

ЖЕЛЕЗОТИТАНАТНЫЕ ГОЛЛАНДИТЫ – МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ Cs-СОДЕРЖАЩИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Б.Г. Шабалин¹, Ю.А. Титов², С.Ю. Саенко³

¹*Государственное учреждение «Институт геохимии окружающей среды
Национальной академии наук Украины», Киев, Украина
E-mail: igns@i.com.ua; тел. +38(044)423-81-37, 424-12-15;*

²*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина*

E-mail: titov@univ.kiev.ua; тел. +38(044)239-32-01;

³*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: sayenko@kipt.kharkov.ua; тел. +38(057)335-68-21

Методами термогравиметрии, рентгенографии, ИК-спектроскопии, рентгеноспектрального электронно-зондового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлены основные закономерности синтеза (Ba, Fe)-титанатных голландитов из наноразмерных аморфных систем совместно осажденных гидроксикарбонатов. Показано, что их образование происходит по одностадийному механизму путем «взрывной» кристаллизации. Определены оптимальные параметры синтеза высокодисперсных порошков, которые значительно меньше по температуре и времени термообработки, чем при использовании шихты исходных оксидов. При этом во время синтеза Cs-содержащих образцов исключаются или существенно снижаются потери цезия. Показана возможность эффективного связывания Cs в составе (Ba, Fe)-содержащих титанатных голландитов. Определена нормализованная скорость выщелачивания цезия из Cs-содержащей керамики состава $Ba_{0,9}Cs_{0,2}Fe_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$.

ВВЕДЕНИЕ

В контексте решения проблем обращения с радиоактивными отходами (РАО) важное место занимают тепловыделяющие высокоактивные отходы (ВАО) с высоким содержанием изотопов Cs. Цезий – один из радионуклидов, иммобилизация которого в консервирующие матрицы встречает определенные трудности. Эти трудности связаны, прежде всего, с высокой активностью ^{134}Cs и ^{137}Cs ; наличием долгоживущего изотопа ^{135}Cs ($T_{1/2} = 2,3 \times 10^6$ лет), летучестью цезия при высоких температурах, его способностью образовывать растворимые в воде собственные соединения во время синтеза Cs-содержащих матриц. Распад радиоактивных изотопов Cs сопровождается эмиссией β -частиц ($0,51 \leq$ энергия $E \leq 1,17$ МэВ), γ -лучей ($E \sim 0,6$ МэВ) и трансмутацией изотопов Cs в стабильный Ba ($^{137}Cs \rightarrow ^{137m}Ba \rightarrow ^{137}Ba_{стаб}$). Поэтому Cs-содержащие матрицы должны быть устойчивыми к (β, γ)-облучению и выщелачиванию, а также учитывать процессы трансмутации, которыми сопровождается распад изотопов Cs. Технологическая возможность выделения Cs или (Cs, Sr)-фракции из жидких ВАО во время переработки отработанного ядерного топлива [1] стимулирует проведение исследований по разработке новых кристаллических матриц с улучшенными изоляционными свойствами вместо стеклянных (боросиликатных или алюмофосфатных), которые в настоящее время используются для иммобилизации неразделенных жидких ВАО. Среди таких матриц, наряду с поллуцитом

($CsAlSi_2O_6$) [2] и полевыми шпатами (K, Na, Ca) ($AlSi_3O_8$) [3], титанатные голландиты $Ba(Al,Fe)_2Ti_6O_{16}$ считаются одними из наиболее перспективных для иммобилизации Cs. Их выбор обусловлен высокой изоморфной емкостью к щелочным металлам [4], радиационной [5] и геохимической стойкостью природного голландита [6].

В настоящей работе приводятся результаты исследований условий синтеза и изоляционных свойств керамических материалов на основе (Ba, Fe)-титанатных голландитов для иммобилизации Cs.

МЕТОДИКА

Синтез (Ba, Fe)-титанатных голландитов

Для получения Cs-содержащей (Ba, Fe)-титанатной керамики предварительно были синтезированы поликристаллические мелкодисперсные порошки (прекурсор) с использованием метода совместного осаждения гидроксикарбонатов (СОГК), суть которого заключается в совместном осаждении гидроксикарбонатов – элементов из смеси водных растворов их солей (рис. 1). Совместное осаждение (Ba, Fe, Ti)-содержащих составов проводили с использованием в качестве осадителя водного буферного раствора $NH_4OH + NH_4HCO_3$ с pH 8...9. В случае частичной коллоидизации осадка проводили его коагуляцию путем нагревания системы маточник-осадок. Полноту осаждения компонентов проверяли соответствующими качественными реакциями.

Полученные в результате совместного осаждения осадки отделяли от маточного раствора фильтрованием, высушивали при температуре 100...130 °С, растирали в ступке и подвергали термообработке в печах муфельного типа. Введение в состав прекурсоров стабильного Cs (элемент-имитатор радиоактивных изотопов Cs) проводили по керамической технологии путем механического перемешивания соответствующих количеств прекурсора и термически неустойчивого Cs₂CO₃.

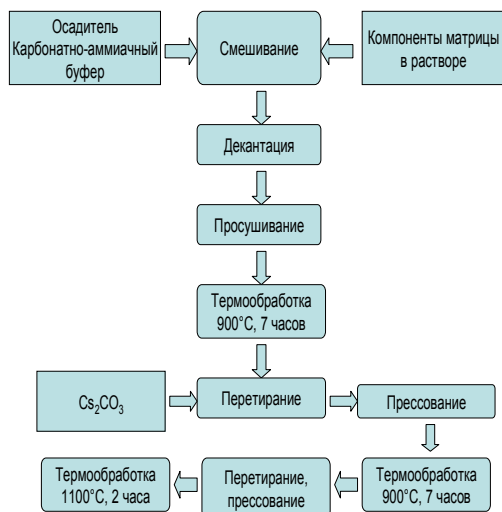


Рис. 1. Схема основных этапов синтеза Cs-содержащей (Ba, Fe)-титанатной керамики

Далее полученную таким образом шихту из поликристаллических порошков прессовали в таблетки под давлением ~120 МПа в течение 2...3 с. Диаметр таблеток составлял 10...12 мм, высота – 3...4 мм. Таблетки термообработывали на воздухе при температуре 1000...1100 °С с изотермической выдержкой 2...3 ч и произвольно охлаждали до комнатной температуры вместе с печью. Рассчитанный состав образцов предусматривает, что Fe находится в трехвалентном состоянии, как это ранее было определено методом ЯГРС для (Ba, Fe)-титанатных голландитов [7].

Методы исследования

Полученные поликристаллические порошки и керамические таблетки исследовались дифференциально-термическим анализом (дериватографом NETZSCH STA449F1 в алундовых тиглях на воздухе, масса образцов составляла 0,02 г, скорость нагрева – 5°/мин, охлаждение – произвольное, эталон – Al₂O₃), рентгеновским фазовым анализом (дифрактометром ДРОН-3,0 с Cu Kα-излучением и Ni-фильтром), ИК-спектроскопией (спектрометром UR-20 в диапазоне 400...4000 см⁻¹, скорость регистрации спектров – 25 см⁻¹/мин), мессбауэровской спектроскопией (спектрометром ЯГРС-4М при комнатной температуре с источником ⁵⁷Co(Cr)). Получение СЭМ-изображений и определение химического состава проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6700F, оборудованном энергодисперсионной системой для микроанализа JED-2300 (“JEOL”, Япония) с ускоряющим

напряжением 20 кВ и диаметром зонда 1...2 мкм. Расчет концентраций элементов выполнен методом ZAF-коррекции. Для идентификации фаз использовали базу данных рентгеновских характеристик [8]. Химическую стойкость (выщелачивание) керамических образцов определяли в соответствии с принятым международным стандартом (тест ММС-2) [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрическое исследование воздушно-сухой шихты СОГК (прекурсор) (Ba, Fe, Ti)-содержащих составов показало наличие на дериватограммах трех четких термических эффектов. Для шихты СОГК с соотношением Ba : Fe : Ti = 1,0 : 2,0 : 6,0 эндотермический эффект в интервале температур 50...321 °С с максимумом при 123 °С сопровождается потерей (20,7 %) массы и обусловлен удалением воды (рис. 2). Ступенчатого выделения воды с дальнейшим отщеплением гидроксильных групп, как это наблюдается у индивидуальных гидроксидов, не зафиксировано. Экзотермический эффект (117,1 Дж/г) с потерей массы, начинающийся при температуре 321,2 °С и имеющий максимум при 359 °С, обусловлен распадом захваченного осадком нитрата аммония. До 806 °С продукт динамического режима термообработки шихты СОГК рентгеноаморфен, а сильный экзотермический эффект (29,2 Дж/г) с максимумом при 828 °С обусловлен, исходя из появления на дифрактограммах дифракционных отражений, кристаллизацией продукта термообработки и является характерным для взрывного механизма кристаллизации. Незначительная (3,2 %), тем не менее, резкая (скорость потери массы 2%/мин) потеря массы образца, сопровождающая этот экзоэффект (29,18 Дж/г), обусловлена удалением неструктурных примесей из образца в момент образования кристаллической структуры. Общая потеря массы образца составляет около 28 %.

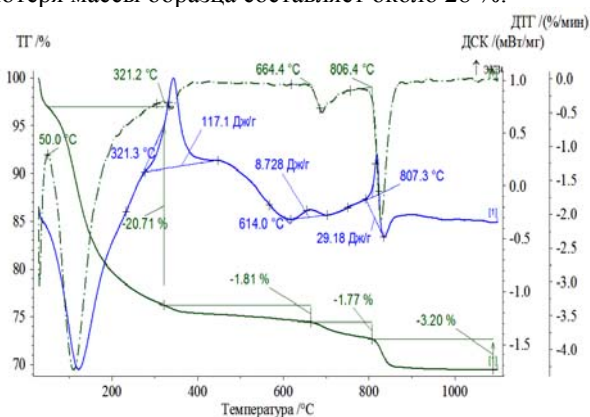


Рис. 2. Дериватограмма воздушно-сухой шихты совместно осажденных гидроксикарбонатов с соотношением Ba : Fe : Ti = 1,0 : 2,0 : 6,0

Данные термогравиметрии и рентгеноаморфный характер продуктов динамического режима термообработки СОГК при T < 806 °С дают основания считать, что шихта СОГК не является смесью отдельных гидроксидов и карбонатов (или

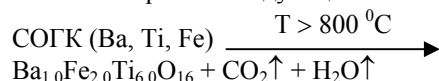
гидроксикарбонатов), а представляет собой продукт химического взаимодействия компонентов в процессе их осаждения, и они свидетельствуют о том, что образование кристаллического соединения во время нагревания СОГК Ва, Fe и Ti происходит без стадии выделения свободных оксидов.

Результаты рентгенографического исследования образцов шихты СОГК с соотношением Ва : Fe : Ti = 1,0 : 2,0 : 6,0, которые прошли последовательную изотермическую термообработку в интервале температур 300...900 °С, показали, что первым кристаллическим продуктом ее термообработки является железотитанатный голландит $Va_{1,0}Fe_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$, а механизм его образования соответственно имеет одностадийный характер. Несколько более низкая, чем экзотермический эффект кристаллизации (806 °С, см. рис. 2), температура образования $Va_{1,0}Fe_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$ (800 °С) объясняется значительно более длинным временем выдержки образца СОГК во время изотермического режима термообработки.

Относительное расширение дифракционных пиков образцов термообработанной при температуре 800 °С шихты СОГК Ва, Fe и Ti (Ва : Fe : Ti = 1,0 : 2,0 : 6,0) указывает на мелкодисперсность получаемого $Va_{1,0}Fe_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$, а также не исключает наличия в его структуре существенных напряжений.

Увеличение времени выдержки (7 ч) при температуре 900 °С не изменяет фазовый состав образца, улучшает его кристалличность и приводит к уменьшению параметра «а» голландитной фазы (а = 10,160 (3) Å). Параметр «с» практически не изменяется. С повышением температуры термообработки до 1100 °С (выдержка 2 ч) параметр «а» составляет 10,125 (9) Å, с = 2,998 (5) Å, V = 307,4 (1) Å³, что, вероятно, связано с упорядочением голландитной структуры.

На основе анализа вышеприведенных данных, процесс образования $Va_{1,0}Fe_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$ из шихты СОГК можно выразить следующей схемой:



СЭМ-исследования продуктов термообработки шихты СОГК показали, что высушенная при комнатной температуре шихта состава $Va_{1,0}Fe^{3+}_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$ представляет собой волокна диаметром около 0,5...0,6 мкм (рис. 3), состоящие из сильно агломерированных микрокристаллитов неопределенного габитуса размером 10...15 нм. Повышение температуры термообработки до 700 °С увеличивает размер зерен до 40...50 нм (рис. 4).

Термообработка шихты при температуре 900 °С в течение 1 ч приводит к формированию конечных продуктов синтеза с резким ростом среднего размера зерен до 150 нм. С увеличением времени термообработки при температуре 900 °С средний размер зерен шихты увеличивается и составляет около 200 нм (3 ч выдержки), 250 нм (5 ч), 300...400 нм (7 ч).

На ИК-спектрах воздушно-сухой шихты наблюдаются полосы поглощения, отвечающие

колебаниям CO_3^{2-} -ионов и OH-групп. В интервале частот 1350...1700 cm^{-1} присутствует триплет полос 1385, 1515 и 1630 cm^{-1} , характерных для колебаний ионов CO_3^{2-} .

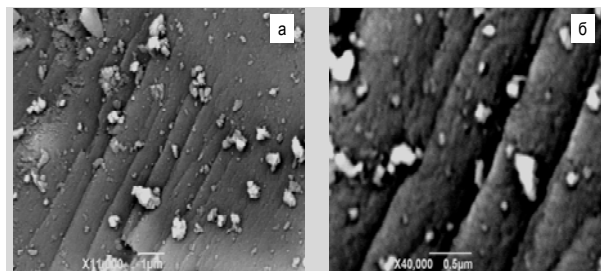


Рис. 3. СЭМ-изображение волокон воздушно-сухой шихты совместно осажденных гидроксикарбонатов с соотношением Ва : Fe : Ti = 1,0 : 2,0 : 6,0 (а – х 11000, б – х 40000)

В области валентных колебаний OH-групп (2800...3600 cm^{-1}) находится широкая интенсивная полоса с максимумом около 3350 cm^{-1} . Во время термообработки шихты постепенно уменьшается интенсивность валентных колебаний воды и CO_3^{2-} -ионов. Образцы, термообработанные при температуре 900 °С и выше, имеют существенное отличие ИК-спектров: отсутствие полос, характерных колебаниям CO_3^{2-} -ионов и OH-групп, а также наличие полосы 780 cm^{-1} .

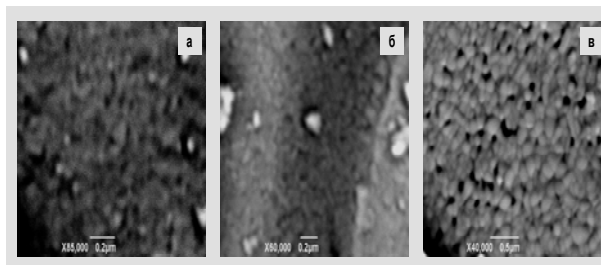


Рис. 4. СЭМ-изображение термообработанной в течение 1 ч (а – при температуре 500 °С; б – 700 °С, в – 900 °С) шихты совместно осажденных гидроксикарбонатов состава $Va_{1,0}Fe^{3+}_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$

Мессбауэровские спектры голландитов аппроксимированы одним дублетом, параметры которых представлены в таблице. Величина изомерного сдвига соответствует ионам трехвалентного железа в октаэдрическом кислородном окружении.

Параметры мессбауэровских спектров шихты гидроксикарбонатов с соотношением Ва : Fe : Ti = 1,0 : 2,0 : 6,0

№ обр.	Температура, °С, (время выдержки)	Is	Qs	W	LG	Xi_2
1	300 (1)	0,595(2)	0,896(3)	0,606(5)	0,77(2)	1,396
2	500 (1)	0,590(1)	0,951(2)	0,633(3)	0,74(2)	2,693
3	900 (1)	0,634(1)	0,522(1)	0,368(2)	0,985(3)	1,21
4	900 (3)	0,626(1)	0,516(1)	0,357(2)	0,985(3)	1,38
5	900 (5)	0,593(1)	0,482(1)	0,335(2)	0,983(3)	1,44
6	900 (7)	0,589(1)	0,478(1)	0,329(2)	0,989(3)	1,422

Из полученных данных следует, что с увеличением температуры прокаливания шихты СОГК от 300 до 900 °С уменьшается ширина линий поглощения и величина квадрупольного расщепления, что соответствует этапам формирования структуры голландита в процессе термообработки шихты гидроксикарбонатов.

Дифрактограммы керамических образцов оказались аналогичными таким для поликристаллических порошков, а однофазность керамики подтверждается данными СЭМ/ЭДС-анализа. Химический состав голландитной фазы практически не отличается от целевого ($Ba_{1,0}Fe_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$). Разница составляет 0,03...0,05 на формульную единицу.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволили впервые установить условия химического бездиффузионного синтеза и определить последовательность фазовых преобразований во время синтеза (Ba, Fe)-титанатных голландитов из систем совместно осажденных гидроксикарбонатов. Исходя из вышеприведенного наиболее пригодными методами получения титанатных голландитов являются низкотемпературные химические методы синтеза, которые позволяют получать высокоомогенные, мелкодисперсные образцы высокорекреационных прекурсоров при относительно низких (по сравнению с традиционной керамической технологией) температурах.

Для связывания Cs в (Ba, Fe)-титанатные голландиты использовали прекурсоры, в кристаллической структуре которых часть позиций атомов Ba была вакантна и которые могут быть заполнены атомами Cs с образованием Cs-содержащих голландитов. Полученные рентгенографические данные полностью подтвердили такую возможность и удостоверили образование при температуре 900 °С Cs-содержащих (Ba, Fe)-титанатных голландитов.

Замещение Ba на Cs в ряду $Ba_{2-x/2}Cs_xFe_2Ti_6O_{16}$ ($0,2 \leq x \leq 1,6$) сохраняет структурный тип основной фазы – голландита. На дифрактограммах образцов появляются несколько дополнительных к голландиту отражений, которые принадлежат фазам других структурных типов. С увеличением содержания Cs от 3 до 25 мас.% (по Cs_2O) объем элементарной ячейки голландитовой фазы увеличивается, в первую очередь, за счет увеличения параметра «а» элементарной ячейки (рис. 5). Параметр «с» элементарной ячейки незначительно уменьшается, что, наиболее вероятно, связано с упорядочением больших катионов (Cs, Ba) в канальных позициях голландитовой структуры. Характер изменения параметров ячейки указывает на возможность эффективного связывания Cs (Ba, Fe)-титанатным голландитом до ~ 25...26 мас.% по Cs_2O (см. рис. 5), что согласуется с данными для (Ba, Al)-титанатных голландитов (25...28 мас.% [6]).

Результаты рентгеноспектрального электронно-зондового анализа керамики на основе Cs-содержащих (Ba, Fe)-титанатных голландитов ряда

$Ba_{2-x/2}Cs_xFe_2Ti_6O_{16}$ ($0,2 \leq x \leq 1,6$) показали удовлетворительную сходимость заданного при синтезе и экспериментально определенного составов. Для полученных керамических образцов характерно равномерное распределение элементов по их поверхности и сколу (рис. 6). По данным СЭМ/ЭДС-исследования Cs-содержащие образцы (образцы с $x = 1,0; 1,6$) вместе с основной Cs-содержащей голландитовой фазой характеризуются наличием незначительных количеств (< 10 отн.%) аризонитовой и рутиловой фаз.

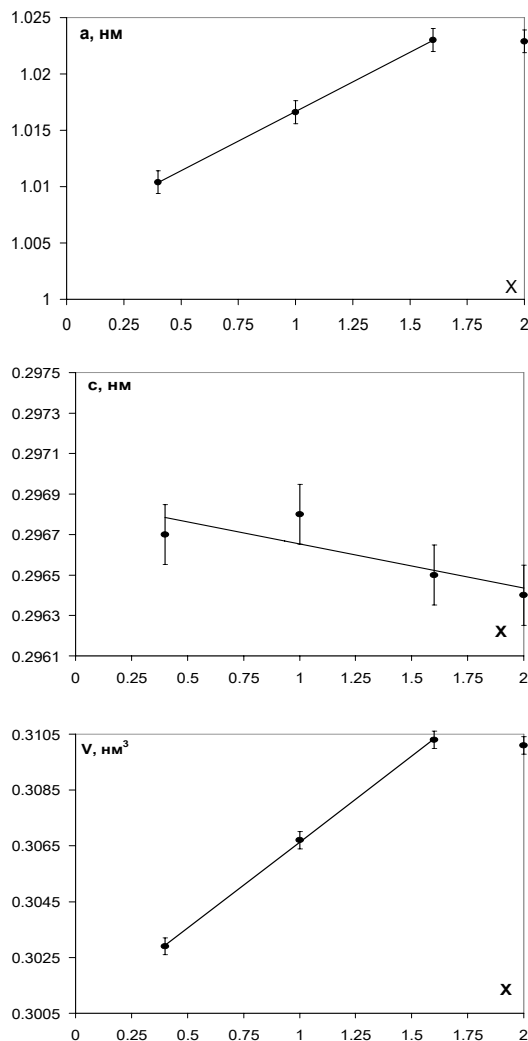


Рис. 5. Зависимость параметров элементарной ячейки (Ba, Fe)-голландитов ряда $Ba_{2-x/2}Cs_xFe_2Ti_6O_{16}$ от мольной доли цезия; \blacklozenge – $BaFe_2Ti_6O_{16}$

Аризонитовые фазы практически не содержат Cs и Ba (< 1 мас.%) и близки по составу железистому титанату ($2Fe_2O_3 \times 3TiO_2$). Рутиловые фазы содержат 98...99 % TiO_2 с примесью Fe (1,1...1,20 % Fe_2O_3), что характерно для природного рутила. Таким образом, Cs в Cs-содержащих голландитовых образцах содержится в голландитовой фазе. В аризонитовых и рутиловых фазах его содержание не превышает ошибки определения.

Для определения химической стойкости Cs-содержащего титанатного голландита состава $Ba_{0,9}Cs_{0,2}Fe_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$ неполированную керамическую

таблетку этого состава помещали в автоклав из титанового сплава с фторопластовыми вкладышами для выщелачивания и заливали контактным

раствором – дистиллированной водой с выдержкой при температуре 150 °С 1, 3, 7, 10, 14 сут (тест ММС-2).

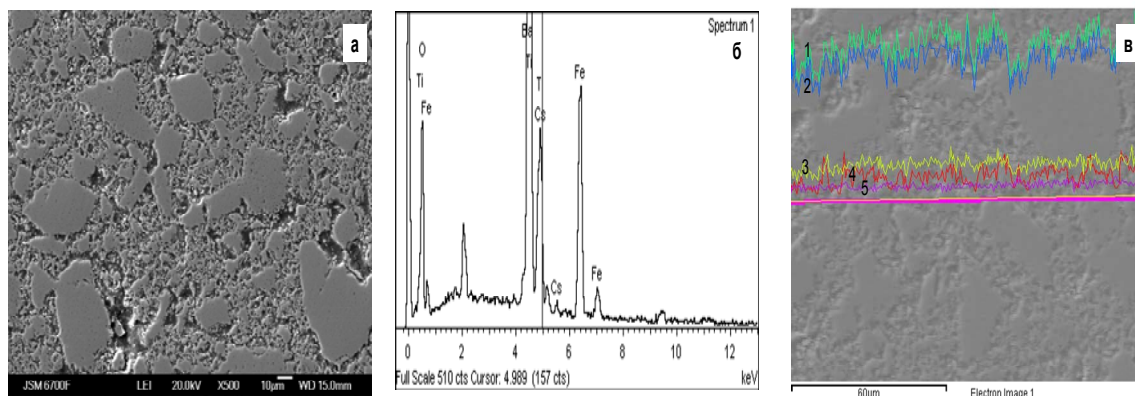


Рис. 6. СЭМ-изображение (а), ЭДС-спектр Cs-содержащей (Ba, Fe)-титанатной керамики состава $Ba_{0,9}Cs_{0,2}Fe_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$ (б) и распределение элементов по образцу (в): 1 – титан; 2 – барий; 3 – железо; 4 – кислород; 5 – цезий

Температура поддерживалась с точностью $\pm 3^\circ$. Давление отвечало давлению насыщенного пара (~20 МПа) и задавалось по коэффициенту заполнения автоклава водой.

Через определенный интервал времени автоклавы закачивали в холодной воде, образцы вынимали и заливали свежим контактным раствором. Образец не должен высыхать во время смены раствора. Из каждого контактного раствора проводили анализ концентрации элементов атомно-адсорбционным методом (чувствительность к стабильному Cs составляет 0,8 мг/л, к Ti – 2 мг/л), а скорость выщелачивания определяли по формуле, приведенной в [9]. Поверхность образцов определяли без поправки на керамическую пористость. Отношение поверхности образца к объему выщелачивателя поддерживали в пределах $0,01 \text{ мм}^{-1}$.

Внешний вид образцов после опытов практически не изменился. Изменения цвета, разрушение поверхности, каверны и трещины отсутствуют.

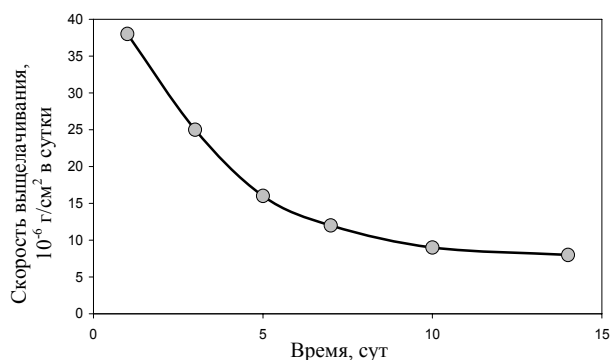


Рис. 7. Скорость выщелачивания Cs в деионизированной воде при температуре 150 °С из керамики состава $Ba_{0,9}Cs_{0,2}Fe_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$

Для Cs наблюдается уменьшение скорости выщелачивания со временем (рис. 7). Практически после 10 сут активный процесс выщелачивания цезия из матрицы замедляется, а скорость выщелачивания составляет $\sim 10^{-5} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут)}$. Эти

значения близки к аналогичным значениям скорости выщелачивания Cs из (Ba, Al)-титанатных голландитов [10] и голландитной керамики supgoc [11] и на два порядка меньше по сравнению со скоростью выщелачивания цезия из фосфатного или боросиликатного стекла, которая составляет около 10^{-3} г/см^2 в сутки [12].

ВЫВОДЫ

1. Методами термогравиметрии, рентгенографии, ИК-спектроскопии, рентгеноспектрального электронно-зондового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлены основные закономерности синтеза (Ba, Fe)-титанатных голландитов из наноразмерных аморфных систем совместно осажденных гидроксикарбонатов. Показано, что образование этих соединений происходит по одностадийному механизму путем «взрывной» кристаллизации при значительно меньших температурах (на 200...300 °С) и времени термообработки (на порядок), чем из шихты исходных оксидов. При этом во время синтеза Cs-содержащих образцов исключаются или существенно снижаются потери Cs.

2. Установлена возможность эффективного связывания Cs в составе (Ba, Fe)-титанатных голландитов с образованием ограниченного ряда твердых растворов. Граничное значение концентрации Cs достигает $\sim 25...26 \text{ мас.}\%$ по оксиду.

3. Определена нормализованная скорость выщелачивания Cs из Cs-содержащей керамики состава $Ba_{0,9}Cs_{0,2}Fe_{2,0}Ti_{6,0}O_{16}$, которая на два порядка меньше по сравнению со скоростью выщелачивания щелочных элементов из промышленного боросиликатного стекла.

Авторы выражают благодарность А.А. Вишневному (ИГМР им. Н.П. Семеново НАН Украины) за помощь при исследовании образцов методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального электронно-зондового анализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ю.В. Глаголенко, Е.Г. Дзекун, Г.М. Медвед. Переработка отработавшего ядерного топлива АЭС и жидких радиоактивных отходов на ПО «Маяк» // *Атомная энергия*. 1997, т. 83, в. 6, с. 446–454.
2. D.M. Strachan, W.W. Schulz. Characterization of pollucite as a material for long-term storage of cesium-137 // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1979, v. 58, N 9, p. 865–871.
3. А.Р. Котельников, Г.М. Ахмеджанова, В.А. Суворова. Минералы и их твердые растворы — матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов // *Геохимия*. 1999, №2, с. 192–199.
4. R.W. Cheary. A structural analysis of potassium, rubidium and caesium substitution in barium hollandite // *Acta Cryst.* 1987, v. B43, p. 28–34.
5. A. Abdelouas, S. Utsunomiya, T. Suzuki, B. Grambow, T. Advocat, F. Bart, R. Ewing. Effects of ionizing radiation on the hollandite structure-type: $Ba_{0.85}Cs_{0.26}Al_{1.35}Fe_{0.77}Ti_{5.90}O_{16}$ // *American Mineralogist*. 2008. v. 93, N 1, p. 241–247.
6. A.E. Ringwood. Disposal of high level nuclear wastes: a geological perspective // *Mineralogical magazine*. 1985, v. 49, p. 159–176.
7. Б.Г. Шабалин, Е.В. Польшин. Синтез голландитов и изоморфизм в них // *Минерал. журнал*. 2001, т. 23, №1, с. 63–68.
8. *Powder diffraction file 2003*. PDF-2, Database. Sef.1-89.
9. Chemical durability and related properties of solidified high-level waste forms // *Technical reports*. Vienna: IAEA, 1985, S N 257, 168 p.
10. M.L. Carter, E.R. Vance, H. Li. Hollandite-rich ceramic melts for the immobilisation of Cs // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2003, v. 807, p. 249–254.
11. S.E. Kesson. The immobilization of Cesium in Synroc Hollandite // *Radioact. Waste Manag. Nucl. Fuel Cycle*. 1983, v. 2, p. 53–71.
12. И.А. Соболев, М.И. Ожован, Т.Д. Щербатова, О.Г. Батюхнова. *Стекла для радиоактивных отходов*. М.: «Энергоатомиздат», 1999, 240 с.

Статья поступила в редакцию 30.01.2012 г.

ЗАЛІЗОТИТАНАТНІ ГОЛЛАНДИТИ – МАТРИЦІ ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ Cs-ВМІСНИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ

Б.Г. Шабалин, Ю.О. Тітов, С.Ю. Саєнко

Методами термогравіметрії, рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, рентгеноспектрального електронно-зондового аналізу та скануючої електронної мікроскопії встановлено основні закономірності синтезу (Ba, Fe)-титанатних голландитів із нанорозмірних аморфних систем спільно осаджених гідроксикарбонатів. Показано, що їх утворення відбувається за одностадійним механізмом шляхом «вибухової» кристалізації. Визначено оптимальні параметри синтезу високодисперсних порошків з використанням спільно осаджених гідроксикарбонатів і щільноспеченої кераміки, що значно менше за температури і час термообробки з використанням шихти вихідних оксидів. При цьому за час синтезу Cs-вмісних зразків виключаються або суттєво знижуються втрати Cs. Встановлено можливість ефективного зв'язування Cs у складі (Ba, Fe)-вмісних титанатних голландитів. Визначено нормалізовану швидкість вилугування Cs з Cs-вмісної кераміки складу $Ba_{0.9}Cs_{0.2}Fe_{2.0}Ti_{6.0}O_{16}$.

FERROTITANATE HOLLANDITE WASTE FORMS FOR Cs-CONTAINING RADIOACTIVE WASTE: SYNTHESIS AND PROPERTIES

B.G. Shabalin, Yu.O. Titov, S.Yu. Sayenko

The fundamental regularities of (Ba, Fe)-titanate hollandites synthesis from nanodimensional amorphous systems of coprecipitated hydroxycarbonates are established by the methods of thermogravimetry, X-raying, IR-spectroscopy, roentgenospectral electron-sounding analysis and scanning electron microscopy. Its formation is demonstrated to proceed through one-step mechanism by „explosive” crystallization. The synthesis optimum parameters of high-dispersed powders by application of coprecipitated hydroxycarbonates and hard-sintered ceramic are defined to be much lower in temperature and time of thermal treatment with application of initial oxides mixture. The feasibility of Cs effective bonding in composition of (Ba,Fe)-containing titanate hollandites is ascertained. The normalized speed of Cs leaching from Cs-containing ceramic of $Ba_{0.9}Cs_{0.2}Fe_{2.0}Ti_{6.0}O_{16}$ composition is determined.