

# Szkła dla immobilizacji odpadów radioaktywnych

DR HAB. INŻ. PAWEŁ STOCH<sup>1</sup>, DR INŻ. MAŁGORZATA CIECIŃSKA<sup>1</sup>,  
DR INŻ. AGATA STOCH<sup>2</sup>

1. AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI
2. INSTYTUT TECHNOLOGII ELEKTRONWEJ ODDZIAŁ W KRAKOWIE

## 1. ODPADY RADIOAKTYWNE

Różnego rodzaju odpady towarzyszą działalności człowieka już od wczesnej prehistorii po dzień dzisiejszy i zapewne będą towarzyszyć w bliższej i dalszej przyszłości. Przez wiele lat odpady wyrzucane były bezpośrednio do otaczającego środowiska, prowadząc do jego skażenia substancjami toksycznymi. Ostatnimi czasy ludzkość zrozumiała, że kluczowe staje się odpowiednie nimi zarządzanie, przetwarzanie i późniejsze składowanie, tak aby nie dopuścić do przenikania substancji toksycznych do środowiska naturalnego oraz minimalizować ich ilość. Specyficzną grupę odpadów, która może być szczególnie niebezpieczna dla organizmów żywych, stanowią odpady radioaktywne.

Ogólnie na świecie przyjęło się definiować odpady radioaktywne jako materiały zawierające lub skażone pierwiastkami promieniotwórczymi o aktywności przewyższającej określony poziom, które nie posiadają specjalnego przeznaczenia [1]. W Polsce definicję odpadów radioaktywnych podaje *Prawo atomowe* [2]. Zgodnie z nim, jako odpady promieniotwórcze należy rozumieć materiały stałe, ciekłe lub gazowe, zawierające substancje promieniotwórcze lub skażone tymi substancjami, których wykorzystanie nie jest przewidywane ani rozważane [2]. Odpady promieniotwórcze dzieli się ze względu na stan skupienia na stałe, ciekłe i gazowe. Następnie kwalifikuje się je ze względu na stężenie zawartych w nich radioizotopów na: niskoaktywne, średnioaktywne i wysokoaktywne. Mogą być one dalej podzielone ze względu na okres połowicznego rozpadu na długo- i krótkożyciowe. Dodatkową kategorię tworzą wycofane z użytkowania zamknięte źródła promieniotwórcze oraz wypalone paliwo jądrowe [1, 2].

Odpady promieniotwórcze zaczęto generować wraz z intensywnym rozwojem energetyki jądrowej oraz zastosowaniem radioizotopów w medycynie i przemyśle już od pierwszej połowy XX wieku. Już od samego początku zdano sobie sprawę z potencjalnego zagrożenia, jakie mogą one nieść dla środowiska naturalnego. Spowodowało to wdrożenie procedur gospodarki tego typu odpadami, polegającymi w pierwszej kolejności na ich minimalizacji, trwałej immobilizacji i składowaniu na kontrolowanych i monitorowanych składowiskach [1].

Można wyróżnić trzy główne źródła odpadów [1, 3]:

- odpady pochodzące z cyklu paliwowego – są to odpady powstałe w trakcie produkcji energii elektrycznej oraz programów wojskowych. Obejmują one działania związane z pozyskiwaniem rud uranowych, produkcją paliwa jądrowego, wytwarzaniem energii elektrycznej, przerobem wypalonego paliwa, itd.,
- odpady związane z używaniem radioizotopów w przemyśle,

dr hab. inż. Paweł Stoch



Adiunkt na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Katedrze Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych. Obecnie zajmuje się badaniami nad szklami i szkło-ceramiką dla immobilizacji odpadów radioaktywnych i niebezpiecznych. Prowadzi również badania nad ceramicznymi materiałami multiferroicznymi oraz związkami typu ziemia rzadka-metal przejściowy. Jego zainteresowania obejmują również zastosowanie metod symulacji komputerowych do określania właściwości materiałów.  
e-mail: pstoch@agh.edu.pl

## STRESZCZENIE

Witryfikacja odpadów radioaktywnych jest jedną z najskuteczniejszych metod ich immobilizacji. Polega ona na wprowadzeniu składników odpadu w strukturę odpornych chemicznie szkieł. Jest to jedna z nielicznych metod, która pozwala związać pierwiastki radioaktywne i zapobiec ich rozprzestrzenianiu się w bardzo długim okresie. Do tego celu stosuje się szkła borokrzemianowe lub fosforanowe. W pracy przedstawiono podział, źródła pochodzenia oraz podstawy gospodarki odpadami radioaktywnymi, jak również metody ich immobilizacji. Przeprowadzono przegląd stosowanych obecnie szkieł do ich witryfikacji oraz zasady stosowane przy projektowaniu ich składu.

## SUMMARY

### Glasses for nuclear waste immobilization

Radioactive waste vitrification is a one of the most effective method of its immobilization. It is based on the incorporation of the waste constituents into the structure of chemically durable glasses. It is one of the few methods which can bind radioactive elements and prevent their spread over a very long period of time. For this purpose a borosilicate or phosphate glasses are used. The paper presents the division, the sources of origin and the basis for radioactive waste management, as well as methods of its immobilization. A review of currently used glasses to the vitrification and the rules applied in the design of their composition is presented.

## SŁOWA KLUCZOWE

odpady promieniotwórcze, immobilizacja, witryfikacja, szkła borokrzemianowe, szkła fosforanowe

## KEYWORDS

nuclear waste, immobilization, vitrification, borosilicate glass, phosphate glass

- medycynie oraz instytucjach badawczych,
- odpady będące wynikiem wypadków i zdarzeń jądrowych.

Objętość odpadów radioaktywnych produkowana przez ogólnie rozumiany przemysł jądrowy jest bardzo mała w porównaniu do ogólnej liczby odpadów generowanych przez inne gałęzie przemysłu. Każdego roku na całym świecie energetyka jądrowa wytwarza około 200 000 m<sup>3</sup> odpadów nisko- i średnioaktywnych oraz ok. 10 000 m<sup>3</sup> wysokoaktywnych. Do 2011 roku na świecie zgromadzonych było ok. 3 mln m<sup>3</sup> odpadów wysokoaktywnych, ok. 19 mln m<sup>3</sup> odpadów średnioaktywnych i ok. 121 mln m<sup>3</sup> odpadów niskoaktywnych. W przypadku odpadów wysokoaktywnych aż 93% stanowią odpady pochodzenia wojskowego, a zaledwie 4% stanowią odpady pochodzące z wytwarzania energii elektrycznej [1].

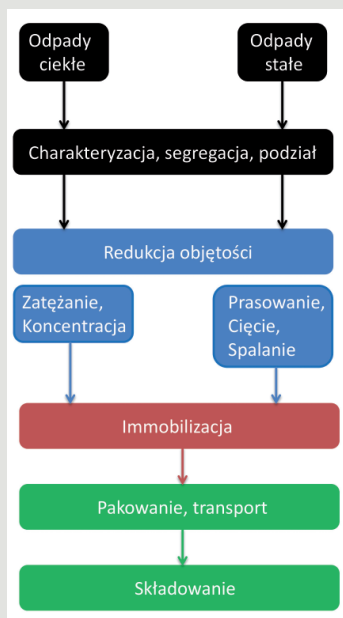
Polska nie posiada obecnie energetyki jądrowej dlatego też ilości powstających odpadów promieniotwórczych są bardzo małe. W 2015 roku zostało wygenerowanych ogółem 99,41 m<sup>3</sup> odpadów stałych i 49,55 m<sup>3</sup> odpadów ciekłych. Odpady średnioaktywne występowały jedynie w formie stałej i stanowiły zaledwie 0,06 m<sup>3</sup>. Pozostałą część stanowiły odpady niskoaktywne, na które składają się: środki ochrony osobistej (rękawice, odzież ochronna, obuwie), materiały i sprzęt laboratoryjny (szkło, lignina, wata, folia), materiały sorpcyjne i filtracyjne itp. [3, 4, 5].

## 2. GOSPODARKA ODPADAMI RADIOAKTYWNYMI.

Podstawy gospodarki odpadami radioaktywnymi wdrożono niemal od samego początku ich istnienia. Schemat postępowania z nimi przedstawia rys. 1.

Do głównych punktów gospodarki odpadami promieniotwórczymi można zaliczyć:

- minimalizację ilości powstałych odpadów,
- segregację i podział do odpowiednich kategorii,
- zmniejszenie objętości,
- immobilizację,
- składowanie.



Rys. 1. Schemat postępowania z odpadami radioaktywnymi.

Przetwarzaniem odpadów radioaktywnych zajmują się wyspecjalizowane zakłady. W Polsce jest to Zakład Unieszkodliwiania Odpadów Promieniotwórczych w Otwocku, który po zabezpieczeniu kieruje odpady na Krajowe Składowisko Odpadów Promieniotwórczych w miejscowości Różan nad Narwią. Odpady w pierwszej kolejności są klasyfikowane do odpowiedniej kategorii, a następnie poddawane procesowi redukcji objętości, który jest uzależniony od rodzaju odpadu. Największą objętościowo grupę odpadów radioaktywnych na świecie stanowią odpady niskoaktywne, które – jeżeli istnieje taka możliwość – coraz częściej są spalane. Proces ten prowadzi się w specjalnie przygotowanych spalarniach w temperaturze około 1000°C, a powstały popiół następnie immobilizuje się. W wyniku spalania uzyskuje się ok. stukrotną redukcję objętości odpadu.

Spalanie odpadów radioaktywnych jest metodą stosunkowo kosztowną, dlatego w przypadku krajów, które posiadają relatywnie niewielkie ich ilości, odpady takie najczęściej poddaje się procesowi prasowania, co redukuje ich objętość od 3 do 10 razy. Odpady ciekłe są zatężane różnymi metodami. Wymienić tu można: sorpcję na mieszaninie syntetycznych sorbentów nieorganicznych, stosując metody wyparnej lub odwróconej osmozy. W efekcie uzyskuje się efektywność procesu oczyszczania na poziomie 80–99,9%, w zależności od zastosowanej metody. Pozostałe szlamy, sorbenty itp. poddaje się następnie procesowi zestalania [1, 6].

Kolejnym etapem procesu przetwarzania odpadów jest ich immobilizacja. Polega ona na trwałym związaniu składników odpadu w celu uniemożliwienia ich przedostania się do środowiska naturalnego. W efekcie procesu immobilizacji powinien powstać stabilny produkt w postaci ciała stałego – dla bezpiecznego jego magazynowania, transportowania, a później finalnego składowania. Zjawisko immobilizacji może być wynikiem wiązania chemicznego substancji szkodliwych i/lub ich „kapsułowania”. Wiązanie chemiczne osiąga się przez wbudowywanie się pierwiastków radioaktywnych w strukturę matrycy, natomiast „kapsułowanie” przez tworzenie warstwy ochronnej wokół składników odpadu. Wybór metody oraz matrycy dla immobilizacji odpadów uzależniony jest od właściwości fizycznych i chemicznych odpadu [1, 3, 6].

Głównymi kryteriami jakim powinien cechować się materiał dla immobilizacji są:

- udział odpadu w finalnym produkcie powinien być jak największy, w celu minimalizacji objętości (typowo 25–45% mas.),
- łatwość procesu – niski stopień komplikacji procesu, jak najniższa temperatura, dobrze znane i opanowane metody przetwarzania,
- odporność chemiczna – możliwie wysoka odporność zabezpieczonego odpadu na działanie czynników zewnętrznych,
- odporność na działanie promieniowania,
- elastyczność struktury matrycy do przyjmowania odpadów o różnym składzie chemicznym.

Najpowszechniej stosowanymi metodami immobilizacji odpadów są obecnie [1]:

- *Asfaltowanie*, gdzie w metodzie tej odpad najczęściej w formie szlamu miesza się z asfaltem w temperaturze 120–250°C, w zależności od składu stosowanego asfaltu. Efekt immobilizacji otrzymywany jest drogą kapsułowania przez oblanie składników odpadu ciekłą warstwą asfaltu. W trakcie procesu asfaltowania ok. 99% wody zawartej w szlamach ulega odparowaniu przy zawartości odpadu sięgającej do 50% mas. Największymi zaletami metody są niskie koszty i dostępność materiału matrycy, odporność na działanie czynników zewnętrznych, w tym wody. Największą jej wadą jest potencjalna palność asfaltu i niska stabilność termiczna. Metoda ta obecnie jest wycofywana z użycia.

- *Cementowanie* odpadów radioaktywnych jest jedną z najstarszych metod ich immobilizacji. W przypadku tej metody wykorzystuje się efekt kapsułowania odpadu przez zmieszanie go z odpowiednio przygotowanym zaczynem, bazującym głównie na cemencie portlandzkim. Metodę tą stosuje się dla odpadów nisko- i średnioaktywnych, zarówno w formie stałej, jak i ciekłej. Technologia cementowania odpadów posiada szereg istotnych zalet, do których można zaliczyć: niski stopień skomplikowania procesu, przetwarzanie odpadu w temperaturach pokojowych, otrzymany produkt charakteryzuje się dobrą odpornością termiczną, chemiczną oraz stabilnością fizyczną, dobrymi właściwościami mechanicznymi, niskimi kosztami, stosunkowo dobrą odpornością na działanie wody.

- *Witryfikacja* odpadów radioaktywnych polega na stopieniu odpadu radioaktywnego wraz z zestawem szklarskim lub frytą szkła.

Powstały stop wlewa się do beczek stalowych, w których ulega zeszkleniu. W tym przypadku proces immobilizacji odpadu podlega rozpuszczeniu odpadu w szkło i wbudowaniu się jego składników w strukturę szkła. Pozostałości odpadu, które nie ulegną procesowi rozpuszczenia zostają natomiast oblane przez szkło i tym samym zabezpieczone drogą kapsułowania. Metoda ta jest znacznie bardziej skomplikowana od wcześniej wymienionych, niemniej jednak uzyskany produkt cechuje się wyższym stopniem immobilizacji odpadu. Uprzednio stosowana była głównie dla najbardziej niebezpiecznych odpadów wysokoaktywnych. Obecnie coraz więcej odpadów średnio- i niskoaktywnych jest również zabezpieczanych tą drogą.

- *Synroc (Synthetic Rock)* jest to wiązanie odpadów w strukturze ceramicznych kompozytów wielofazowych. Składniki kompozytu są tak dobrane, aby łatwo przyjmowały do swej struktury krystalicznej składniki odpadu. Odpad jest mieszany z odpowiednimi dodatkami, prasowany, a następnie spiekany. W efekcie otrzymuje się wielofazowy materiał polikrystaliczny, w którym składniki (pierwiastki promieniotwórcze) wbudowują się w strukturę odpowiednio dobranych faz krystalicznych. Skład fazowy jest uzależniony od składu odpadu. Najczęściej stosowanymi fazami są hollandyt ( $BaAl_2Ti_6O_{16}$ ), cyrkonolit ( $CaZrTi_2O_7$ ), perowskit ( $CaTiO_3$ ), nefelin ( $(Na,K)AlSi_3O_8$ ) oraz pirochlory ( $(Ca,Gd)_2Ti_2O_7$ ). W efekcie uzyskuje się stopień związania składników odpadu lepszy niż w przypadku procesu wityfikacji. Ze względu na dość skomplikowany proces technologiczny metoda ta obecnie jest stosowana w dość ograniczonym zakresie – jedynie dla odpadów wysokoaktywnych.

- *GCM (Glass Composite Materials)* jest to swego rodzaju połączenie metody Synroc i wityfikacji. Otrzymane w procesie wityfikacji szkło poddaje się procesowi kierowanej krystalizacji, który ma na celu otrzymanie materiału szklano-ceramicznego. W bardziej odpornych, na działanie czynników zewnętrznych, fazach krystalicznych są wiązane najbardziej niebezpieczne pierwiastki długoożyciowe, natomiast krótkoożyciowe są wiązane przez szklistą matrycę. Metoda ta na dzień dzisiejszy nie jest jeszcze stosowana na skalę przemysłową.

Po procesie immobilizacji, odpad umieszczony najczęściej w stalowych pojemnikach, transportowany jest na składowisko, gdzie jest przechowywany w odpowiednich warunkach. Należy tu jednak zwrócić uwagę, że niezależnie od rodzaju odpadu jego aktywność z czasem maleje i po odpowiednio długim okresie składowania spada do wartości poziomu tła.

### 3. WITRYFIKACJA ODPADÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH

Proces wityfikacji odpadów składa się zazwyczaj z kilku etapów. Schemat tego procesu przedstawia rys. 2.

W pierwszej kolejności, w przypadku odpadów w formie ciekłej, przeprowadza się odparowanie wody oraz przygotowanie odpowiedniego zestawu szklarskiego. Zestaw wraz z odpadem jest mieszany, a następnie topi się go. Powstały stop przelewa się do beczek stalowych, schładza w kontrolowany sposób w celu uniknięcia naprężeń mechanicznych i transportuje na składowisko. Proces taki nazywany jest procesem jednoetapowym. Stosuje się również proces dwuetapowy, który polega na tym, że przed topieniem odpad wraz z dodatkami, w celu niewielkiej modyfikacji lub ujednorodnienia jego składu, poddaje się najpierw kalcynacji, a następnie topi wraz z wcześniej przygotowaną frytą szkła matrycowego.

Topienie odpadów radioaktywnych musi być prowadzone w jak najniższej temperaturze poniżej  $1200^{\circ}C$  w celu ograniczenia parowania składników lotnych, zwłaszcza cezu i rubidu. Wymaga się również, aby lepkość stopu w temperaturze topienia była poniżej 10 Pas, aby zapewnić kontrolowany proces wlewania szkła do beczek. Szklą o niższej lepkości są preferowane również ze względu na łatwiejszy proces ujednorodnienia masy szklanej, co wpływa na skrócenie



Rys. 2. Schemat procesu wityfikacji odpadów.

czasu procesu topienia szkła. Z drugiej jednak strony, mniejsza lepkość pociąga za sobą zwiększenie parowania składników lotnych. W trakcie procesu topienia powstają niewielkie ilości odpadów wtórnych będące wynikiem parowania składników w trakcie topienia.

Od szkieł stosowanych do wityfikacji odpadów wymaga się, aby [1]:

- posiadały niską temperaturę topnienia ( $< 1200^{\circ}C$ ),
- odpowiednio niską lepkość (ok. 10 Pa·s w temperaturze prowadzenia procesu),
- niską zdolność do krystalizacji w celu uniknięcia powstawania niekontrolowanych wtrąceń krystalicznych w finalnym produkcie, powstających w trakcie schładzania stopu,
- wysokiej odporności na działanie wody finalnego produktu wyrażonej przez tzw. znormalizowany współczynnik wymywania zdefiniowany w normie ASTM C1282-05,
- odpowiednich właściwości mechanicznych,
- wysokiej odporności na działanie promieniowania,
- elastycznej struktury umożliwiającej przyjęcie maksymalnie dużej ilości odpadu.

W procesie wityfikacji odpadów radioaktywnych stosuje się obecnie szkła borokrzemianowe oraz fosforanowe. Ich skład jest optymalizowany ze względu na specyfikę procesu oraz skład chemiczny i fazowy wityfikowanych odpadów. Poszczególne kraje posiadają zwykle kilka rodzajów opracowanych szkieł w zależności od źródła pochodzenia odpadów i ich składu chemicznego [1, 6].

#### 3.1. Szklą borokrzemianowe

Szklą stosowane w procesie wityfikacji odpadów są kompromisem pomiędzy wysoką odpornością na działanie wody, temperaturą prowadzenia procesu, kosztami itp. Z punktu widzenia odporności najlepszym wydaje się czyste szkło kwarcowe, które wymaga jednak zbyt wysokich temperatur. W celu obniżenia temperatury procesu przy zachowaniu możliwie wysokiej odporności na działanie wody  $SiO_2$  częściowo zastępuje się przez  $B_2O_3$ . W efekcie szklą borokrzemianowe stały się pierwszymi szklami, jakie stosowano w procesie wityfikacji odpadów radioaktywnych już od lat 60-tych XX wieku.

Przykładowe uproszczone składy szkieł borokrzemianowych używanych do wityfikacji odpadów przedstawia Tabela 1.

Stosowane szklą borokrzemianowe są szklami wieloskładnikowymi. Głównym ich składnikiem jest  $SiO_2$  przy stosunkowo wysokiej zawartości  $B_2O_3$  i  $Na_2O$ . Głównymi tlenkami szkłotwórczymi są  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  i  $Al_2O_3$ , które charakteryzują się tworzeniem silnego wiązania kowalencyjnego z tlenem, formując tetraedry  $SiO_4$ ,  $BO_4$  i  $AlO_4$  tworzące więźbę. Pozostałe składniki, wraz z wprowadzanym odpadem, spełniają rolę modyfikatorów struktury szkła. Struktura szkieł

Tab. 1. Składy szkieł borokrzemianowych stosowanych w wityfikacji odpadów radioaktywnych (% mas.) [1, 6].

Tlenek	MW (UK)	R7T7 (Francja)	SRL 131 (USA)	GGWAK (Niemcy)	K26 (Rosja)	Tokai (Japonia)
SiO <sub>2</sub>	62	55	58	60	48	61
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	19	15	18	8	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6	7	3	3	5
Na <sub>2</sub> O	11	12	18	7	24	11
Li <sub>2</sub> O	5	2		4		
MgO			2	5		
CaO		5		2	14	3
Inne					3	

borokrzemianowych cechuje się dużą elastycznością, zapewniając tym samym możliwość przyjęcia różnego rodzaju składników odpadu.

Głównym składnikiem budującym więźbę szkieł borokrzemianowych jest SiO<sub>2</sub>, tworzący połączone wierzchołkami tetraedry SiO<sub>4</sub>. W tetraedrach tych krzem jest częściowo zastępowany przez obecny w szkle bor i glin. Częściowe zastąpienie Si/B prowadzi do redukcji współczynnika rozszerzalności termicznej oraz wzrostu odporności chemicznej. W temperaturach poniżej 500–600°C bor stabilizuje strukturę szkła, tworząc tetraedry BO<sub>4</sub>. W wyższych temperaturach bor ma tendencję do przyjmowania niższej liczby koordynacyjnej, zmieniając swoją rolę ze szkłotwórczej do modyfikującej. Prowadzi to do obniżenia lepkości szkła w wysokich temperaturach i zwiększenia jej w niskich. W efekcie uzyskuje się szkło o stosunkowo ostrej zależności lepkości od temperatury, co jest pożądane z punktu widzenia procesu wityfikacji. Występujące w szkle alkalia prowadzą do przechodzenia boru z koordynacji 3 do 4, dostarczając dodatkowy atom tlenu potrzebny do utworzenia tetraedru. Jednowartościowy metal alkaliczny (R) pełni rolę kompensatora ładunku elektrycznego tetraedru BO<sub>4</sub>, trwale się z nim wiążąc. Efekt ten występuje do pewnej krytycznej wartości koncentracji tlenków R<sub>2</sub>O, powyżej której obserwuje się proces odwrotny zwany „anomalią boranową”. Bor w koordynacji 3 jest stosunkowo łatwo wymywany ze szkła, znacząco obniżając jego odporność chemiczną. Koordynacja ta jest preferowana, gdy zawartość metali alkalicznych w szkle jest niska. Formowanie się stabilnych tetraedrów BO<sub>4</sub> zachodzi, gdy koncentracja R<sub>2</sub>O przekroczy stosunek R<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 1/3, wówczas jony R<sup>+</sup> stają się kompensatorami ładunku tetraedrów BO<sub>4</sub>, tworząc związane kompleksy R[BO<sub>4</sub>] [1, 7].

Kolejnym ważnym składnikiem budującym więźbę szkieł dla wityfikacji odpadów jest Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Glin poprawia właściwości mechaniczne, odporność chemiczną oraz obniża zdolność do odmieszania składników stopu. W przypadku jego niskich koncentracji występuje jako składnik więźbotwórczy, tworząc tetraedry AlO<sub>4</sub>, w pobliżu których lokują się metale alkaliczne w celu kompensacji ładunku elektrycznego tetraedrów AlO<sub>4</sub>. Powoduje to ich związanie w strukturze szkła; stają się dużo bardziej odporne na proces wymywania przez wodę. Wzrost zawartości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ma efekt zbliżony do obniżenia zawartości alkaliów w szkle, powodując z jednej strony wzrost odporności chemicznej, a z drugiej wzrost temperatury procesu wityfikacji. Z praktycznego punktu widzenia stosuje się częściowe podstawienie SiO<sub>2</sub> przez Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na poziomie 3–10% [1, 6].

Modyfikatory struktury szkła, jak np. tlenki alkaliów, z jednej strony powodują znaczne obniżenie odporności chemicznej szkieł, a z drugiej obniżają temperaturę prowadzenia procesu oraz stabilizują więźbotwórczą rolę boru i glinu. W celu zwiększenia odporności chemicznej szkła wykorzystuje się tzw. efekt mieszania alkaliów, gdzie sód jest częściowo zastępowany przez lit lub cez. Prowadzi to do obniżenia współczynników ich dyfuzji, a tym samym do obniżenia stopnia ich wymywania przez wodę [1, 6, 7].

Biorąc powyższe pod uwagę, można sformułować pewne ogólne zależności, jakie powinny być spełnione przy projektowaniu składu szkła dla wityfikacji odpadów radioaktywnych [1]:

- Stosunek krzemu do glinu i boru powinien wynosić około lub być nieco powyżej 1,5. Jest to optymalna wartość pozwalająca uzyskać niską wymywalność pierwiastków szkodliwych przy odpowiednio niskiej temperaturze prowadzenia procesu. Większa wartość zapewnia mniejszą wymywalność kosztem wzrostu temperatury.
- Optymalny stosunek zawartości tlenu do kationów więźbotwórczych powinien mieścić się w przedziale 2,2–2,4.
- Stosunek kationów więźbotwórczych do modyfikatorów powinien wynosić ok. 2.

W efekcie otrzymuje się szkła borokrzemianowe o niskiej temperaturze topnienia przy zachowaniu wysokiej odporności na działanie wody. Szklą te cechują się również bardzo niską zdolnością do krystalizacji, co jest szczególnie istotne w przypadku, gdy zwityfikowany odpad wlewany jest do dużych pojemników, w których stygnie stosunkowo wolno [8, 9, 10].

Stosując powyższe zasady, projektuje się obecnie szkła, których skład musi uwzględniać skład chemiczny poddawanego zeszkleniu odpadu. W efekcie kraje stosujące wityfikację odpadów radioaktywnych mają opracowany cały szereg różnego rodzaju szkieł zoptymalizowanych pod kątem źródeł pochodzenia odpadu.

Szklą borokrzemianowe pomimo swoich licznych zalet posiadają jednak pewne ograniczenia związane z limitami rozpuszczalności w nich wybranych pierwiastków. W przypadku odpadów największym problemem na dzień dzisiejszy jest S, Cl i Mo. Siarka najczęściej występuje w formie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a jej rozpuszczalność w szkle jest ograniczona do ok. 2% mas. W trakcie wityfikacji odpadów bogatych w S i Mo formują one, na powierzchni stopionego szkła, łatwo rozpuszczalną tzw. „żółtą fazę” złożoną z siarczanów i molibdenków alkali. Odpady bogate w sole typu siarczanów i chlorków nazywane są odpadami „problematycznymi” do wityfikacji, których przewidywane jest zastosowanie szkieł fosforanowych [1, 11].

### 3.2. Szklą fosforanowe

Zastosowanie szkieł fosforanowych do wityfikacji odpadów radioaktywnych sięga, podobnie jak szkieł borokrzemianowych, już początków wprowadzania procesu wityfikacji na skalę przemysłową. Związane było to głównie z ich niższą temperaturą topnienia połączoną ze znacznie większą rozpuszczalnością w nich siarki i tlenków metali. Z drugiej strony szkła te cechowały się znacznie niższą odpornością na działanie wody, niską stabilnością termiczną oraz są bardziej korozyjne dla wyłożeń ogniotrwałych. Ulepszenie procesu przetwarzania odpadów spowodowało, że udało się znacząco ograniczyć udział siarki w odpadzie. Przyczyniło się to do znacznego spadku zainteresowania tymi szklami na świecie. W Europie jedynie w Rosji były prowadzone badania nad zastosowaniem ich w procesie wityfikacji. Opracowano szereg szkieł sodowo-glinowo-fosforanowych o znacznie poprawionej odporności chemicznej. Niemniej jednak były one dalej silnie korozyjne dla wyłożeń ogniotrwałych oraz posiadały niską stabilność termiczną. Znaczący postęp został osiągnięty po odkryciu szkieł fosforanowych zawierających żelazo i ołów. Szklą tego typu charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną i bardzo dobrą odpornością chemiczną, która jest nawet lepsza niż szkieł borokrzemianowych i dorównuje strukturom krystalicznym typu Synrock. Jednocześnie szkła te są znacznie mniej korozyjne dla wyłożeń ogniotrwałych. Cechuje je również niższa temperatura prowadzenia procesu i niższa lepkość, co powinno się korzystnie odbić na ekonomice [1, 3, 6, 10, 11].

Typowe składy szkieł fosforanowych stosowanych do wityfikacji odpadów przedstawiono w Tabeli 2.

Tab. 2. Składy szkieł fosforanowych dla wityfikacji odpadów radioaktywnych (% mas.) [6, 11].

Tlenek	Pamela (Niemcy)	Russian 1 (Rosja)	PbFeP (USA)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	71	55	50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22		9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	20	
Na <sub>2</sub> O		25	
PbO			41

Szklą tego typu nie są jeszcze powszechnie stosowane w procesie wityfikacji odpadów, ale przypuszcza się, że ich znaczenie bardzo wzrośnie w najbliższym czasie. Związane to będzie najprawdopodobniej z rozwojem energetyki opartej na reaktorach IV generacji. W tym przypadku oczekuje się znacznego wzrostu odpadów zawierających chlorki i siarczany. Na skalę przemysłową obecnie szkła fosforanowe do zabezpieczania odpadów stosowane są w Rosji [11].

W przypadku szkieł fosforanowych kluczową rolę będzie odgrywał udział żelaza i/lub glinu. Żelazo może być obecne w strukturze tych szkieł w postaci Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup>. Zwiększanie jego udziału prowadzi do stopniowego zastępowania wiązań P-O-P przez znacznie bardziej odporne wiązania P-O-Fe<sup>3+</sup> lub P-O-Fe<sup>2+</sup>, zapewniając znaczny wzrost odporności chemicznej. Częściowe podstawienie Fe/Al prowadzi do dalszego wzrostu odporności, któremu towarzyszy wyraźny wzrost temperatury prowadzenia procesu. Wydaje się, że najbardziej optymalnym składem jest 60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Większy wzrost udziału Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prowadzi do stopniowej krystalizacji fosforanów żelaza i otrzymania materiału szklano-ceramicznego [9, 12]. W szklach tego typu obserwuje się ciekawy efekt niewielkiego wzrostu temperatury topnienia wraz z wprowadzaniem symulowanego odpadu w formie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do 30% mol. odpadu w szkle. Powyżej tej wartości następuje dopiero spadek tej temperatury. Podobnie zachowuje się odporność na działanie wody, która początkowo nieznacznie rośnie i dopiero powyżej tej wartości zaczyna szybko maleć. Bardzo podobny efekt uzyskuje się przy wprowadzaniu CaO. Związane jest to ze zmianą roli metali alkalicznych lub ziem alkalicznych w strukturze tych szkieł [9, 13].

Szkló 60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zbudowane jest z naprzemiennie połączonych tetraedrów PO<sub>4</sub> i Fe<sup>3+</sup>O<sub>4</sub>. Część kationów Fe<sup>3+</sup>, zwykle ok. 30%, ulega redukcji do Fe<sup>2+</sup> i zaczyna pełnić rolę modyfikatora struktury szkła. Pozostałe Fe<sup>3+</sup> tworzy tetraedry FeO<sub>4</sub>, które posiadają nieskompensowany ładunek -1. Tetraedry PO<sub>4</sub> i FeO<sub>4</sub> łączą się naprzemiennie w niewielkie pierścienie zbliżone do tych, jakie obserwuje się w krystalicznym α-FePO<sub>4</sub>. Do stabilizacji struktury szkła konieczna staje się kompensacja ładunku tetraedrów FeO<sub>4</sub>. W tym celu wiążą się one z metalami alkalicznymi lub ziem alkalicznymi. Pełna kompensacja ładunku wszystkich tetraedrów występuje, gdy zawartość tlenków alkaliów wynosi ok. 30% mol. w szkle. Struktura szkła posiada wówczas największą stabilność i trwałość. Powyżej tej wartości alkalia zaczynają zmieniać swą rolę ze stabilizujących strukturę szkła kompensatorów ładunku do typowych modyfikatorów struktury. Następuje wówczas stopniowa depolimeryzacja więźby, która prowadzi do gwałtownego spadku temperatury topnienia oraz odporności na działanie wody [13, 14].

Stabilność termiczna szkieł żelazowo-fosforanowych jest bardzo wysoka, niemniej jednak bardzo szybko maleje wraz ze wzrostem zawartości odpadu. Dla zawartości odpadu do ok. 30% pozostaje ona stosunkowo wysoka, chociaż niższa niż w przypadku szkieł borokrzemianowych. Istnieje zatem potencjalne ryzyko, że przy wlewaniu stopionego odpadu do dużych beczek stalowych może dojść do częściowej krystalizacji. Sugeruje się zatem zastosowanie mniejszych beczek o mniejszej pojemności cieplnej i większej szybkości studzenia [6, 10, 13].

## PODSUMOWANIE

Odpady promieniotwórcze są to odpady skażone pierwiastkami promieniotwórczymi. Zawartość tych pierwiastków jest bardzo mała, gdyż w przypadku najbardziej niebezpiecznych odpadów wysokoaktywnych udział pierwiastków promieniotwórczych jest na poziomie około procenta. Należy pamiętać, że aktywność tego typu odpadów maleje z czasem (zgodnie z prawem rozpadu promieniotwórczego) i po odpowiednio długim okresie spadnie do poziomu naturalnego. Odpad taki z punktu widzenia radiologicznego przestanie być odpadem niebezpiecznym. Poszukuje się obecnie metod jak najlepszego związania pierwiastków radioaktywnych w strukturze różnego typu materiałów, aby był on skutecznie w niej zamknięty przez wystarczająco długi czas, pozwalający na jego samoistny rozpad. Wydaje się, że jedną z najbardziej uniwersalnych metod immobilizacji odpadów jest ich wityfikacja. Proces wityfikacji odpadów radioaktywnych, który pierwotnie stosowany był wyłącznie dla odpadów wysokoaktywnych, ulega obecnie rozszerzeniu na odpady średnio- i niskoaktywne. Poszukuje się coraz to nowszych szkieł, które będą zdolne do przyjęcia możliwie szerokiego spektrum odpadów przy stosunkowo niskich kosztach prowadzenia procesu wityfikacji. Na dzień dzisiejszy do tego celu głównie stosuje się wieloskładnikowe szkła borokrzemianowe, a w przypadku odpadów zawierających znaczne ilości soli wybór pada na szkła fosforanowe. Składy szkieł są optymalizowane pod kątem składu chemicznego odpadu oraz formy jego występowania w danym kraju. Trzeba pamiętać, że prawidłowo dobrane szkło zapewnia bardzo trwałą immobilizację pierwiastków radioaktywnych i pozwala na bezpieczne ich składowanie sięgające geologicznej skali czasu.

## Podziękowania

Praca częściowo finansowana ze środków statutowych na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH nr 11.11.160.617 oraz 11.11.160.365 w 2017 r.

## LITERATURA

- [1] Ojovan M. I., Lee W. E. (2014), *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*, Oxford UK.
- [2] Ustawa z dnia 29 listopada 2000 r. – Prawo atomowe (Dz. U. z 2001 r. Nr 3, poz. 18 z późn. zm.)
- [3] Stoch P., Stoch A. (2007), *Ceramizacja odpadów radioaktywnych*, „Materiały Ceramiczne”, 5, 95–101.
- [4] Vokal A., Stoch P. (2013), *Czech Republic, Slovak Republic and Poland: experience of radioactive waste (RAW) management and contaminated site clean-up*, [w:] Lee W. E., Ojovan M. I., Jantzen C. M., *Radioactive waste management and contaminated site clean-up*, Cambridge UK, 415–437.
- [5] Państwowa Agencja Atomistyki (2016), *Raport Roczny Działalność Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki oraz ocena stanu bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej w Polsce w 2015 roku*, Warszawa
- [6] Donald I.W. (2010), *Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts. Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes*, Chichester UK
- [7] Stoch P., Stoch A. (2015), *Structure and properties of Cs containing borosilicate glasses studied by molecular dynamics simulations*, „Journal of Non-Crystalline Solids”, 411, 106–114, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.029
- [8] Ciecierska M., Stoch P., Stoch A. (2014), *Thermal properties of vitrified llw hospital waste incineration ash*, „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry”, 116, 35–39, DOI: 10.1007/s10973-013-3527-z
- [9] Ciecierska M., Stoch P. (2014), *Odporność hydrolytyczna szkieł dla immobilizacji odpadów szkodliwych*, „Materiały Ceramiczne”, 66, 135–140
- [10] Stoch P., Ciecierska M., Stoch A. (2014), *Materiały do unieszkodliwiania stałych odpadów nisko- i średnioaktywnych*, [w:] Fuks L., *Rozwój technik i technologii wspomagających gospodarkę wypalonym paliwem i odpadami promieniotwórczymi*, Warszawa
- [11] Stoch P., Ciecierska M. (2012), *Ceramika fosforanowa w immobilizacji odpadów radioaktywnych – przegląd literaturowy*, „Materiały Ceramiczne”, 64, 438–442
- [12] Stoch P., Stoch A. (2015), *Mössbauer spectroscopy study of 60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass crystallization*, „Nukleonika”, 60, 133–136
- [13] Ciecierska M., Stoch P., Stoch A., Nocuń M. (2015), *Thermal properties of 60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass for salt waste immobilization*, „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry”, 121, 1225–1232, DOI: 10.1007/s10973-015-4586-0
- [14] Stoch P., Szczerba W., Bodnar W., Ciecierska M., Stoch A., Burkel E. (2014), *Structural properties of iron-phosphate glasses: spectroscopic studies and ab initio simulations*, „Physical Chemistry Chemical Physics”, 16, 19917–19927, DOI: 10.1039/c4cp03113j