
W poszukiwaniu nowych rozwiązań unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych

Magdalena Miłkowska

STRESZCZENIE

Zastosowano kompleksową metodę zol-żel – CSGP (Polski Patent 172618) do syntezy szkieł krzemionkowych, przeznaczonych do unieruchomienia wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych. Rolę pierwiastków promieniotwórczych pełniły Cs, Sr, Co – dodawane w postaci azotanów, natomiast neodym był surogatem aktywności. W wyniku reakcji hydrolizy i polikondensacji, zachodzących w roztworze zawierającym czteroetoksylan i azotany metali, gdzie rolę katalizatora pełnił kwas askorbinowy, otrzymywano żele w formie proszków i kompaktów. Otrzymane żele poddano obróbce termicznej. Celem zbadania przejścia żeli krzemionkowych do szkieł zastosowano analizę termogravimetryczną, podczerwień oraz dyfrakcję rentgenowską. Wstępne testy wymywania Me, z prażonych w 1200°C materiałów, wykazały świetne unieruchomienie odpadów w szklach krzemionkowych.

W związku z ciągłym rozwojem cywilizacyjnym w Polsce potrzeba zwiększenia mocy energetycznych dla kraju wydaje się konieczna. Obecnie elektrownie, produkujące energię, oparte są na technologii spalania węgla i emitują olbrzymie masy szkodliwych zanieczyszczeń (m.in.: SO₂, NO_x, rtęć).

Z uwagi na restrykcyjne przepisy obowiązujące w Unii Europejskiej, dotyczące ochrony czystości powietrza, mające na celu ograniczenie emisji CO₂ produkowanego przez elektrownie węglowe, cena wytworzenia energii opierającej się na spalaniu węgla znacznie wzrosła. Jest to spowodowane koniecznością stosowania nowych – droższych technologii, zmniejszających emisje zanieczyszczeń.

Poszukiwane są nowe rozwiązania, oparte na produkowaniu energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych, takich jak słońce, woda czy wiatr. Jednak jest to niewystarczające dla pokrycia zapotrzebowania energetycznego Polski, dlatego rozwój energetyki jądrowej, w sytuacji gospodarczej naszego kraju, jest nieunikniony. Sąsiadujące z Polską państwa posiadają już dobrze rozwiniętą energetykę jądrową i tylko Polska jest białą wyspą – nieposiadającą własnej elektrowni jądrowej.

Za budową takiej elektrowni w Polsce przemawia fakt, że energia produkowana w tego typu elektrowni jest najczystsza i najwydajniejszą formą uzyskiwania energii, a ilość odpadów, powstających w niej, jest niewielka w porównaniu z ilością odpadów produkowanych w tradycyjnej elektrowni węglowej. Jednym z głównych problemów, przeszkadzających w rozwoju energii jądrowej w Polsce, jest postępowanie z odpadami powstającymi w tego typu elektrowniach.

W polskim społeczeństwie istnieje przekonanie, że składowane odpady promieniotwórcze generują olbrzymie ilości szkodliwego dla ludzi promieniowania. Wiąże się to z brakiem wiedzy na temat możliwości zagospodarowania, czyli postępowania w celu unieszkodliwia-

nia tego typów odpadów, które zanim zostaną składowane, przechodzą przez system wielu kolejnych barier gwarantujących bezpieczeństwo dla otoczenia.

Ogólnie, odpady promieniotwórcze dzielimy na odpady: wysokoaktywne (*High Level Waste* – HLW), średnioaktywne (*Intermediate Level Waste* – ILW) oraz niskoaktywne (*Low Level Waste* – LLW). Odpady HLW pochodzą z elektrowni jądrowej, a ich źródłem jest wypalone paliwo jądrowe (m.in.: odpady występujące w formie ciekłej, powstałe po chemicznym przeobrażeniu tego paliwa), zawierające produkty rozszczepienia uranu i izotopy pierwiastków transuranowych (aktywności). Pozostałe odpady zalicza się do odpadów średnioaktywnych i niskoaktywnych. Tego typu odpady powstają w elektrowni jądrowej (np. zużyte jonity filtrujące wodę w basenach badawczych reaktorów jądrowych), a także w wyniku wykorzystania źródeł promieniotwórczych przez naukę, przemysł i medycynę.

Sposób postępowania i unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych zależy od aktywności odpadu, jego postaci fizycznej i właściwości chemicznych. Przed ostatecznym umieszczeniem odpadów w podziemnych składowiskach trzeba je odpowiednio przetworzyć. Pierwszym etapem przetworzenia jest przeróbka odpadów, mająca na celu redukcję objętości odpadu, usunięcie radionuklidów oraz zmianę postaci fizycznej i składu chemicznego. Następnie odpady są kondycjonowane (zestalone, osadzone bądź kapsułowane). Zestalone odpady są zamykane w metalowych bądź betonowych pojemnikach, aby docelowo umieścić je w odpowiednich betonowych konstrukcjach składowiska, umieszczonego głęboko pod ziemią. Jeżeli aktywność, pomimo zestalenia, jest wysoka, takie odpady przed ostatecznym składowaniem przechowywane są w specjalnych zbiornikach, gdzie są schładzane celem zmniejszenia radioaktywności.

Wśród stosowanych na świecie metod zestalenia odpadów (zeszkliwianie odpadów, cementowanie bądź asfaltowanie, bituminizacja, kapsułowanie) największe zastosowanie znajduje wityfikacja, czyli wbudowywanie w strukturę szkła substancji radioaktywnych. Unieszkodliwienie odpadu przez zeszklenie polega na wprowadzeniu go do składu nieorganicznego szkła. W tym celu roztopione szkło miesza się z odpowiednio rozdrobnionym odpadem w formie stałej, po czym tak otrzymaną mieszaninę stapia się w temperaturze około 1200°C, aby uzyskać jednolity stop. Stop, w wyniku studzenia, ulega zeszkleniu i umieszczany jest w stalowych formach. Tak unieszkodliwione wysokoaktywne odpady są trwale magazynowane w głębokich geologicznych składowiskach, ponieważ ich rozpuszczalność w wodach podziemnych czy gruntowych jest znikomo mała, co zapobiega wydostaniu się skażenia do środowiska. W porównaniu z cementowaniem i bitumizacją, gdzie materiał ulega wietrzeniu i niszczeniu bakteryjnemu, wityfikacja odpadów jest metodą najskuteczniejszą.

Do zalet wityfikacji można zaliczyć trwale unieruchomienie substancji szkodliwych w szkle, rozkład związków organicznych, zmniejszenie objętości odpadów oraz uzyskanie produktów odpornych na działanie związków chemicznych. Możliwe jest także wbudowywanie w strukturę szkła wielu pierwiastków radioaktywnych [M.I. Ojovan, W.E. Lee, *An Introduction to Nuclear Wastes Immobilisation*, 2005 Elsevier].

W ciągu ostatnich kilkunastu lat szeroko stosowaną metodą otrzymywania szkieł jest metoda zol-żel. Jest to sposób syntezy chemicznej wykorzystującej przemianę roztworu

wyjściowego w zol, zolu w żel, a następnie żelu w ciało stałe o budowie krystalicznej bądź amorficznej [C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, SanDiego: Academic, 1990].

Podstawowymi reakcjami towarzyszącymi temu zjawisku są reakcje hydrolizy alkoholów i jednoczesnej polikondensacji, prowadzące do utworzenia sieci tlenkowej. Hydroliza i polikondensacja przebiegają jednocześnie i zależą od takich parametrów, jak: temperatura, pH roztworu, ilość rozpuszczalnika i wody oraz rodzaju katalizatora, który wspomaga proces hydrolizy (w przypadku alkoholów krzemu jest nim HCl lub NH_4OH). Zastosowanie rozpuszczalnika jest jednym z niezbędnych warunków przeprowadzenia procesu zol-żel. Jest to podyktowane niską rozpuszczalnością w wodzie stosowanych alkosysilanów.

Technika ta posiada wiele odmian, a najpopularniejszą z nich jest metoda alkoholowa, w której prekursorami są najczęściej alkohole krzemu: tetrametoksylan ($[\text{Si}(\text{OCH}_3)_4]$ – TMOS) i tetraetoksylan ($[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{OH})_4]$ – TEOS).

Metoda zol-żel stanowi dobrą alternatywę otrzymywania szkielek ze względu na prostotę i niską temperaturę formowania produktu końcowego. Pozwala uzyskać materiały w formie monolitów, proszków, włókien oraz warstw na różnych podłożach.

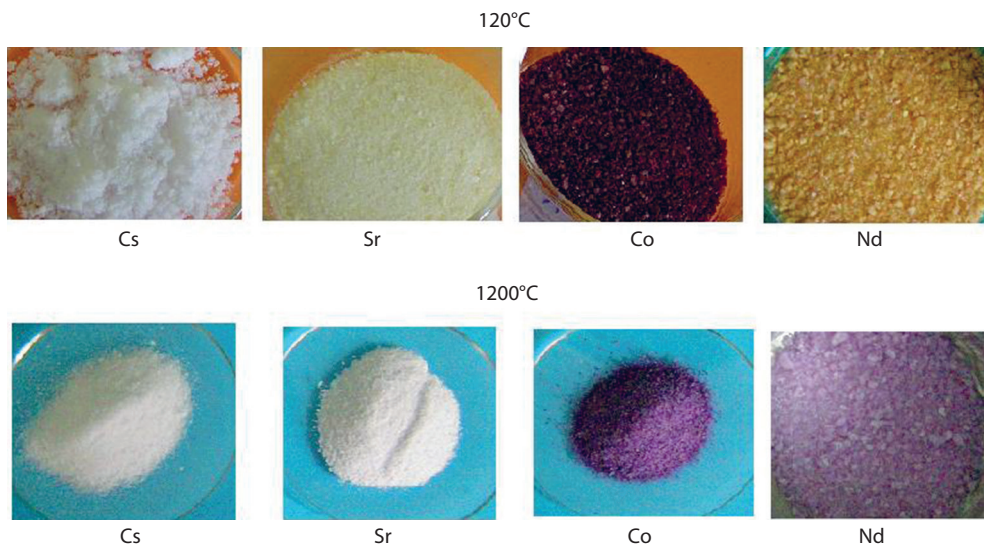
W Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej od wielu lat prowadzone są prace nad zastosowaniem metody zol-żel oraz zmodyfikowanej metody zol-żel (CSGP – patent ICHTJ Nr 172618) do produkcji takich materiałów, jak : nadprzewodniki wysokotemperaturowe (Nr PI 168176), materiały bioceramiczne (Nr PI 180602) oraz materiały katodowe do ładowalnych baterii litowych (Nr P357688). Innowacyjnością jest zastosowanie metody CSGP do unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych.

W Pracowni Zol-Żel opracowano oryginalny wariant procesu zol-żel, znany na świecie pod nazwą *Complex Sol-Gel Process* (CSGP), znacznie upraszczający formowanie szkielek, w którym bezpośrednio w trakcie syntezy, prowadzonej przy zastosowaniu kwasu askorbinowego jako katalizatora (w miejsce powszechnie używanego HCl), wbudowywane są elementy paliwa wypalonego (na etapie badawczym stosowano nieaktywne surogaty). Zastosowanie tego procesu pozwala zrezygnować z metod wysokotemperaturowych, uzyskać dużą jed-

Rys. 1. Monolityczne żele krzemionkowe z dodatkiem kwasu askorbinowego jako katalizatora



Rys. 2. Żele krzemionkowe dotowane surogatami wysokoaktywnych odpadów (HLW) w postaci proszków



norodność oraz odporność produktu końcowego na działanie czynników zewnętrznych [A. Deptuła, C. Majani 1986. *Sol–Gel processes and their applications*. ISSN/0393-6333].

Przeprowadzono badania nad formowaniem czystych szkieł z neodymem (Nd), strontem (Sr), cezem (Cs) oraz kobaltem (Co), a jako prekursor zastosowano TEOS – tetraetoksylian. Wbudowywane pierwiastki wytypowano ze względu na powszechne stosowanie neodymu (reprezentant aktywności) jako symulanta ogólnego HLW oraz z uwagi na to, że cez, kobalt, stront, przy przerobieniu paliwa, występują w formie azotanów.

W wyniku prowadzonych prac otrzymano monolityczne żele krzemionkowe (rys. 1) oraz proszki żelu krzemionkowego, które poddawane były dalszej obróbce termicznej (rys. 2).

Finalna temperatura obróbki wynosiła 1200°C (próbki wyprażano przez 4 godziny z prędkością grzania 2°C/minutę), w której uzyskano szkło krzemionkowe z trwale wbudowanym w strukturę metalem (Cs, Sr, Co bądź Nd), co potwierdzono, prowadząc analizę termiczną otrzymanego produktu przy zastosowaniu derywatografu MOM produkcji węgierskiej, wyznaczając w ten sposób temperaturę kalcynacji i syntezy.

Właściwości fizyko-chemiczne, otrzymanego w formie proszku produktu, analizowano przy użyciu mikroskopu skaningowego (Zeiss DSM 942), dyfrakcji promienia X przy zastosowaniu dyfraktometru Rigaku Miniflex z promieniowaniem Cu-K α oraz spektrometru do badań w podczerwieni Bruker Equinox 55. Badania struktur rentgenowskich wykazały, że w otrzymanym materiale nie występują pasma charakterystyczne dla tlenków metali, natomiast materiały zawierające wszystkie składniki są amorficzne. Wyniki badań w podczerwieni wykazały brak zanieczyszczeń. Wstępne testy wymywalności potwierdziły trwałe unieruchomienie pierwiastków w szkło krzemionkowym.

Projekt wynalazczy P 390467 2010 *"Sposób unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych w szklach krzemionkowych metodą zol-żel"*, autorstwa A. G. Chmielewskiego, A. Deptuły, M. Miłkowskiej, W. Łady, T. Olczak, zgłoszono także na kraje EU, Rosję, Ukrainę i Białoruś (przyznany patent o numerze No 16824). Wynalazek został również nagrodzony złotym medalem na XVI Moskiewskim Salonie Wynalazków i Innowacyjnych Technologii „ARCHIMEDES 2013”, odbywającym się w dniach 2-5 maja 2013 roku.

Równoległe do prac związanych z zeszkliwianiem, w Pracowni Zol-Żel prowadzone są badania nad unieszkodliwianiem odpadów w materiałach typu SYNROC. Synroc jest rodzajem syntetycznej skały, składającej się z geochemicznie stabilnych związków tytanu, występujących naturalnie w skorupie ziemskiej. Możliwe jest wbudowywanie w ich strukturę prawie wszystkich radioaktywnych związków, zawartych w odpadach radioaktywnych.

Wynalazek „*Sposób unieszkodliwiania odpadów radioaktywnych w syntetycznej skale*” (zgłoszenie patentowe P-400235) także został doceniony na międzynarodowych wystawach: IWIS (*International Warsaw Invention Show IWIS 2012*, 16-19 października 2012) oraz INNOWA (*The World Exhibition on Inventions, Research and New Technologies*, Bruksela, 15-17 listopada 2012), gdzie został wyróżniony srebrnymi medalami.

Faktem jest, że pomimo braku elektrowni jądrowej w Polsce narasta ilość odpadów promieniotwórczych wymagających zabezpieczenia. Produkowane są odpady wysokoaktywne, pochodzące z jedyne funkcjonującego reaktora doświadczalnego, znajdującego się w Świerku, oraz odpady średnioaktywne, powstające w przemyśle, medycynie, instytucjach badawczych, do których zalicza się m.in.: zużyte ciekłe i stałe materiały z pracowni naukowych i radioznaczniki stosowane w badaniach przemysłowych, niewykorzystane radiofarmaceutyki i materiały biologiczne z placówek medycyny nuklearnej, skażone buty, ochraniacze, fartuchy, ręczniki papierowe, filtry, bibułę, naczynia i pojemniki oraz wszelkie materiały, które miały kontakt z substancjami. Dlatego tak ważnym i koniecznym aspektem, także w Polsce, staje się problem unieszkodliwiania odpadów radioaktywnych, a prace badawcze prowadzone w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej skierowane są na poszukiwanie coraz nowszych metod unieszkodliwiania odpadów.

ABSTRACT

A complex sol-gel process – CSGP (Polish Patent 172618) has been used for synthesis of silica glasses designed to contain high-level nuclear wastes. Cs, Sr, Co, and Nd were used, the last as surrogate for actinides. Gels in the form of powders and sintered compacts were prepared by hydrolysis and polycondensation of tetraethoxide/Me nitrate solutions, which contained ascorbic acid as a catalyst. Thermal treatment studies were conducted on the resulting gels. Transformation to final products was studied by thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, and X-ray diffraction. Preliminary testing of Me leaching from materials sintered at 1200°C indicate excellent stability of the glass.
