

RAPPORT ÖVER FORSKNING FINANSIERAD AV  
 STYRELSEN FÖR TEKNISK UTVECKLING  
SWEDISH BOARD FOR TECHNICAL DEVELOPMENT

Slutrapport 74-5026 a,b,d,e

Utveckling av metoder för fixering av högaktivt radioaktivt avfall

Robert Arnek, Anita Persson  
Institutionen för oorganisk kemi  
KTH

100 44 Stockholm 70

Lars Fälth, Håkan Annehed  
Avd för oorganisk kemi  
LTH

220 07 Lund

Juni 1977  
Slutrapport

PROJEKT: Utveckling av metoder för fixering av högaktivt radioaktivt avfall

1. Referat
2. Bakgrund, målsättning
3. Beskrivning av projektarbetet
4. Resultat
5. Slutsatser. Förslag

- Bilagor:
1. Rapportreferat
  2. Bedömningsbilaga
  3. Ekonomisk översikt
  4. Apparatförteckning
  5. Sekretessblankett

## 1. Referat

Som en metod att ur radioaktiva avfallslösningar avlägsna och fixera vissa klyvningsprodukter, främst cesium-137 och strontium-90, och korrosionsprodukter, har i detta projekt undersökts sorption på oorganiska jonbytare och överföring av jonbytarmaterialet i glas- eller glaseramform. De jonbytare som främst undersökts är zeoliter som är en grupp av naturligt förekommande eller syntetiska aluminiumsilikater med goda selektiva jonbytaregenskaper. Många zeoliter har typisk glassammansättning och kan genom upphettning direkt överföras i glasform.

Preparationerna av zeoliter har utförts i form av hydrotermalsynteser. Temperaturerna har varierats från strax under  $100^{\circ}\text{C}$  till  $250^{\circ}\text{C}$ . Cirka 20 olika zeoliter har syntetiserats, de flesta vid temperaturer nära  $100^{\circ}\text{C}$ . I avsikt att uppnå så stor partikelstorlek som möjligt har zeoliternas temperaturområde för bildning undersökts. Generellt kan sägas att kristallisationen går bäst om syntesen sker nära övre gränsen för den enskilda zeolitens temperaturområde för bildning. De bästa resultaten har uppnåtts med zeoliterna 13X och  $P_c$ , vilka även verkar lovande med avseende på selektivitetsegenskaper.

Ett antal zeolitiska material har undersökts med avseende på jonsorption, jonselektivitet och sorptionskapacitet. Av de undersökta materialen uppvisar zeolit 13X, zeolit F och zeolit  $P_c$  stor sorptionskapacitet för främst cesium och strontium men även för trevärdiga lantanidjoner och är sålunda väl lämpade för att avlägsna dessa jonslag ur en lösning.

Den kemiska beständigheten hos värmebehandlade zeoliter har undersökts genom lakningar med olika lösningar 1-2 dygn vid  $100^{\circ}\text{C}$ . Resultaten visar att ett zeolitiskt material som värmts till  $800-1100^{\circ}\text{C}$  så gott som helt förlorar sina jonbytande egenskaper.

De zeolitiska materialen uppvisar också goda sorptionsegenskaper för korrosionsprodukter såsom järn, kobolt och nickel. Detta gör dem intressanta också för behandling och solidifiering av flytande reaktoravfall (medel- eller lågaktivt).

Sammanfattningsvis kan sägas att flera av de undersökta zeolitiska materialen uppfyller vissa nödvändiga villkor såväl beträffande jonsorption som kemisk resistens hos det värmebehandlade (glaserade) materialet.

Betydande fortsatta insatser krävs för att kunna optimera betingelserna vid framställning av glas eller glaskeram innehållande klyvningsprodukter, bl a för att undvika bildning av separata faser i det solidifierade materialet.

## 2. Bakgrund, målsättning

Vid upparbetning av använt kärnbränsle uppkommer radioaktivt avfall i form av starkt sura lösningar innehållande klyvningsprodukter och aktinider. Innan avfallet slutligt lagras i någon geologisk formation måste det ges en sådan form att det ej kan kontaminera biosfären. Överföring av det flytande avfallet i fast form (solidifiering) före deponeringen anses allmänt vara den enda acceptabla lösningen. Den fasta fas i vilken avfallet innesluts måste uppfylla högt ställda krav i fråga om stabilitet mot inverkan av omgivningen.

Inom området solidifiering av radioaktivt avfall bedrivs på flera håll i världen ett omfattande forsknings- och utvecklingsarbete. En av huvudlinjerna innebär ingjutning av högaktivt avfall i glas, speciellt borsilikatglas. Även inkorporering av avfallet i någon metallmatris - bly, aluminium eller någon legering - studeras. Vid IAEA/NEA symposiet i Wien (mars 1976) rapporterades pågående utvecklingsarbeten inom dessa och andra områden av avfallshantering.

Målsättningen för projektet har varit att utveckla en metod för att ur radioaktiva avfallslösningar avlägsna klyvnings- och korrosionsprodukter genom sorption på oorganiska jonbytare. Såsom jonbytare avses sådana material som med eller utan tillsats av andra ämnen övergår till glas alternativt glaskeram efter smältning. Metoden kan erbjuda följande fördelar

- 1) En kontinuerlig process för sorption, torkning och glasbildning, möjliggörs. Detta åstadkommes genom att sorption av klyvningsprodukter sker med jonbytarmaterial som direkt kan överföras i glas(keram)form.
- 2) Processen kan göras selektiv, dvs klyvningsprodukterna kan sorberas selektivt på olika jonbytarmaterial.
- 3) Under processen är klyvningsprodukterna in situ elektrostatiskt bundna, vilket medför låga ångtryck för klyvningsprodukterna.
- 4) Jonbytarmaterialen är billiga i framställning.

### 3. Beskrivning av projektarbetet

Projektet har omfattat följande delområden:

1. Utarbetande av syntesmetoder för zeoliter och andra oorganiska jonbytare.
2. Karakterisering av syntetiserade material.
3. Lösningkemiska undersökningar av jonsorption, jonselektivitet och sorptionskapacitet hos olika zeolitiska material.
4. Värmebehandling, inklusive glasning av zeolitiska material. Undersökning av de värmebehandlade materialens mekaniska och kemiska egenskaper, speciellt deras resistens i vatten och saltlösningar.

De olika delprojekten har löpt parallellt. Syntetiseringen och karakteriseringen av zeoliter har skett vid LTH, de lösningkemiska undersökningarna vid KTH.

#### 3.1. Syntesmetoder

Med utgångspunkt från valda utgångsmaterial indelas zeolitsynteserna i tre olika grupper

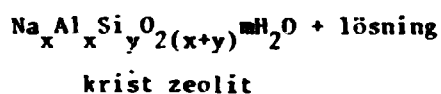
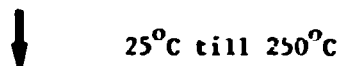
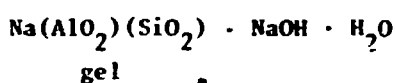
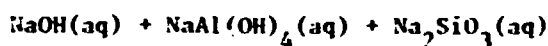
1. Hydrogelprocesser
2. Leromvandringsprocesser
3. Processer som baseras på andra i naturen förekommande råmaterial.

##### 3.1.1. Hydrogelprocesser

Dessa metoder bygger på att nypreparerat, högreaktivt vattenrikt aluminiumsilikatgel, hydrogel, genom temperaturförhöjning kristalliseras till zeoliter. Vanliga råmaterial är NaOH, Al(OH)<sub>3</sub> och amorft SiO<sub>2</sub> eller kombinationen NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> och NaAlO<sub>2</sub>. Gelen består av polymerer av aluminat- och silikatgrupper. Vid temperaturförhöjning sker en depolymerisering av gelen, följt av groddbildning och kristalltillväxt.

Under processen är omrörning nödvändig, för undvikande av koncentrations- och temperaturgradienter. Utan omrörning fås lätt inhomogena preparat.

Hydrogelmetoden illustreras schematiskt nedan, där systemet  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  används som exempel:



### 3.1.2. Leromvandlingsprocesser

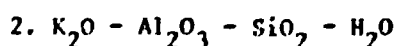
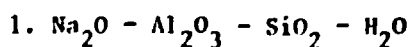
Vanligtvis används kaolinlera som vid c:a  $550^\circ\text{C}$  överföres till metakaolin. Metakaolin reagerar med alkalihydroxid och vatten till zeoliter.

### 3.1.3. Processer som baseras på arora i naturen förekommande råmaterial

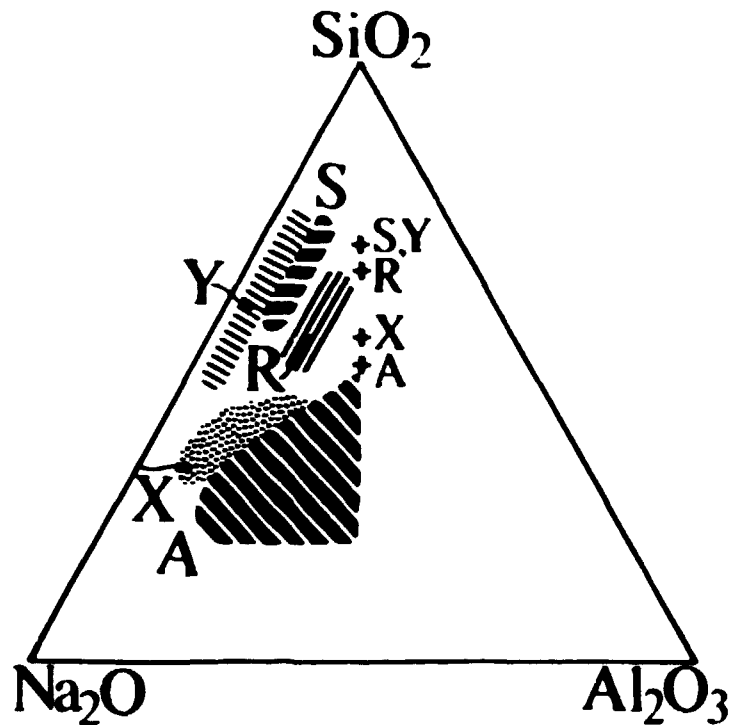
Exempel på möjliga råmaterial är t ex vulkaniskt glas.

Av de tre olika metoderna är hydrogelmetoden lämpligast vid tillverkning av högrena zeoliter.

Hittills har arbetet huvudsakligen inriktats på följande två system:



Som exempel visas nedan i ett ternärt diagram vilka zeoliter som bildas i systemet  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  vid 1 atm och  $100^\circ\text{C}$ .



### 3.2. Karaktärisering av syntetiserade material

Karaktäriseringen av syntesprodukterna utförs med hjälp av röntgenmetoder och elektronmikroskopi.

### 3.3. Sorptionsundersökningar

Vi studerade i en första etapp sorption av cesium,  $\text{Cs}^+$ , strontium,  $\text{Sr}^{2+}$ , och europium,  $\text{Eu}^{3+}$ , på ett antal zeoliter, såväl naturliga, som syntetiska. Europium,  $\text{Eu}^{3+}$ , har använts som modellsubstans för alla trevärda lantanider och aktinider i avfallslösningarna. De inledande sorptionsförsöken utfördes som batch-försök - en viss mängd zeolit (vanligen 1 g) jämviktades med en viss mängd lösning (50 ml) innehållande någon av jonerna  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  eller  $\text{Eu}^{3+}$ . Ur sorptionsdata bestämdes zeoliternas jonselektivitet och sorptionskapacitet. I några fall studerades även kinetiken för sorptionsprocessen. Som analysmetoder användes spår isotop-teknik samt atomabsorption.

I viss omfattning har även sorptionsdata för korrosionsprodukter, såsom  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  och  $\text{Ni}^{2+}$  på zeoliter framtagits. Vid dessa undersökningar används simulerade reaktoravfallslösningar med relativt hög total salthalt.



Efter de inledande sorptionsundersökningarna på olika zeolitiska material utfördes kontinuerliga sorptionsförsök i kolonn med några utvalda zeoliter, varvid en simulerad avfallslösning användes.

#### 3.4. Värmebehandling av zeoliter

De strukturella omvandlingar som zeoliter genomgår vid värmebehandling har studerats med differentialtermisk analys. Dessa undersökningar har skett i nära samarbete med AB Atomenergi i Studsvik. Syftet har varit att bestämma de temperaturer vid vilka fasomvandling och glasbildning sker.

#### 3.5. Korrosionsundersökningar

Den kemiska beständigheten hos termiskt behandlade zeoliter, på vilka  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  eller  $\text{Eu}^{3+}$  sorberats, har undersökts genom mätning av utlösningen av dessa joner i vatten och olika saltlösningar. Försöken utfördes i en Soxhletapparat under 1-2 dygn vid  $100^\circ\text{C}$ . Detta testförfarande bör ge en uppfattning om storleksordningen av utlösningar från materialet.

### 4. Resultat

Exempel på syntetiserade zeoliter och syntesbetingelser redovisas i följande tabell:

Zeolit	Si/Al-förhållande i zeoliten	Temp $^\circ\text{C}$	Max kornstorlek ( $\mu\text{m}$ )
A	1	50-110	10
Analcim	2	150-250	100
H	1	95	1
F	1	95	1
W	1:8	95	1
13 $\lambda$	1.5	90-120	10
Y	2	90-110	10
P	1.9	90-150	50
P <sup>c</sup>	2	90-200	5
D <sup>t</sup>	2.4	95	1
L	6	95	1
W	3.6	95	1

Följande zeolitiska material har hittills undersökts: zeolit F, P<sub>c</sub>, L, W, 13X, A, phillipsit (samtliga syntetiska); analcim, chabazit, clinoptilolit, mordenit, erionit, phillipsit (samtliga mineral). Utbyteskapaciteten hos flertalet av dessa zeoliter är 2-3 mekv/g.

De joner vars sorption i första hand undersökts är Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> och Eu<sup>3+</sup>. Samtliga undersökta material har, om än i varierande grad, förmåga att sorbera de undersökta jonslagen. Cesium sorberas vid halter  $\leq 10^{-2}$  M praktiskt taget fullständigt av samtliga zeoliter. När det gäller sorption av Sr<sup>2+</sup> och Eu<sup>3+</sup> är det betydande skillnader mellan de olika materialen. De av de hittills undersökta zeoliterna som uppvisar de bästa sorptionsegenskaperna är zeolit 13X, zeolit F och zeolit P<sub>c</sub> (tabell 1). Zeolit 13X sorberar samtliga joner praktiskt taget kvantitativt vid halter  $\leq 10^{-2}$  M.

I några fall studerades även kinetiken för sorptionsprocessen, för att kunna bedöma möjligheten till kontinuerlig sorption. I de fall som undersöktes var jämviktsinställningen praktiskt taget momentan.

I viss omfattning har även sorptionsdata för korrosionsprodukter, såsom Mn, Fe, Co, Ni och Zn, på zeoliter framtagits. Samtliga joner i haltområdet  $5 \cdot 10^{-3}$ - $10^{-4}$  M sorberades mycket bra på bl a zeolit 13 X.

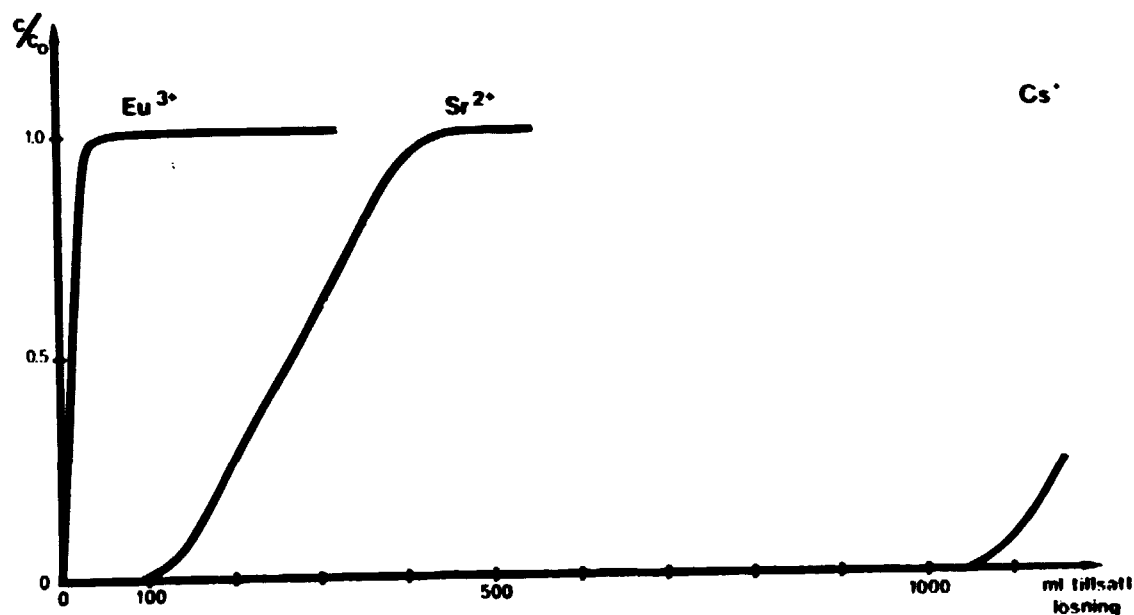
Sorptionen av korrosionsprodukterna påverkades ej nämnvärt av hög salt-halt (0,5 M natriumsulfat) i lösningen. Detta kan vara av stor betydelse vid behandling av reaktoravfallslösningar.

#### Kontinuerlig sorption; kolonnförsök

Efter de inledande sorptionsundersökningarna på olika zeoliter utfördes kontinuerliga sorptionsförsök i kolonn med några utvalda zeoliter, varvid en simulerad avfallslösning användes. Lösningens sammansättning var: [Cs<sup>+</sup>] = [Sr<sup>2+</sup>] = 0,01 M och [Eu<sup>3+</sup>] = 0,025 M, pH = 4.

Ett problem har varit att erhålla zeoliter i sådan form - tillräckligt grovkorniga - att de lämpar sig för användning i kolonn. Ett syntetiskt material som visat sig ha tillfredsställande egenskaper är zeolit P<sub>c</sub>. Vid försöken användes en kolonn 12 cm hög och med en innerdiameter av

0,7 cm. Kolonnen innehöll cirka 10 g zeolit och flödes hastigheten var  $4 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Upptaget av  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  och  $\text{Eu}^{3+}$  på en  $\text{P}_c$ -kolonn framgår av fig. 1. Selektivitetsordningen på denna zeolit är  $\text{Cs}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Eu}^{3+}$ .



Tabell 1. Sorptionsdata för  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  och  $\text{Eu}^{3+}$  på zeolit 13X, F och  $\text{P}_c$ .

Zeolit 13X

Ursprungshalt (mM)	$\text{Cs}^+$		$\text{Sr}^{2+}$		$\text{Eu}^{3+}$	
	% sorp	mekv/g	% sorp	mekv/g	% sorp	mekv/g
100	39,9	1,87	38,0	3,8		
50	64,3	1,51	77,5	3,8		
10	94,8	0,45	100	0,99	99,7	1,41
5	97,6	0,23	100	0,50	99,7	0,70
1	99,2	0,05	100	0,10	99,6	0,14
0,5	99,4	0,02	100	0,05	99,4	0,07
0,1	99,4	0,005	100	0,01	99,3	0,01

## Zeolit F

Ursprungshalt (mM)	Cs <sup>+</sup>		Sr <sup>2+</sup>		Eu <sup>3+</sup>	
	% sorp	mekv/g	% sorp	mekv/g	% sorp	mekv/g
100	64,3	3,02	26,5	2,65		
50	85,5	2,01	49	2,45		
10	97,4	0,46	100	1,00	53,8	0,76
5	98,5	0,23	100	0,50	73,4	0,52
1	99,2	0,05	100	0,10	99,9	0,14
0,5	99,3	0,02	100	0,05	99,9	0,07
0,1	99,5	0,005	100	0,01	99,9	0,01

Zeolit P<sub>c</sub>

Ursprungshalt (mM)	Cs <sup>+</sup>		Sr <sup>2+</sup>		Eu <sup>3+</sup>	
	% sorp	mekv/g	% sorp	mekv/g	% sorp	mekv/g
100	34,1	1,51	16,5	1,65		
50	61,2	1,35	27,0	1,35		
10	99,1	0,44	84,5	0,85	3,8	0,05
5	99,7	0,22	97,7	0,49	5,0	0,03
1	99,8	0,04	100	0,10	71,8	0,10
0,5	99,9	0,03	100	0,05	97,3	0,06
0,1	99,8	0,004	100	0,01	98,8	0,01

## Värmebehandling; DTA-undersökningar

## Diskussion av DTA-resultat och fasomvandlingar

Strukturömvandlingar vid värmebehandling har studerats med differential termisk analys för en del av zeolitmaterialen. DTA-undersökningarna har utförts vid AB Atomenergi i Studsvik, varvid uppgifter erhållits om vid vilka temperaturer fasomvandlingar sker. Arbete med karaktärisering av de bildade faserna pågår, liksom en kartläggning av omvandlingar hos samtliga syntetiserade jonbytande material och deras Cs<sup>+</sup>-, Sr<sup>2+</sup>- resp Ce<sup>3+</sup>-former. Allmänt kan sägas att jonbytesförmågan förstörs i tempera-

turområdet 500-1000°C och att glasbildning sker vid temperaturer över 1000°C. Följande tabell ger några exempel på preliminära resultat på fasomvandlingar och bildade faser:

Zeolit	Omvandlings temperatur °C	Bildad fas	Glasbildning °C
A	750	nefelin	> 1200
P <sub>C</sub>	1000	"	"
13X	850	"	"
Sr-X	850	celcian-struktur	> 1400
Sr-A	800	"	> 1500

Omvandlingarna är beroende av uppvärmningshastighet, vilket medför att en noggrann kartläggning är mycket tidsödande.

#### Kemisk beständighet hos värmebehandlade zeoliter

Den kemiska beständigheten hos termiskt behandlade zeoliter har undersökts genom att mäta utlösningen av några fissionsprodukter från materialet i kontakt med olika lösningar. Utlösningförsöken utfördes i en s k Soxhletapparat, där en strömmande 100-gradig lösning var i kontakt med den värmebehandlade zeoliten under 1-2 dygn. Detta testförfarande bör ge en uppfattning om storleksordningen av utlösningen från materialet. För att erhålla data som kan ligga till grund för jämförelser med utlösning från andra material bör något standardiserat testförfarande användas.

Vid en försöksserie sintrades (vid AE) några olika zeolitiska material, innehållande cesium, strontium eller europium, vid temperaturer mellan 800 och 1300°C under ca två timmar, varvid erhöles ett glaskeramiskt material med tät yta. Provbitarna lakades därefter med olika lösningar under ca ett dygn vid 100°C. I tabell 2 redovisas resultaten av några experiment, i vilka ca 1 g glaskeram innehållande strontium (1,9-3,6 mekv/g) lakades med 50 cm<sup>3</sup> 0,1 M NaCl-lösning. För att bestämma mängden utlöst strontium analyserades (atomabsorption) laklösningen. I samtliga fall som redovisats i tabell 2 låg strontiumkoncentrationen i lösningen under detektionsgränsen, ca 0,2 ppm. Slutsatsen av detta och andra ut-

förda försök är att ett zeolitiskt material som upphettas till tillräckligt hög temperatur helt förlorar sina jonbytande egenskaper.

Tabell 2

Zeolit	Sintrings- temp °C	Sr i zeoliten (mekv/g)	Sr-halt i lak- lösningen (ppm)
Phillipsit	900	1,9	< 0,2
"	800	1,9	< 0,2
Zeolit F	900	2,8	< 0,2
"	1000	2,8	< 0,2
13X	1200	3,6	< 0,2
"	1300	3,6	< 0,2

#### 5. Slutsatser, Förslag

Jonbytes- och selektivitetsundersökningar förenklas om zeoliter med god kornstorlek kan användas. Detta gäller även den eventuella användningen inom avfallshanteringen. Därför bör syntesutvecklingen inriktas på syntesmetoder vid så höga temperaturer som möjligt inom de ur användningssynpunkt intressanta zeoliternas bildningsområde.

Metoder för tillverkning av oorganiska jonbytare, som är stabila i sura lösningar, bör också utvecklas. Preliminära undersökningar har visat att en del faser ur systemen  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  och  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  är jonbytare och stabila i 5M HCl.

Fasomvandlingar vid uppvärmning till glasbildningstemperaturer bör undersökas för samtliga syntetiserade jonbytare.

De lösningskemiska undersökningarna i detta projekt av olika zeolitiska materials jonbytaregenskaper har givit nödvändig basinformation för bedömning av dessa materials användning för sorption av fissions- och korrosionsprodukter ur neutrala eller svagt sura avfallslösningar. Ett viktigt resultat är vidare att zeoliternas selektivitet möjliggör sorption av exempelvis korrosionsprodukter ur lösningar med hög total salt-

halt. Detta kan vara av stor betydelse vid behandling av olika slag av reaktoravfall (låg- och medelaktivt avfall).

De värmebehandlingar av zeolitiska material som genomförts inom detta projekt har visat att en zeolit som upphettas till tillräckligt hög temperatur helt förlorar sina jonbytande egenskaper. De glas(keram)produkter som erhålles uppfyller sålunda vissa nödvändiga villkor beträffande kemisk resistens. Emellertid krävs betydande fortsatta insatser för att kunna optimera betingelserna vid framställning av glas eller glaskeram innehållande klyvningsprodukter bl a för att undvika bildning av separata, ev lösliga, faser i det solidifierade materialet.

De undersökningar som inletts med det STU-anslag som ligger till grund för denna slutrapport har fortsatt med anslag från Programrådet för radioaktivt avfall (PRAV). Tyngdpunkten i verksamheten har härvid förskjutits mot behandling av reaktoravfall.

