

## ТИТАНАТНАЯ КЕРАМИКА ИЗ ПРОДУКТОВ ОЧИСТКИ ЖРО, НАКОПЛЕННЫХ В АРКТИЧЕСКОМ РЕГИОНЕ РФ

Николаев А.И.<sup>1\*</sup>, Бритвин С.Н.<sup>1,2</sup>, Герасимова Л.Г.<sup>1</sup>, Иванюк Г.Ю.<sup>1</sup>, Калашникова Г.О.<sup>1</sup>,  
Кржижановская М.Г.<sup>2</sup>, С.В.Кривовичев<sup>1,2</sup>, Огинова О.А.<sup>3</sup>, Пантелеев В.Н.<sup>3</sup>, Савченко  
Е.Э.<sup>1</sup>, Хандобин В.А.<sup>3</sup>, Яковенчук В.Н.<sup>1</sup>, Яничева Н.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия.

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Россия.

<sup>3</sup> СЗЦ «Сев РАО», Мурманск, Россия.

E-mail: nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru

### Введение

В связи с осуществляемой программой по очистке арктического побережья России от жидких радиоактивных отходов (ЖРО), накопленных за время функционирования атомного флота, возникает проблема дезактивации больших объёмов регламентных ЖРО и малых и средних объёмов ЖРО, для которых отсутствуют технологические регламенты переработки. В настоящее время не существует технологических процессов, позволяющих производить комплексную одностадийную очистку таких отходов с возможностью дальнейшего длительного захоронения продуктов очистки. Разнообразие же компонентов ЖРО ещё более усложняет поиск универсального способа их переработки. Решение этой проблемы невозможно без разработки новых технологий очистки радиоактивных отходов, – при этом предпочтительными являются технологии, созданные отечественными научными группами и внедряемые на российских предприятиях, что позволяет уменьшить технологическую зависимость России от зарубежных поставщиков ядерных технологий.

Исследования сотрудников СПбГУ и КНЦ РАН показали, что для очистки нерегламентных ЖРО может быть успешно использован слоистый титанат гидразина ЛНТ-9 – новый нанокристаллический сорбент, способный удалять из водных растворов более 50 химических элементов, в том числе большинство радионуклидов, включая <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>93</sup>Zr, <sup>151</sup>Sm, <sup>154</sup>Eu, <sup>99</sup>Tc, <sup>79</sup>Se, <sup>107</sup>Pd, <sup>126</sup>Sn, <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U, <sup>239</sup>Pu, <sup>237</sup>Np, <sup>243</sup>Am [1-4]. Проведённое параллельно изучение сорбционных свойств нового нанокристаллического катионообменника иванюкита – синтетического аналога микропористого титаносиликата иванюкита-Na [5-10] – выявило его высокую сорбционную ёмкость в отношении Cs и Sr, вследствие чего одноактная очистка регламентных ЖРО реактора ВВЭР-типа при помощи иванюкита сразу переводит их в разряд низкоактивных или неактивных. Отдельное или последовательное использование разработанных сорбентов, – с учётом их устойчивости в растворах с pH=0–14, позволяет полностью решить проблему дезактивации и отверждения ЖРО практически любого химического состава. Особенно важно, что при прокаливании продуктов сорбции при температурах порядка 1000°C образуется устойчивая титанатная керамика, пригодная для длительного хранения и, возможно, использования в качестве радиоизотопных источников энергии.

Ниже представлены результаты экспериментов по очистке нерегламентных <sup>154</sup>Eu-содержащих ЖРО-I с помощью ЛНТ-9, а также обогащённых радионуклидами <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr регламентных ЖРО-II с помощью иванюкита, с их последующим переводом в минералоподобную титанатную керамику. Указанные эксперименты предварялись полной эмульсией процесса с использованием нерадиоактивных аналогов ЖРО.

## Жидкие радиоактивные отходы

*Нерегламентные ЖРО-I* образовались в результате работ по выгрузке отработавших частей реактора на жидкометаллическом теплоносителе атомной подводной лодки № 910 проекта 705. Основным источником их  $\gamma$ -активности является изотоп  $^{152}\text{Eu}$ , активность по которому лежит в пределах  $8.2 \times 10^6 - 2.9 \times 10^9$  Бк/л. В состав дезактивирующих растворов входило большое количество различных по функциональности компонентов: азотная кислота, фтористоводородная кислота, сульфат натрия, ортофосфат натрия и сульфанол, что привело к получению ЖРО неизвестного состава, для переработки которых целесообразно использовать такой коллективный сорбент, как ЛНТ-9.

*Регламентные ЖРО-II* реакторов ВВЭР-типа существенно обогащены радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  (удельная  $\gamma$ -активность по  $^{137}\text{Cs}$  –  $1.1 \times 10^6$  Бк/л, удельная  $\beta$ -активность по  $^{90}\text{Sr}$  –  $8.5 \times 10^4$  Бк/л). Кроме того, в них присутствует значительное количество нерадиоактивных катионов, количество и состав которых варьирует «от партии к партии» в широких пределах. В результате, ЖРО-II заметно различаются от ёмкости к ёмкости по величине удельной активности ( $10^2 - 10^7$  Бк/л), pH, составу радионуклидов и содержанию нерадиоактивных примесей, соответствующих примерно составу морской воды.

## Сорбенты

*Слоистый титанат гидразина ЛНТ-9*,  $(\text{N}_2\text{H}_5)_{0.5}\text{Ti}_{1.87}\text{O}_4$ , является полифункциональным коллективным адсорбентом, имеющим высокую сорбционную ёмкость в водных растворах в отношении более чем 50 элементов периодической системы [1–2]. Его кристаллическая структура образована чередующимися слоями ранее не известного слоистого полиморфа  $\text{TiO}_2$  (LT), чередующихся с периодом  $9.5 \text{ \AA}$  со слоями гидразиния (рис. 1). Разнообразие адсорбционного поведения ЛНТ-9 является следствием одновременного сочетания нескольких факторов: восстановительных свойств, наследуемых от гидразина (1), ионообменных свойств вследствие слоистой структуры нанокристаллического титаната (2), большой удельной площади поверхности, благодаря квазидвумерной морфологии нанокристаллов (3), поверхностной кислотности из-за присутствия брёнстедовских кислотных центров на поверхности нанокристаллов (4) и наличия титанильных ( $\text{Ti}=\text{O}$ ) групп (5) на поверхности нанокристаллов [1].

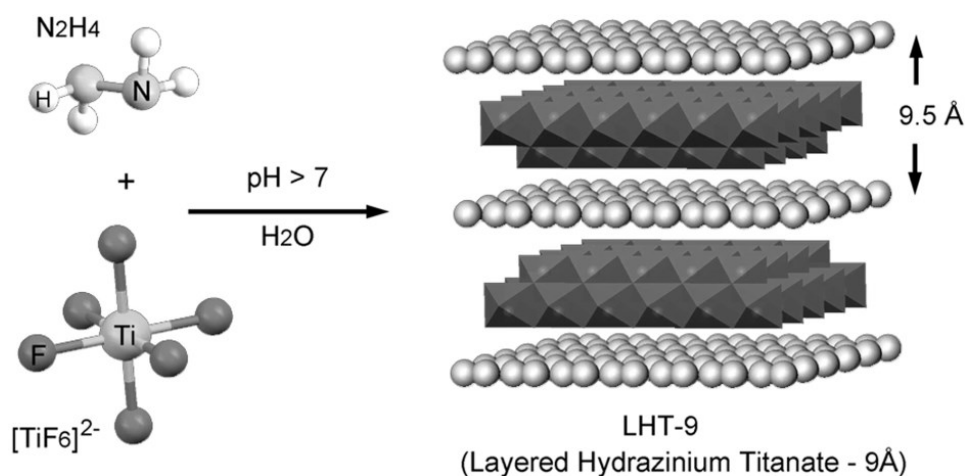
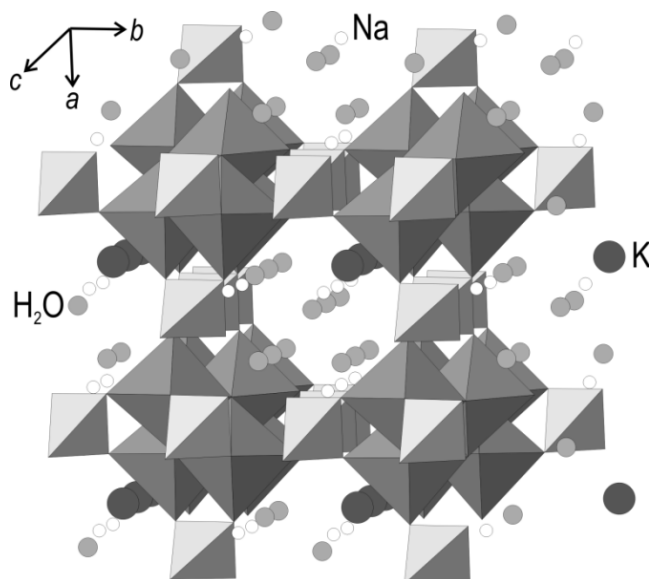


Рис. 1. Получение и кристаллическая структура ЛНТ-9

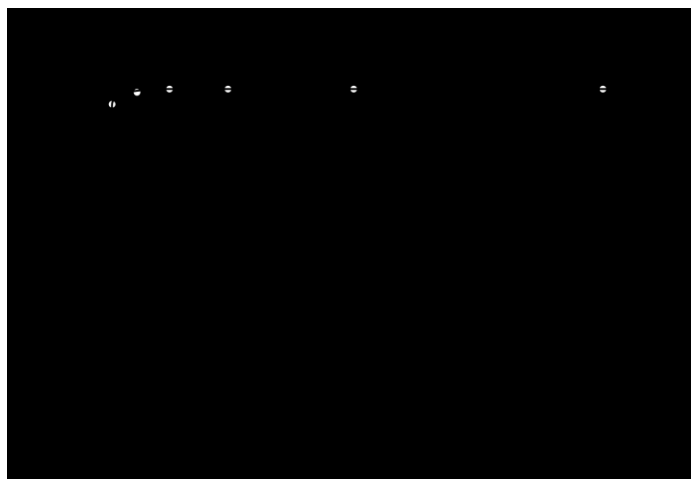
Как следствие, ЛНТ-9 является сорбентом, сочетающим одновременно восстановительные и ионообменные свойства [1,2]. Полифункциональность адсорбционного поведения ЛНТ-9 позволяет рассматривать его как универсальный поглотитель различных радионуклидов, содержащихся в ЖРО. Важным свойством, которым обладает ЛНТ-9, является отсутствие в его составе каких-либо нелетучих компонентов за исключением диоксида титана. Это позволяет рассматривать продукты адсорбции радионуклидов на ЛНТ-9 как удобные прекурсоры для перевода радионуклидов в стабильные титанатные матрицы, пригодные для долговременного захоронения радиоактивных отходов. Проведённые исследования показали, что ЛНТ-9 обладает высокой сорбционной ёмкостью по отношению к лантаноидам, в том числе и к Eu [3], сорбируя из холодного водного раствора в течение 30 минут солей до 12 мас. % этого элемента. Прокаливание LT:Eu при 1000 °С даёт титанатную керамику, состоящую из рутила и фазы  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой пироклора.

*Иванюкит* представляет собой новый титаносиликатный сорбент с выраженными ионообменными свойствами, определяемыми особенностями его кристаллической структуры. Синтетический иванюкит представляет собой белый тонкокристаллический порошок, состоящий из мельчайших (менее 10 мкм) остроугольных частиц состава  $(\text{Na}_{1.50}\text{K}_{0.91})_{\Sigma 2.41}\text{Ti}_{4.07}(\text{Si}_{2.93}\text{Al}_{0.07})_{\Sigma 3.00}\text{O}_{14.64} \cdot 7.49\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллическая структура иванюкита-Na и его Cs- и Sr-замещённых форм [6, 8, 9] образована изолированными титанатными кластерами  $4 \times \text{TiO}_6$ , связанными в единый каркас изолированными тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  (рис. 2). Этот каркас имеет 3-мерную систему каналов диаметром около 3.5 Å. В исходном иванюките эти каналы заняты катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , а также молекулами воды, а в изученных замещённых фазах – катионами  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$ .



**Рис. 2.** Кристаллическая структура иванюкита-Na-T [10].  
Октаэдры –  $\text{TiO}_6$ , тетраэдры –  $\text{SiO}_4$ .

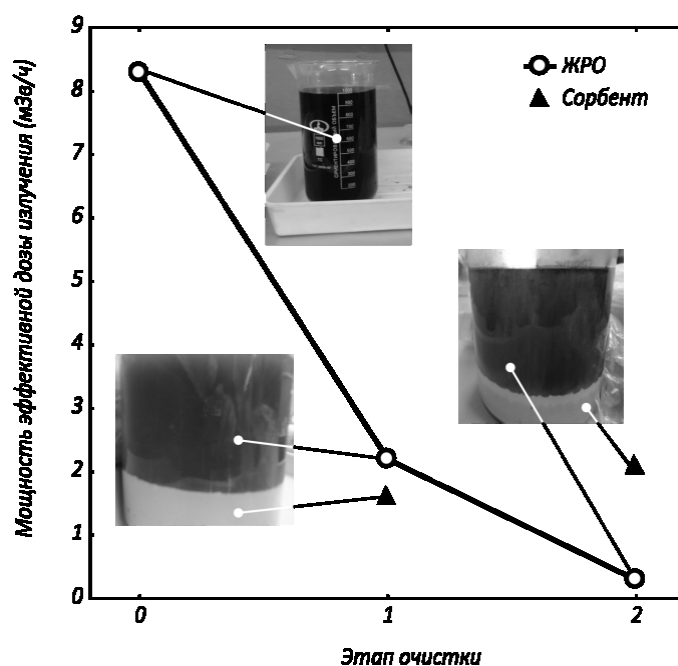
В ходе обменных реакций в водных растворах солей цезия и стронция содержание этих металлов уже через 30 секунд достигает, соответственно, 90 и 13 % от своего максимального значения. В течение последующих 8 минут происходит нарастание концентрации обоих элементов до предельно допустимого значения 415 и 135 мг на 1 г сорбента, соответственно (рис. 3). В смешанных растворах солей Cs, Sr, Na, K и Ca, имитирующих состав ЖРО-II, иванюкит селективно обменивает Na и K на Cs и Sr, тогда как остальные катионы остаются в растворе.



**Рис. 3.** Кинетические кривые сорбции Sr и Cs на синтетическом иванюките.

### Очистка ЖРО-I при помощи ЛНТ-9

Исходные ЖРО-I представляли собой жидкость чёрного цвета (рис. 4), содержащую неопределённое количество тонкой взвеси твёрдых частиц. В ходе отработки технологии очистки ЖРО-I от радионуклидов были проведены 7 лабораторных экспериментов, различающихся количеством и активностью ЖРО, степенью их разбавления водой и оптимизации по pH. Они показали, что адсорбент на основе слоистого титаната гидразина ЛНТ-9 является эффективным поглотителем радионуклидов из исследованных ЖРО, эффективная очистка которых до категории НАО возможна при соотношении объёмов сорбента и ЖРО, равном 3:2.



**Рис. 4.** Результаты экспериментов по двустадийной очистке 1 л ЖРО-I при помощи 1.5 л водной суспензии ЛНТ-9 с концентрацией 70 г/л

Минимальная достигнутая остаточная активность ЖРО по пробе 6 после очистки составила 0.07 %, при этом МЭД пробы ЖРО снизилась с 960 до 0.23 мкЗв/ч. Эффективность очистки ЖРО, не подвергавшихся предварительной нейтрализации аммиаком, в целом оказалась выше, чем нейтрализованных. Немаловажно, что для

эффективной очистки ЖРО-I от радионуклидов можно использовать простое смешивание исходных неразбавленных ЖРО с водной суспензией ЛНТ-9.

На следующем этапе к одному литру ЖРО-1 добавили 1 литр адсорбента на основе ЛНТ-9. Смесь приобрела молочно-белый цвет и начался медленный процесс разделения фракций с выделением пузырьков азота на границе раздела осаждающегося илистого осадка и остающегося прозрачного раствора-1. Через 22 часа смесь разделилась на илистый осадок-1 грязно-белого цвета и прозрачный раствор-1 зелёного цвета,  $\gamma$ -активность которого уменьшилась в 4 раза по сравнению с исходной (см. [рис. 4](#)).

Добавление к 900 мл прозрачного раствора-1 недостающих 500 мл сорбента привело к быстрому разделению смеси на прозрачный раствор-2 и белый илистый осадок-2 (см. [рис. 4](#)). Таким образом, очистка неразбавленных ЖРО-I от  $\gamma$ -излучающих радионуклидов до категории низкоактивных отходов (0.3 мЗв/ч), действительно, достигается при объёмном соотношении 1.5 л водной суспензии ЛНТ-9 (~ 70 г сухого ЛНТ-9) на 1 л ЖРО-I. Радиоактивный илистый осадок LT:(Eu,Cs,Sr...) был высушен и использовался для получения титанатной керамики.

#### **Очистка ЖРО-II при помощи иванюкита**

Очистка ЖРО-II осуществлялась при помощи водной суспензии синтетического иванюкита в 2 этапа. В ходе каждого из них к ЖРО-II добавлялось равное по объёму количество сорбента, а после выпадения осадка и декантации прозрачного раствора из него отбиралась аликвота 40 мл для проведения радиометрических измерений. На второй стадии декантированный прозрачный раствор перед измерениями был отфильтрован от частиц иванюкита. Результаты эксперимента представлены на [рис. 5](#). Остаточная  $\gamma$ -активность по  $^{137}\text{Cs}$  равна нулю, остаточная  $\beta$ -активность по  $^{90}\text{Sr}$  – 3 Бк/л, что составляет 0 и  $3.5 \times 10^{-5} \%$  от соответствующей исходной активности.

Полученные результаты зафиксировали эффективную очистку исследованных ЖРО-II до категории НАО при соотношении суспензия/ЖРО = 1.5–2 или 10–20 г иванюкита на 1 л ЖРО-II. Важно, что для эффективной очистки регламентных ЖРО-II от  $\gamma$ - и  $\beta$ -активных радионуклидов можно использовать простое смешивание исходных неразбавленных ЖРО с суспензией иванюкита (1 г воздушно-сухого сорбента на 100 мл суспензии).



**Рис. 5.** Результаты экспериментов по двустадийной очистке 300 мл ЖРО-II при помощи 600 мл водной суспензии иванюкита с концентрацией 10 г/л.

По этой же схеме было переработано ещё 1200 мл ЖРО-II, а весь образовавшийся радиоактивный осадок иванюкита-Cs-Sr был помещён в корундовый тигель объёмом 55 мл и высушен с целью проведения эксперимента по получению титанатной керамики.

### Получение минералоподобной керамики

Предварительные опыты с нерадиоактивными формами иванюкита-Cs, -Sr и Cs-Sr, а также LT:Eu показали, что их кристаллические структуры полностью разрушаются в интервале температур от 660 (иванюкит) до 800 °С (LHT-9), и сразу же начинается кристаллизация безводных титанатов со структурами рутила, перовскита, лейцита, голландита и пироклора (рис. 6), которые сохраняют стабильность до, по крайней мере, 1200 °С. Соответственно, для получения минералоподобной керамики на основе обменных форм иванюкита была выбрана температура 1000 °С, а время прокаливания варьировало в соответствии с массой пробы от 1 до 6 часов.

Во всех случаях была получена однородная тонкозернистая керамика (рис. 7), состоящая, по данным рентгенофазового и микрозондового анализов, из мельчайших (5–30 мкм) зёрен различных титанатов. В случае исходного LT:Eu она была представлена рутилом  $\text{TiO}_2$  и пироклороподобной фазой  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , в случае иванюкита-Cs, – рутилом и титанатами со структурой голландита ( $\text{CsTi}_8\text{O}_{16}$ ), лейцита ( $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ ) и пироклора ( $\text{Cs}_4\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ). При спекании иванюкита-Sr произошёл его переход в керамику, состоящую из Sr-содержащего рутила, лейцитоподобной фазы  $(\text{K}, \text{Sr})_2\text{Si}_4\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  и пироклороподобной фазы  $\text{Sr}_2\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Керамика, образующаяся при спекании Cs-Sr-замещённого иванюкита, содержит рутил, таусонит  $\text{SrTiO}_3$ , голландитоподобный титанат  $\text{CsTi}_8\text{O}_{16}$ , лейцитоподобную фазу  $(\text{Cs}, \text{Sr})_{1-2}\text{Si}_4\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  и пироклороподобное соединение  $(\text{Sr}, \text{Cs})_{2-4}\text{Si}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Сколько-нибудь существенных потерь Cs и Sr при прокаливании не было зафиксировано, что позволило продолжить эксперимент по дальнейшей иммобилизации радионуклидов, извлечённых из ЖРО, в составе титанатной керамики.

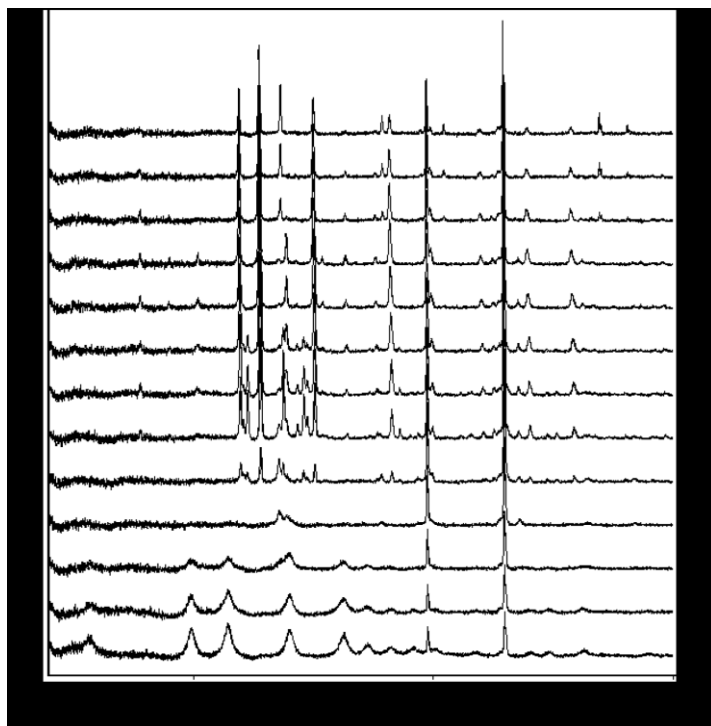
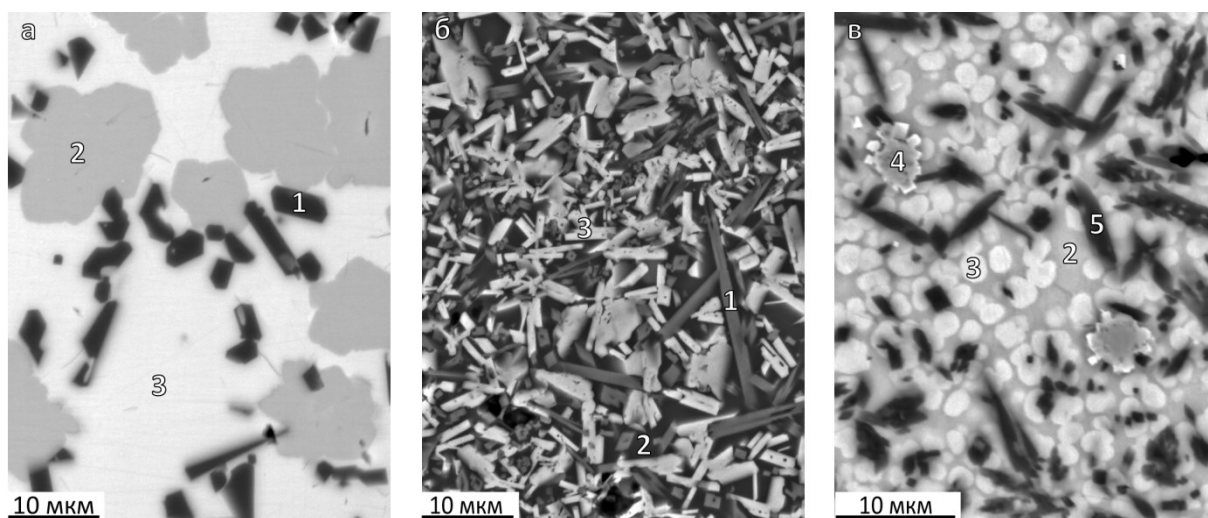


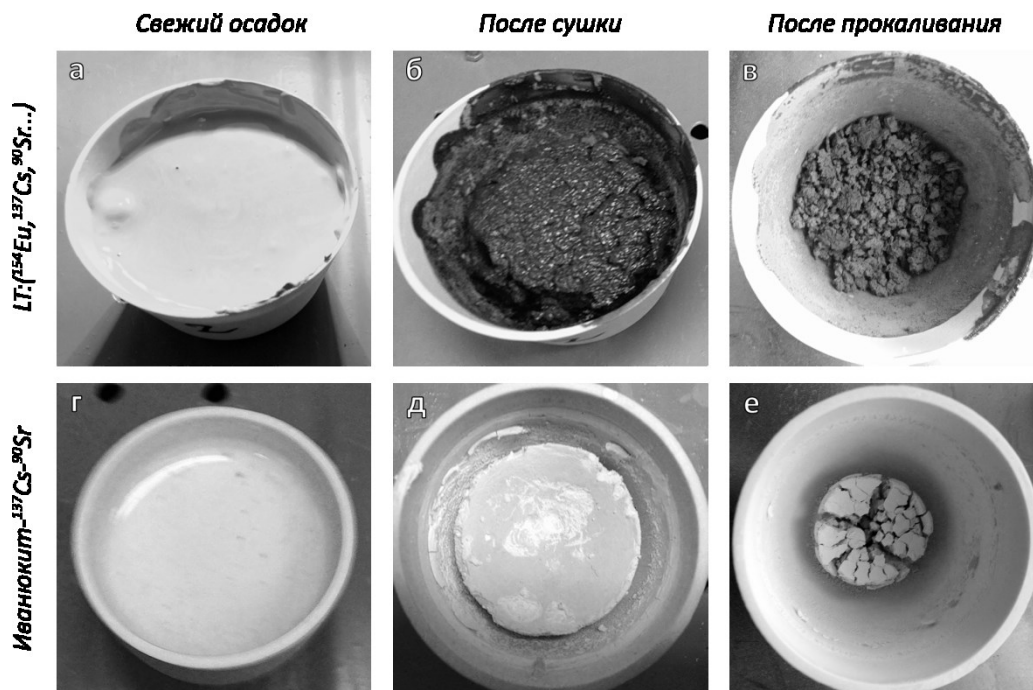
Рис. 6. Рентгенограммы иванюкита-Cs и продуктов его изменения при прокаливании.





**Рис. 7.** Минералоподобные керамики, полученные прокаливанием иванюкита-Cs (а), -Sr (б) и -Cs-Sr (в) при 1000 °С в течение 6 часов. Электронно-микроскопические изображения в обратнорассеянных электронах. 1 – рутил, 2 – лейцитоподобная фаза  $(Cs, K, Sr)_{1-2}Si_4Ti_2O_{13}$ , 3 – пирохлороподобная фаза  $(Cs, Sr)_{2-4}Si_2Ti_3O_{12}$ ; 4 – таусонит; 5 – голландитоподобная фаза  $CsTi_8O_{16}$ .

Для этого илистые осадки обоих сорбентов, помещённые в керамические тигли объёмом 125 мл для LT:(Eu,Cs,Sr) и 55 мл для иванюкита-Cs-Sr (рис. 8а,г), были тщательно высушены под сушильной лампой с целью предотвращения вскипания остатков ЖРО и выброса пара с радиоактивными наночастицами сорбентов в атмосферу (рис. 8б,д). После полного высыхания осадка тигли накрывались крышками и помещались в муфельную печь, температура в которой плавно увеличивалась до 1000 °С. После отжига при температуре 1000 °С в течение 2 часов, печь выключалась, и последующее охлаждение тиглей проходило самопроизвольно в течение 12 часов.



**Рис. 8.** Последовательные продукты перевода радиоактивных осадков, образовавшихся при очистке ЖРО сорбентами на основе ЛНТ-9 и иванюкита, в титанатную керамику.

Образовавшаяся керамика представлена в случае  $LT:(Eu,Cs,Sr...)$  высокопористой хрупкой массой коричневого цвета (рис. 8в), легко разламывающейся на фрагменты при нажатии. Исходя из результатов изучения нерадиоактивной керамики на основе  $LT:Eu$ , в состав полученного продукта входят, в основном, рутил и пирохлороподобный титанат  $Eu_2Ti_2O_7$ . При отжиге иванюкита-(Cs,Sr) сформировалась твёрдая фарфоровидной масса, разбитая на несколько крупных фрагментов контракционными трещинками (рис. 8е). По аналогии с нерадиоактивной керамикой из продуктов переработки нерадиоактивного аналога ЖРО-II, в состав этой массы, помимо рутила, входят таусонит и Cs-Sr-титанаты со структурой лейцита, пирохлора и голландита. Общий объём полученной керамики на основе  $LT-9:(Eu,Cs,Sr)$  – 20 мл, на основе иванюкита-(Cs,Sr) – 2.5 мл (табл. 6). Таким образом, сокращение объёма радиоактивных отходов с использованием коллективного сорбента на основе LHT-9 составило 17 раз, а селективного в отношении Cs и Sr сорбента на основе иванюкита – 250 раз.

### Выводы

1. Подтверждена высокая эффективность использования слоистого титаната гидразина LHT-9 для коллективной сорбции радионуклидов (в основном,  $^{152}Eu$ ) из нерегламентных ультракислых ЖРО-I, которые образовались в результате работ по выгрузке отработавших частей реактора на жидкометаллическом теплоносителе атомной подводной лодки № 910 проекта 705 (ЗАО г. Островной, Мурманская область). Требуемое количество сухого LHT-9 составляет 40–100 г на 1 л ЖРО-I;
2. Подтверждена высокая эффективность иванюкита при переработке обогащенных радионуклидами цезия и стронция ЖРО-II водо-водяных реакторов. Требуемое количество сухого иванюкита составляет 10-20 г. на 1 л. ЖРО-II;
3. Оба сорбента могут быть использованы в виде их водных суспензий с содержанием 40 г LHT-9 и 10 г. иванюкита в 1 л суспензии), которые смешивают с ЖРО без какой-либо предварительной подготовки последних (разбавления, нейтрализации и т.п.);
5. Образовавшиеся при использовании обоих сорбентов радиоактивные осадки могут быть переведены в более устойчивую титанатную керамику посредством отжига при температуре 1000 °С в течение 2 часов.

**Благодарности.** Исследования проводились при финансовой поддержке Ю.Т.Демидова, программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации», Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Г.О.Калашникова и Н.Ю.Яничева) и гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации НШ-1583.2014.5 (С.В.Кривовичев, С.Н. Бритвин, М.Г.Кржижановская). Исследование керамики на основе иванюкита проводилось при участии Н.Л.Михайловой (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Рентгенофазовые исследования проводились на оборудовании РЦ РДМИ СПбГУ.

### Список литературы

1. Britvin S.N., Lotnyk A., Kienle L., Krivovichev S.V., Depmeier W. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 9516-9525.
2. Depmeier W., Britvin S.N., Lotnik A., Kienle L., Krivovichev S.V., Korneyko Yu.I., Burakov B. E. *Acta Cryst.*, 2011, **A67**, 68–C69.
3. Britvin S.N., Korneyko Y.I., Burakov B.E., Lotnyk A., Kienle L., Depmeier W., Krivovichev S.V. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2012, **1475**, 191–196.



4. Britvin S.N., Krivovichev S.V., Depmeier W., Siidra O.I., Spiridonova D.V., Gurzhiy V.V., Zolotarev A.A. *Patent WO 2011/116788 A1*.
5. Николаев А.И., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Селиванова Е.А., Спиридонова Д.В., Коноплёва Н.Г. *Вестник КНЦ РАН*, 2010, **3**, 51-62.
6. Nikolaev A.I., Gerasimova L.G., Maslova M.V., Spiridonova D.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu. *J. International Scientific Publication*, 2012, **6**, 18-26.
7. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Щукина Е.С., Маслова М.В., Селиванова Е.А. *Перспективные материалы*, 2014, **3**, 21–27.
8. Яничева Н.Ю., Калашиникова Г.О. *Вестник МГТУ*. **2014**, **17**, 106–111.
9. Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Маслова М.В. *Вестник КНЦ РАН*, 2014, **2**, 89-97.
10. Yakovenchuk, V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A. Korchak J.A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A. Krivovichev S.V. // *American Mineralogist*, 2009, **94**. 1450–1458.