů roztoku 1 kg taveniny. Výsledky neaktivního výluhu obsahuje tab. IV. Železo a nikl nebyly ani tentokrát nalezeny. K dokonalému protavení však došlo teprve při teplotě 1300 °C. Tato teplota je sice z provozního hlediska poměrně vysoká, ale eluční koeficient, vypočtený z grafu

Tabulka IV

Neaktivní výluhy ze směsi Si-Al

Teplota °C	Vzhled	$\varkappa$ (μS)	Na (mg)	Zbarvení
1050	černý koksovitý	1895	615	žlutý
1100	černý slinutý	149	40	žlutý
1150	černozelený skel. povrch	48	14	bezbarvý
1200	hnědočerný vrásčitý	23	7	bezbarvý
1250	hnědočerný skelný	9,2	2,5	bezbarvý
1300	hnědý protavený	6,0	< 1	bezbarvý

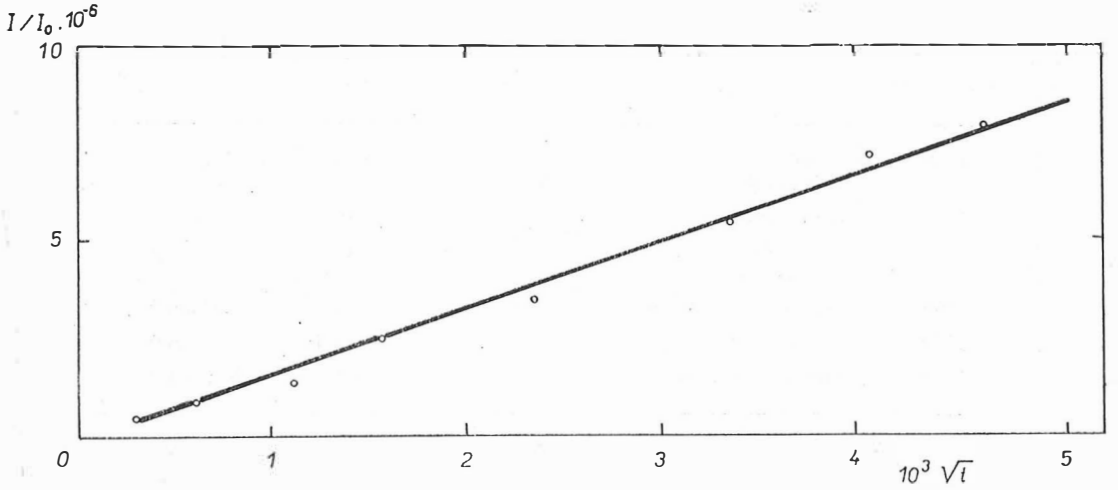
na obr. 3, dosahuje velmi nízké hodnoty, $2{,}5 \times 10^{-18}$ cm^2 . s^{-1}. Tato hodnota zařazuje směs SiAl mezi materiály s vysokou retenční schopností pro radiostroncium.



Obr. 3. Eluce stroncia ze směsi Si-Al.

TiP

Po shrnutí dosavadních zkušeností došli autoři k úvaze, že při volbě fixačního média je účelné přiblížit se co nejvíce složení přírodního čediče. [3]. Na základě toho byly k danému kalcinátu dopočítány příměsi tak, jak jsou uvedeny v tab. V. Směs se dokonale protavila při teplotě 1200 °C. Na obr. 4 je vynesena závislost vyluhovaného podílu radioaktivity na odmocnině z času. Eluční koeficient stroncia leží v řádu 10^{-20} cm^2 s^{-1}, což je vůbec nejnižší hodnota, jaké bylo při studiu fixace vysoce aktivních odpadů dosaženo.



Obr. 4. Eluce ze směsi TiP.

DISKUSE

Při použití přetaveného slapanského čediče pro fixaci modelového odpadu z prvního stupně regeneračního procesu Aqua-fluor byly nalezeny podobné výsledky jako v dřívějších pokusech s tímto materiálem [2]. Z toho lze soudit, že i poměrně velké změny v chemickém složení nijak znatelně neovlivňují kvalitu utaveného produktu. Zajímavý je však efekt segregace. Oddělování těžkých minerálů v průběhu tavení hornin je známo, obvykle však nedochází k poklesu magnetitu. Tento minerál vytváří velmi malé krystaly fungující spíše jako nukleační centra pro jiné minerály [4]. V tomto případě se vyvinulo větší množství magnetitu a třebaže byly vzorky po vytavení při teplotě 1250 °C ochlazeny na vzduchu (nikoliv řízenou krystalizací), nastalo odloučení dvou

Tabulka V

Složení směsi TiP

	% hmot.
kalcinát	37
SiO_2	42
Al_2O_3	11
MgO	8
TiO_2	2

fází. Je pravděpodobné, že k poklesu magnetitu došlo následkem snížené viskozity taveniny zapříčiněné zřetelně nižší koncentrací SiO_2 a Al_2O_3 při podstatně zvýšeném obsahu Na_2O.

Obě synteticky připravené směsi, Si-Al a TiP, mají velmi vysokou retenční schopnost pro radiostroncium. Skelně ztuhlé hmoty vykazují eluční koeficienty

v řádech 10^{-18} a 10^{-20} $Cm^2\ s^{-1}$. Je však třeba prověřit, jaký vliv bude mít na amorfní hmotu trvale zvýšená teplota a vysoká vnitřní radiace. Je známo, že u mnoha druhů skel dochází k „rozesklení" i k makroskopickému rozpadu hmoty, což má za následek zvětšení povrchu, ochlazení a nebezpečí koroze atmosferickou vlhkostí. U látek, které mají krystalizační schopnost, nastává naopak mechanické zpevnění, ale může dojít i ke zkřehnutí, zůstane-li ve hmotě větší množství zbytkové skelné fáze.

Studium fixačních materiálů pro vysoce radioaktivní odpady zdaleka ještě není ukončeno. Z dosavadních výsledků pouze vyplývá, že čedič a látky jemu podobné jsou perspektivní jak z hlediska technologického, protože pro jejich zpracování je možno převzít mnohé zkušenosti z petrurgického slévárenství, tak i z hlediska ochrany životního prostředí pro jejich vynikající retenční schopnost pro radionuklidy.

ZÁVĚR

Pro solidifikaci modelových vysoce radioaktivních odpadů z prvního stupně regeneračního procesu Aqua-fluor byly informativně zkoušeny čtyři systémy

Materiál	Tav. teplota [°C]	Eluč. koeficient [$cm^2 . s^{-1}$]
SLAP/100	1200	10^{-16}
SLAP/60	1200	10^{-16}
Si-Al	1300	10^{-18}
TiP	1200	10^{-20}

Výsledky elučních zkoušek ukázaly, že tavený čedič je vhodným fixačním materiálem i pro tento druh odpadů, neboť proměnlivost chemického složení nijak podstatně neovlivňuje vlastnosti konečných produktů. Uměle připravené směsi, jejichž složení se blíží přírodnímu čediči, mají velmi vysokou retenční schopnost pro radionuklidy. Hodnota elučního koeficientu v řádu 10^{-20} cm s^{-1} je nejnižší, jaká byla při studiu fixace vysoce radioaktivních odpadů nalezena.

Autoři děkují RNDr. Janu Voldánovi, CSc, ze Státního výzkumného ústavu sklářského v Hradci Králové, za cenné rady a připomínky a za trvalý zájem o postup prací.

Literatura

[1] Nápravník J.: Soukromé sdělení.
[2] Saidl J.: *Physical and chemical properties of vitreous materials.* IAEA Contract 404/Rb.
[3] Rálková J., Přibyl J.: Silikáty *18*, 143 (1974).
[4] Kopecký L., Voldán J.: *Krystalizace tavených hornin.* Geotechnika, sv. 25 (1959).

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФРИТТЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Ярмила Ралкова, Ян Ржибыл

Институт ядерных исследований, Ржеж

Высокоактивные отходы первого цикла переработки топлива акватор — процессом имеют одинаковый состав с отходами, получаемыми при переработке топлива процессом Пурекс (табл. II). В расплавленный базальт без изменения его способности удержи-

вать радионуклиды можно внести до 40 % кальцината приведенного состава. Синтетические фритты обладают еще высшей способностью удерживать радиостронций. Температура плавления конечного продукта, который имеет состав: 40 % кальцита, 45,5 % SiO_2 и 14,5 % Al_2O_3, 1300 °C. При этом коэффициент вымывания достигает величины 10^{-18} см^2 с$^{-1}$.

Наилучшие результаты были получены при использовании фритты TiP в стекловидном состоянии (табл. V, рис. 4). В этом случае температура плавления была 1200 °C и коэффициент выщелачивания достигал величины 10^{-20} см^2 s^{-1}. Это наинизший коэффициент выщелачивания, которого удалось достичь при исследовании процесса переработки высокоактивных отходов. Фритта TiP не имеет постоянного состава. Принцип ее использования заключается в том, что к отходам известного состава добавляют примеси так, чтобы состав конечного продукта был как можно ближе к составу базальта. Также необходимо исследовать постоянное и долговременное влияние тепла, выделяющегося при радиоактивном распаде, и внутренней радиации на изменения свойств конечного продукта.

Рис. 1. ДТА смеси SLAP/100.
Рис. 2. Кривая выщелачивания стронция из смеси SLAP/100.
Рис. 3. Выщелачивание стронция из смеси Si-Al.
Рис. 4. Вымывание стронция из смеси TiP.

SYNTHETIC FRITS FOR THE FIXATION OF HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTES II

Jarmila Rálková, Jan Přibyl

Nuclear Research Institute, Řež

Highly radioactive wastes from the first step of the Aqua-Fluor reprocessing have a composition similar to that of waste produced by the PUREX process (Table II). It is possible to incorporate up to 40 % of this calcinated waste into melted basalt without affecting its retention capacity for radionuclides. Synthetic frits have an even higher ability for radiostrontium. A product comprising 40 % calcinate, 45.5 % SiO_2 and 14.5 % Al_2O_3 has a melting temperature of about 1300 °C, but the elution coefficient of strontium is of the order of 10^{-18} cm^2 s^{-1}.

The best results were obtained with frit TiP in its vitreous state (Table V, Fig. 4). The melting temperature of 1200 °C was sufficient and the elution coefficient amounted to 10^{-20} cm^2 s^{-1}, which is the lowest value achieved in the study of radioactive waste treatment. The TiP frit has no constant composition. The principle of its utilization is based on calculating glass forming admixtures to a waste of known composition so that the composition of the final product would correspond to natural basalt as much as possibly. However, it is yet necessary to determine the effects of permanently elevated temperature resulting from accumulated decay heat and the effects of the high internal radiation.

Fig. 1. DTA of the mixture SLAP/100.
Fig. 2. Strontium elution curve, the SLAP/100 *mixture.*
Fig. 3. Strontium elution curve, the Si-Al *mixture.*
Fig. 4. Strontium elution curve, the TiP *mixture.*