

# STRATEGICZNY PROJEKT BADAWCZY NARODOWEGO CENTRUM BADAŃ I ROZWOJU

## TECHNOLOGIE WSPOMAGAJĄCE ROZWÓJ BEZPIECZNEJ ENERGETYKI JĄDROWEJ. ZADANIE NR 4: ROZWÓJ TECHNIK I TECHNOLOGII WSPOMAGAJĄCYCH GOSPODARKĘ WYPALONYM PALIWEM I ODPADAMI PROMIENIOTWÓRCZYMI

*The NCBiR strategic research project Safe Nuclear Power Engineering Development Technologies, Task 4 Development of Methods and Technologies Supporting Management of Spent Fuel and Radioactive Waste*

Leon Fuks, Agata Oszczak

NCBR założył, że Projekt będzie realizowany w postaci dziesięciu niezależnych zadań badawczych. Trzy z nich koordynował Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Niniejsza publikacja przedstawia zadanie nr 4: Rozwój technik i technologii wspomagających gospodarkę wypalonym paliwem i odpadami promieniotwórczymi.

Cele szczegółowe były następujące:

- metody wyodrębniania plutonu i długożyciowych aktywności;
- metody skracania okresu rozpadu promieniotwórczego komponentów wypalonego paliwa w reaktorach na neutrony prędkie lub metodami transmutacji;
- opracowanie nowych technologii przerobu i postępowania z nisko- i średnioaktywnymi odpadami promieniotwórczymi;
- opracowanie nowych technologii zmniejszenia radiotoksyczności odpadów promieniotwórczych, w tym metodami radiochemicznymi;
- opracowanie fizyko-chemicznych podstaw technologii kondycjonowania odpadów promieniotwórczych i wypalonego paliwa;
- wykorzystywanie wyodrębnionych pierwiastków z wypalonego paliwa do wytwarzania prekursorów paliwa dla reaktorów nowej generacji.

Dodatkowym i szczególnie cennym rezultatem prowadzonych prac było wykształcenie młodej kadry badawczej, która stanie się naukowym zapleczem dla powstającego w Polsce programu budowy energetyki jądrowej.

Main objectives of the Project were the scientific and development studies on techniques and technologies supporting management and storage of spent nuclear fuel and radioactive wastes formed in course of exploitation of the nuclear power plants with special emphasize of Polish nuclear industry.

The detailed goals of the Project were:

- separation of plutonium and other long-lived actinides;
- decreasing the decay period of the radioactive components of spent nuclear fuel in the fast neutron reactors and/or by transmutation;
- new technologies for reprocessing of the low- and medium-level radioactive wastes;
- hybride processes for the purification of the radioactive wastes;
- reducing radiotoxicity of the radioactive wastes by radiochemical methods;
- physico-chemical conditioning technologies of the radioactive wastes and spent nuclear fuels;
- fuel precursors for the IV generation reactors based on main components recovered from the spent nuclear fuels.

Apart from the scientific goals, probably important aim of the Project was to create new generation of specialists needed for the development of nuclear energy industry in Poland.

**Słowa kluczowe:** radiochemia, chemia jądrowa, paliwo jądrowe, odpady promieniotwórcze, energetyka jądrowa

**Key words:** radiochemistry, nuclear chemistry, nuclear fuel, radioactive wastes, nuclear energy

Przyjęcie w roku 2007 przez Unię Europejską sześciu aktów prawnych mających umożliwić przeciwdziałanie zmianom klimatycznym, tak zwanego pakietu klimatyczno-energetycznego [1], a następnie, w 2009 r. uchwały Rady Ministrów RP *Polityka energetyczna Polski do 2030 roku* [2] dały asumpt Narodowemu Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) do stworzenia strategicznego projektu badawczego *Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej*. Miał on zezwolić na powiązanie prowadzonych

przez krajowe zespoły naukowe badań w dziedzinie energetyki jądrowej z badaniami realizowanymi na świecie, a także przygotować krajową kadrę naukową i techniczną dla mającej powstać polskiej energetyki jądrowej. Dodatkowo, projekt miał pomóc w opracowaniu regulacji prawnych w zakresie ochrony radiologicznej, co w przyszłości przełożyć się powinno na wzrost w Polsce społecznej akceptacji dla energetyki jądrowej. Celem głównym strategicznego projektu badawczego był rozwój badań naukowych i prac rozwojowych w zakresie przechowywania, przerobu, przetwarzania i składowania wypalonego paliwa jądrowego i odpadów promieniotwórczych powstających w procesie eksploatacji elektrowni jądrowych dla potrzeb polskiej energetyki jądrowej.

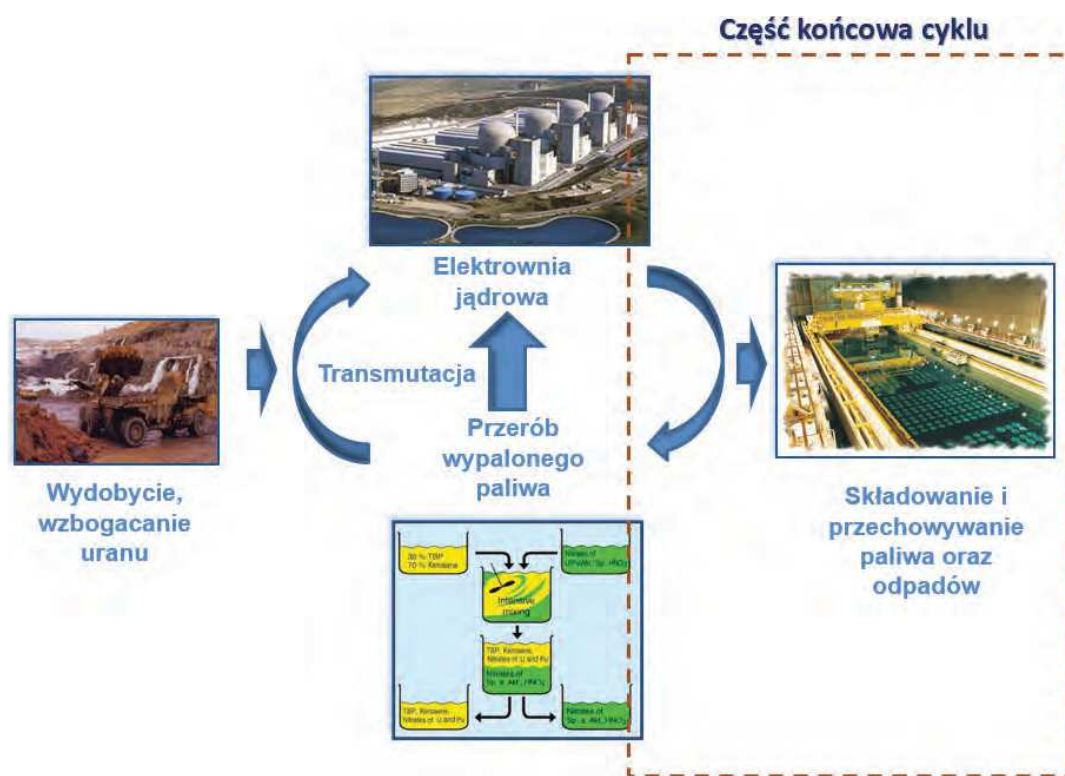
## Wstęp

Konkurs ofert na realizację zadania nr 4 przewidywał, że ma się ono skoncentrować na sześciu niezależnych tematach szczegółowych wchodzących w skład części końcowej cyklu paliwowego (rys. 1):

- (1) rozwój technik i technologii w zakresie wyodrębniania plutonu i długożyciowych aktywności,
- (2) rozwój technik i technologii w zakresie skracania okresu rozpadu promieniotwórczego komponentów wypalonego paliwa w reaktorach na neutrony prędkie i/lub metodami transmutacji,
- (3) rozwój technik i technologii w zakresie technologii przerobu i postępowania z nisko- i średnioaktywnymi odpadami promieniotwórczymi,

- (4) rozwój technik i technologii w zakresie zmniejszenia radiotoksyczności odpadów promieniotwórczych, w tym metodami radiochemicznymi,
- (5) rozwój technik i technologii w zakresie fizykochemicznych technologii kondycjonowania odpadów promieniotwórczych i wypalonego paliwa,
- (6) rozwój technik i technologii w zakresie wykorzystywania wyodrębnionych pierwiastków z wypalonego paliwa do wytwarzania prekursorów paliwa dla reaktorów nowej generacji.

Prace badawcze w ramach zadania prowadzone były począwszy od 1. października 2011r. do 31. grudnia 2014 r., w ośmiu ośrodkach, w tym w IChiTJ. Realizacja zadania odbywała się w formie dziewięciu prowadzonych równoległych etapów. Schemat jego realizacji przedstawiono w Tabeli 1.



Rys. 1. Najprostszy schemat cyklu paliwowego reaktorów jądrowych

Fig. 1. Simple representation of the nuclear fuel cycle

**Tab. 1.** Schemat realizacji zadania badawczego nr 4 „Rozwój technik i technologii wspomagających gospodarkę wypalonym paliwem i odpadami promieniotwórczymi” wchodzącego w skład projektu badawczego pt.: „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej”.

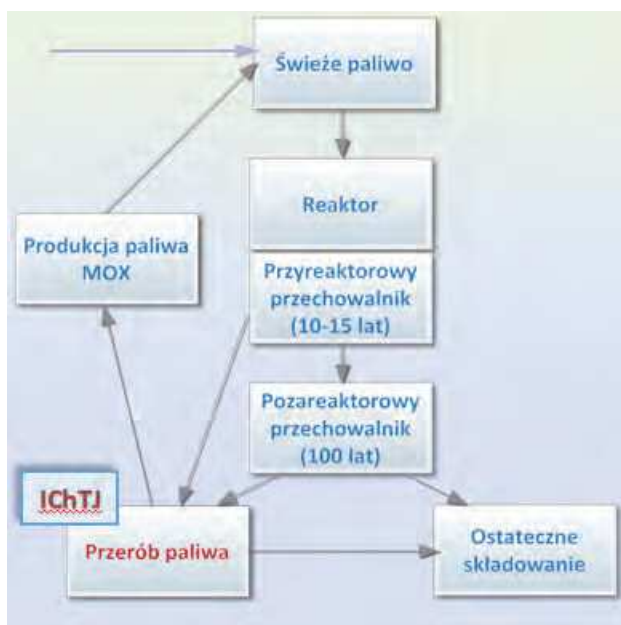
**Tab. 1.** Scheme of realization of the NCBiR strategic research project *Safe Nuclear Power Engineering Development Technologies, Task 4 Development of Methods and Technologies Supporting Management of Spent Fuel and Radioactive Waste*

Cel szczegółowy	ETAP	Tytuł etapu	Podejmowane działania	Realizujący ośrodek
1	1	Rozwój technik i technologii w zakresie wyodrębniania plutonu i długożyciowych aktywności	Zbadanie wpływu wybranych ligandów hydrofilowych na proces grupowej ekstrakcji aktywności w procesie GANEX	IChiTJ
			Badania stabilności radiacyjnej wybranych układów ekstrakcyjnych ważnych z punktu widzenia procesu GANEX	IChiTJ
			Badania stabilności radiacyjnej cieczy jonowych stosowanych w ekstrakcji plutonu i aktywności mniejszościowych	IChiTJ
2	2	Skracanie okresu rozpadu promieniotwórczego komponentów wypalonego paliwa w reaktorach na neutrony prędkie i/lub metodami transmutacji	Badania transmutacji długożyciowych produktów rozszczepienia oraz aktywności w reaktorach prędkich oraz w podkrytycznym zestawie sterowanym przez zewnętrzne źródło neutronów (ADS)	NCBJ
			Otrzymywanie ZrO <sub>2</sub> za pomocą Kompleksowej Metody Zol-Zel (CSGP)	IChiTJ
3	3	Krajowe materiały kopalniane jako potencjalne bariery w KSUOP	Krajowe materiały kopalniane jako potencjalne bariery w KSUOP	UMCS / IChiTJ
	4	Inteligentne nanosorbenty do zastosowań w bezpiecznej energetyce jądrowej	Inteligentne nanosorbenty do zastosowań w bezpiecznej energetyce jądrowej	IChiTJ
	5	Modyfikowane związki naturalne jako sorbenty w procesach składowania nisko- i średnioaktywnych odpadów promieniotwórczych	Modyfikowane związki naturalne jako sorbenty w procesach składowania nisko- i średnioaktywnych odpadów promieniotwórczych	IChiTJ / UMCS
	6	Rozwój technik i technologii w zakresie technologii przerobu i postępowania z nisko i średnioaktywnymi odpadami promieniotwórczymi - procesy hybrydowe	Rozwój technik i technologii w zakresie technologii przerobu i postępowania z nisko i średnioaktywnymi odpadami promieniotwórczymi - procesy hybrydowe	IChiTJ
Nowe materiały w procesach składowania nisko- i średnioaktywnych odpadów promieniotwórczych			ZUOP	
4	7	Zmniejszenie radiotoksyczności odpadów promieniotwórczych, w tym metodami radiochemicznymi	Rozwój technik i technologii w zakresie zmniejszenia radiotoksyczności odpadów promieniotwórczych, w tym metodami radiochemicznymi	IChiTJ
			Elektroradiochemiczne metody wydzielania metali z odpadów promieniotwórczych	NCBJ POLATOM
			Wytwarzanie za pomocą cyklotronu AIC-144 izotopów radioaktywnych służących do wykorzystania w badaniach dla potrzeb nad gospodarką wypalonym paliwem jądrowym	IFJ
			Analiza własności pirochloru w warunkach narażenia na defektowanie radiacyjne	ITME
			Materiały dla unieszkodliwiania stałych odpadów nisko- i średnioaktywnych	AGH
6	9	Wykorzystywanie wyodrębnionych pierwiastków z wypalonego paliwa do wytwarzania prekursorów paliwa dla reaktorów nowej generacji	Wykorzystywanie wyodrębnionych pierwiastków z wypalonego paliwa do wytwarzania prekursorów paliwa dla reaktorów nowej generacji	IChiTJ

Poniżej przedstawiony został krótki opis prac wykonanych w trakcie realizacji poszczególnych Etapów zadania nr 4.

## Etap nr 1

## pt. Zbadanie wpływu wybranych ligandów hydrofilowych na proces grupowej ekstrakcji aktynowców w procesie GANEX



Rys. 2. Schemat postępowania z wypalonym paliwem jądrowym  
Fig. 2. Processing of the spent nuclear fuel

Działanie 1: Zbadanie wpływu wybranych ligandów hydrofilowych na proces grupowej ekstrakcji aktynowców w procesie GANEX (IChTJ; prof. J. Narbutt)

Głównym problemem warunkującym bezpieczeństwo energetyki jądrowej jest konieczność redukcji długotrwałej radiotoksyczności wypalonego paliwa jądrowego lub odpadów jądrowych pozostałych po jego przerobie. Cel ten można osiągnąć po usunięciu z odpadów długożyciowych emiterów promieniowania alfa: plutonu i aktynowców mniejszościowych, zwłaszcza ameryku, a następnie poddanie ich procesowi transmutacji jądrowej, np. w reaktorach energetycznych IV Generacji. Przewiduje się, że taki wariant recyklingu wydatnie zmniejszy obciążenie cieplne ostatecznego składowiska odpadów jądrowych i znacznie skróci (z ponad 100000 do 300 lat) okres, w jakim składowiska takie zagrażać będą środowisku naturalnemu. Badania rozwijające tę nową technologię prowadzone są dziś we wszystkich najważniejszych krajach świata zainteresowanych energetyką jądrową.

Jeden z nowych procesów rozwijanych w ramach tej technologii - GANEX - polega na grupowym wydzielaniu plutonu i długożyciowych aktynowców mniejszościowych metodą ekstrakcji ciecz-ciecz z kwaśnego roztworu wypalonego paliwa jądrowego. Wykonane badania ukierunkowane zostały na modyfikację drugiego cyklu procesu GANEX w celu zapobieżenia lub ograniczenia współekstrakcji z aktynowcami niektórych produktów rozszczepienia uranu (FP). Badano, jak silnie ligandy hydrofilowe

wybrane z grupy kwasów poliaminooctowych, kompleksują te FP (Pd, Zr, Tc) w kwaśnych roztworach wodnych, i czy w tych warunkach nie następuje silne kompleksowanie ameryku(III) i innych aktynowców, które mogłyby powodować niepożądane zmniejszenie ekstrakcji tych pierwiastków w układzie GANEX. Potwierdzono wysoką skuteczność maskowania Pd i Zr proponowanymi już kompleksonami typu DTPA i wyjaśniono przyczynę braku kompleksowania Tc(VII). Eksperymentalnie zbadano kompleksowanie aktynowców: U(VI), Th(IV), Pu(IV), Np(IV) i Am(III) w kwaśnych roztworach wodnych nowym hydrofilowym ligandem  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ , który umożliwia selektywną reekstrakcję ameryku(III) i pozostawienie lantanowcowych FP w fazie organicznej po procesie GANEX. Wykazano, że podobnie skutecznie reekstrahuje się Pu(IV) i Np(IV).

Drugim kierunkiem badań były prace teoretyczne, wykonane zaawansowanymi metodami chemii kwantowej. Ukierunkowane one zostały na zrozumienie przyczyn selektywności ekstrahentów proponowanych dla procesu GANEX. Sformułowano wnioski dotyczące tematyki dalszych prac koniecznych do rozwiązania przedstawionych problemów, a w szczególności nowe hipotezy badawcze, których potwierdzenie powinno pozwolić na głębsze zrozumienie mechanizmów badanych procesów i okazać się pomocne dla optymalizacji warunków oddzielania aktynowców od produktów rozszczepienia.

W wyniku wykonanych badań stwierdzono, że:

- Ligandy tetraalkilodiglikoloamidowe TODGA tworzą z kationami Am(III) i lantanowców kompleksy kationowe o wiązaniach w niewielkim stopniu kowalencyjnych, nieco większym dla Am(III).
- Żaden z badanych ligandów hydrofilowych typu 'CHON', wybranych z grupy kwasów poliaminooctowych, nie kompleksuje badanych produktów rozszczepienia uranu – kationów metali d-elektronowych bardziej skutecznie niż znany już DTPA.
- Obecność w układzie ekstrakcyjnym z TODGA dużych anionów hydrofobowych obniża współekstrakcję anionów  $\text{TcO}_4^-$ , ale niewystarczająco silnie do zastosowań technologicznych.
- W procesie ekstrakcji ameryku odkryto nieoczekiwany efekt synergiczny: w badanych układach ekstrakcyjnych z TODGA kompleksy poliaminooctowe nie tylko nie obniżają, lecz wręcz przeciwnie – zwiększają wartości współczynnika ekstrakcji ameryku(III). Sformułowano hipotezę badawczą wyjaśniającą prawdopodobną przyczynę tego efektu – tworzenie przez Am lipofilowych kompleksów mieszanych. Dodatkowe badania, prowadzone obecnie w celu sprawdzenia tej hipotezy, powinny dać wyniki pomocne do optymalizacji warunków oddzielania aktynowców od produktów rozszczepienia w procesie GANEX.



- (e). Hydrofilowy ligand  $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$  (nie typu 'CHON') efektywnie kompleksuje badane aktywności: Am(III), Np(IV) i Pu(IV) w kwaśnej ( $\text{HNO}_3$ ) fazie wodnej i może być wykorzystany do ich selektywnej reekstrakcji z roztworów TODGA z pozostawieniem w fazie organicznej wszystkich lantanowców.
- (f). Zbadany nowy ligand typu 'CHON', pochodna bis-triazynyl-bipirydyny (BTBP) z czterema czwartorzędowymi grupami amoniowymi (*N*-pirolidynowymi), umiarkowanie efektywnie kompleksuje Am(III) w kwaśnej ( $\text{HNO}_3$ ) fazie wodnej, co pozwala na jego selektywną reekstrakcję z roztworów TODGA zawierających europ(III), ale nie pozwala na jego oddzielenie od wszystkich lantanowcowych produktów rozszczepienia (La-Dy), zwłaszcza od lantanowców lekkich. Próby modyfikacji fazy organicznej (0,2 M TODGA w nafcie), która miała umożliwić takie oddzielenie, nie przyniosły efektu.
- (g). W celu skutecznego oddzielenia ameryku(III) od wszystkich lantanowców metodą reekstrakcji ligandem hydrofilowym typu 'CHON' z organicznych roztworów TODGA należy podjąć próbę syntezy nowego liganda hydrofilowego: nie pochodnej bis-triazynyl-bipirydyny (BTBP), lecz pochodnej bis-triazynylpirydyny (BTP), ponadto mającej w cząsteczce nie cztery, a dwie czwartorzędowe grupy *N*-metylopirolidyniowe.
- (h). Teoretyczne badania kompleksowania jonów  $\text{Am}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  oraz ich rozdzielania w procesie GANEX pozwoliły na sformułowanie nieoczekiwanego wniosku, że ligandy tetraalkilodiglikoloamidowe (TEDGA, TODGA), powszechnie uważane za twarde (wg koncepcji HSAB Pearsona), są w rzeczywistości stosunkowo miękkie. Sformułowano nową hipotezę badawczą, której ewentualne potwierdzenie umożliwi projektowanie i syntezę nowych, bardziej miękkich ligandów typu 'CHON', charakteryzujących się jeszcze większą selektywnością w procesach ekstrakcyjnego oddzielania aktywności od produktów rozszczepienia.

Działanie 2: Badania stabilności radiacyjnej wybranych układów ekstrakcyjnych ważnych z punktu widzenia procesu GANEX (IChiTJ; prof. K. Bobrowski)

W ramach wykonanych badań wykonano analizę wpływu radiolizy ekstrahenta TODGA oraz innych składników układów ekstrakcyjnych stosowanych w procesie GANEX na ekstrakcję aktywności. Stwierdzono, że przy prawidłowym prowadzeniu procesu szkodliwy wpływ radiolitycznej degradacji układu ekstrakcyjnego może zostać zminimalizowany.

W trakcie realizacji zadania przeprowadzono badania szeregu roztworów modelujących układy ekstrakcyjne, które są wykorzystywane w procesie GANEX. W badaniach wyko-

rzystano radiolizę impulsową z czasowo-rozdzielczą spektrofotometrią UV-vis oraz stacjonarną g-radiolizę w połączeniu z wysokosprawną chromatografią cieczą (HPLC). Roztwory stanowiące fazę organiczną składały się z nafty jako rozcieńczalnika, *N,N,N',N'*-tetraoktylodiglikoloamidu (TODGA) i/lub tri-*n*-butylofosforanu (TBP). Roztwory stanowiące fazę wodną zawierały 1 M  $\text{HNO}_3$  z dodatkami ligandów hydrofilowych z grupy kwasów hydroksyamino- i aminopolioctowych. Zarejestrowano przejściowe widma absorpcyjne i na ich podstawie dokonano identyfikacji niektórych indywidualnych przejściowych powstających w tych układach. Wyznaczono wydajności chemoradiacyjne rozkładu TODGA w nafcie w układach zawierających TBP i modyfikatory (1-oktanol, benzofenon i acetofenon) oraz nasyconych Ar albo  $\text{O}_2$ .

Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że:

- (a). Radioliza impulsowa z czasowo-rozdzielczą spektrofotometrią UV-vis umożliwiła generację oraz charakterystykę spektralną i kinetyczną kationorodnika  $\text{TODGA}^+$  w czystym TODGA oraz w roztworze TODGA w nafcie. W pierwszym układzie  $\text{TODGA}^+$  jest generowany w wyniku bezpośredniej jonizacji TODGA, a w drugim – przeniesienia ładunku od kationorodników węglowodorów obecnych w nafcie do rozpuszczonego w niej TODGA. Pasma absorpcji przejściowej przypisane  $\text{TODGA}^{2+}$  charakteryzuje się maksimum absorpcji w  $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$  i połowkowym czasie zaniku  $t_{1/2} = 200 \text{ ns}$ . Zaobserwowany zanik jest najprawdopodobniej odpowiedzialna fragmentacja  $\text{TODGA}^+$ , związana z zerwaniem wiązań C–O i C–N, prowadząca początkowo do powstania wtórnych produktów rodnikowych, a następnie do produktów końcowych, m.in. dioktyloaminy i szeregu podstawionych amidów, Dodatek TBP nie miał wpływu na intensywność pasma  $\text{TODGA}^+$ , co sugeruje możliwość przeniesienia ładunku pomiędzy  $\text{TBP}^+$  i  $\text{TODGA}$ .
- (b). Radioliza impulsowa wodnych roztworów 1 M  $\text{HNO}_3$  z dodatkami hydrofilowych ligandów umożliwiła generację i identyfikację głównych produktów przejściowych powstałych w wyniku reakcji rodników  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{NO}_3$  i  $\cdot\text{NO}_2$  z kwasami hydroksyamino- i aminopolioctowymi. Obserwacja widm przejściowej absorpcji podczas radiolizy impulsowej tych samych roztworów, ale po wcześniejszym ich kontakcie z fazą organiczną zawierającą TODGA i TBP, wskazuje na częściowe przejście TBP z fazy organicznej do fazy wodnej, co skutkuje częściowym zmiataniem rodników  $\cdot\text{OH}$ .
- (c). Badania wykonane z wykorzystaniem stacjonarnej g-radiolizy wykazały, że
- Obecność w roztworze TBP znacząco obniża wydajność chemoradiacyjną rozkładu TODGA ( $G(\text{-TODGA})$ ) w stosunku do roztworu TODGA bez dodatków.
  - Wprowadzenie do tego samego roztworu 1-oktanolu nieznacznie podwyższa  $G(\text{-TODGA})$ , niezależnie od stężenia 1-oktanolu (5% i 45%), jak i od rodzaju gazu

nasycającego (Ar lub O<sub>2</sub>), ale jest ona nadal niższa od G(-TODGA) w roztworze TODGA bez dodatków. Interesujący jest fakt, że we wszystkich tych układach G(-TODGA) jest praktycznie taka sama (~0,1 mmol J<sup>-1</sup>).

- Najbardziej efektywne obniżenie G(-TODGA), blisko 2,5-krotne obserwuje się po dodaniu 0,6 M acetofenu.
- Dodatek benzofenu do roztworu nasyconego Ar podwyższa G(-TODGA) do poziomu zmierzonego w roztworze TODGA bez dodatków. Nasycenie tego samego roztworu O<sub>2</sub> obniża G(-TODGA) o ok. 30%.
- Obecność fazy wodnej zawierającej 1 M HNO<sub>3</sub> zarówno w roztworach nasyconych Ar, jak i O<sub>2</sub> podwyższa G(-TODGA) odpowiednio o 20 % i 200 %.

Działanie 3: Badania stabilności radiacyjnej cieczy jonowych (CJ) stosowanych w ekstrakcji plutonu i aktywności mniejszościowych (IChTJ; dr T. Szreder)

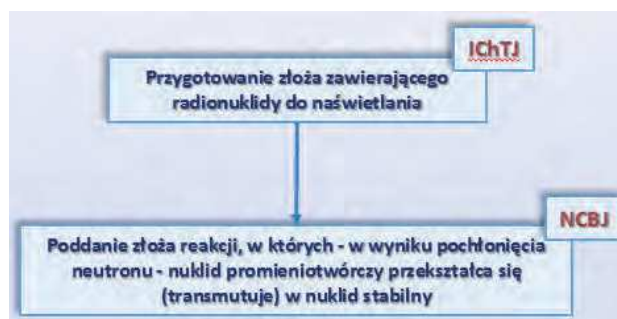
Efekt ochronny związków i podstawników aromatycznych na układy poddane napromienianiu znany jest od lat. Mając to na uwadze, dokonano modyfikacji kationów trzech najbardziej popularnych CJ, tzn. cieczy amoniowych, pirolidyniowych oraz imidazoliowych. Polegało ono na zastąpieniu podstawników alkilowych podstawnikami benzyłowymi, dzięki czemu uzyskano znaczne obniżenie wydajności radiacyjnych tworzących się produktów gazowych, w stosunku do związków wyjściowych. Rezultat ten świadczy o dużej efektywności rozpraszania depozytowanej przez promieniowanie jonizujące energii oraz zmniejszonej podatności zmodyfikowanych struktur na homolityczne zrywanie wiązań. Wykonane obliczenia kwantowo-mechaniczne gęstości spinu elektronowego dziur wygenerowanych na kationach CJ z podstawnikiem benzyłowym sugerują względną stabilność tych układów w porównaniu z dziurami na kationach z podstawnikami alkilowymi.

Problemem przy ocenie odporności radiacyjnej CJ jest reakcja kationów z utworzonymi w wyniku napromieniania elektronami. Reakcja ta badana była metodą radiolizy impulsowej przy zastosowaniu detekcji rodników metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego. We wszystkich zmodyfikowanych CJ reakcja ta zachodzi z dużą wydajnością radiacyjną i prowadzi do fragmentacji kationu z utworzeniem rodnika Bz. W cieczach 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych w wyniku przyłączenia elektronu tworzy się rodnik imidazolowy. Indywiduum to jest względnie stabilne. Może ono w reakcji z dziurą utworzoną na anionie odtworzyć kation imidazoliowy. Pozwala to przypuszczać, że mniejsza liczba kationów z podstawnikami alkilowymi ulega trwałemu uszkodzeniu w reakcjach z elektronami w porównaniu z liczbą kationów z podstawnikami benzyłowymi.

Kationy soli tetraalkiloamoniowych, jak i dialkilopirolidyniowych również reagują z elektronami. Nie jest jednak jasne do jakich produktów reakcja ta prowadzi i czy jej skutkiem jest nieodwracalne uszkodzenie kationu. Brak tych informacji nie pozwala jednoznacznie stwierdzić, czy zaproponowana modyfikacja poprawia odporność radiacyjną układów. Uzyskane dane należy uzupełnić o kolejne badania. Ponadto w świetle zgromadzonych informacji właściwe będzie skoncentrowanie się na modyfikacjach struktury polegających na wprowadzeniu podstawników aromatycznych, które nie mają tendencji do dysocjacyjnego tworzenia rodników.

## Etap nr 2

### pt. Skracanie okresu rozpadu promieniotwórczego komponentów wypalonego paliwa w reaktorach na neutrony prędkie i/lub metodami transmutacji



Rys. 3. Produkcja paliwa w oparciu o produkty rozszczepienia wypalonego paliwa jądrowego

Fig. 3. Production of nuclear fuels using products from the spent nuclear fuel

Działanie 1: Badania transmutacji długożyciowych produktów rozszczepienia oraz aktywności w reaktorach prędkich oraz w podkrytycznym zestawie sterowanym przez zewnętrzne źródło neutronów (ADS) (NCBJ; prof. M. Szuta)

Jednym z najważniejszych zagrożeń dla społeczeństwa oraz dla środowiska stanowi gospodarka wypalonym paliwem, ponieważ okres koniecznej jego izolacji od środowiska wynosi około 130 000 lat. Przerób wypalonego paliwa z wytworzeniem paliwa MOX zmniejsza wprawdzie ilość szkodliwych izotopów w składowanym paliwie, jednakże dopiero ich usunięcie może prowadzić do akceptowalnej społecznie gospodarki wypalonym paliwem.

Radiotoksyczność produktów rozszczepienia technetu-99 (<sup>99</sup>Tc), jodu-129 (<sup>129</sup>I) i cezu-135 (<sup>135</sup>Cs) stanowi 95% całkowitej radiotoksyczności długożyciowych produktów rozszczepienia. Ponieważ większość ich soli łatwo rozpuszcza się w wodzie, mogą one skażać biosferę i są przedmiotem badań zniszczenia ich w reaktorach atomowych. Z kolei, do aktywności decydujących o wysokim poziomie

aktywności odpadów radioaktywnych zalicza się tzw. aktywność mniejszościowe (minor actinides) neptunu ( $^{237}\text{Np}$  i  $^{238}\text{Np}$ ), ameryku ( $^{241}\text{Am}$  i  $^{243}\text{Am}$ ) oraz kiuru ( $^{242}\text{Cm}$ ,  $^{243}\text{Cm}$  i  $^{244}\text{Cm}$ ). Ponad 100-krotne zmniejszenie radiotoksyczności można osiągnąć wypalając aktywność mniejszościowe.

Radiotoksyczność produktów rozszczepienia może być zaniedbana po upływie 250 lat bezpiecznego składowania. Natomiast radiotoksyczność aktywności pozostaje jeszcze znaczna po składowaniu ponad milion lat.

Poważnym problemem procesu przerobu paliwa jądrowego jest fakt, że radioaktywne odpady zawierające mniejszościowe aktywność (Np, Am i Cm) nie ulegają transmutacji (rozszczepieniu) w strumieniu neutronów termicznych w typowym komercyjnym reaktorze mocy (3000 MW) w którym strumień neutronów wynosi średnio  $1014 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$ . Przede wszystkim wychwytyują one neutrony tworząc izotopy o wyższych masach atomowych, natomiast ulegają rozszczepieniu w strumieniach neutronów o wyższych energiach.

W ramach przeprowadzonych badań podjęto badania wypalania aktywności w zestawie podkrytycznym sterowanym przez zewnętrzne źródło neutronów (ADS - Accelerator Driven System). Do tego celu wykorzystano zestaw KWINTA, który imituje głęboko podkrytyczny reaktor na neutronach prędkich sterowany wiązką deuteronów z akceleratora NUCLOTRON zlokalizowany w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych, Dubna, Rosja. W ich wyniku:

(a). Zmierzono widma neutronów wysokich energii powyżej 10 MeV na zestawie KWINTA bombardowanego deuteronami o energii 1, 2, 4, 6 i 8 GeV,

(b). Zmierzono zdolność transmutacyjną Np-237 (rozszczepienie) w widmie neutronów prędkich typu ADS wykorzystując zestaw KWINTA – wyznaczono indeks spektralny dla tego aktywności w ADS'ie.

(c). Porównano zdolności transmutacyjne aktywności neptunu-237 w widmie neutronów prędkich zestawu KWINTA typu ADS z zdolnością transmutacyjną w widmie neutronów reaktora na neutronach prędkich. Szybkość rozszczepienia Np-237 jest dwukrotnie wyższa w widmie szybkich neutronów ADS'u – zestaw KWINTA, niż w reaktorze na neutronach prędkich SFR (Sodium Fast Reactor). Niemniej prędkość wychwytywania neutronów jest jeszcze około dwa razy wyższe niż prędkość spalania.

Prace są kontynuowane.

Działanie 2: Otrzymywanie  $\text{ZrO}_2$  za pomocą Kompleksowej Metody Zol-Żel (CSGP) (IChiTJ; dr inż. M. Brykała)

Zaproponowane badania dotyczyły opracowania technologii otrzymywania stabilizowanych matryc cyrkonowych dotowanych wybranymi pierwiastkami za pomocą opracowanej w IChiTJ metodzie Kompleksowego Procesu Zol-Żel (CSGP). Tak otrzymane matryce miały zostać prze-

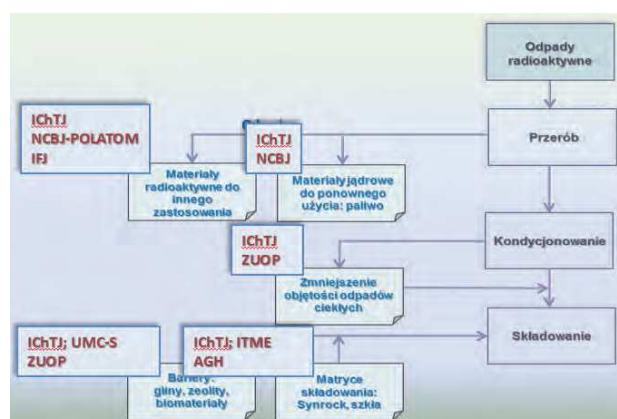
kazane do ówczesnego Instytutu Energii Atomowej (obecnie Narodowego Centrum Badań Jądrowych) celem naświetlenia w strumieniu neutronów reaktora jądrowego.

Po opracowaniu metody syntezy stabilizowanego tlenku  $\text{ZrO}_2$  zawierającego tzw. surogaty – Nd, Ce i Mn, wykonano próbę wprowadzenia do uzyskanych matryc materiałów radioaktywnych, tj. technetu ( $\text{Tc-99m}$ ) i ameryku ( $\text{Am-241}$ ). Optymalizacja parametrów syntezy pozwoliła na uzyskanie 100%-wej wydajności produkcji ziaren sferycznych oraz umożliwiła syntezę ziaren sferycznych o różnych średnicach. Badania radioanalityczne roztworów występujących w kolejnych etapach produkcji ziaren sferycznych pozwoliły stwierdzić, że ok. 95% aktywności próbki wyjściowej zostało immobilizowanych w ziarnach.

Stwierdzono, że optymalne parametry otrzymywania zoli, a następnie żeli w postaci sferycznych ziaren lub nieregularnych proszków, a w efekcie stabilizowanych matryc cyrkonowych o różnym składzie (stabilizator w postaci dodatku 15%  $\text{CaO}$  lub 10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) zawierających różne ilości dodawanych surogatów metali promieniotwórczych (Nd, Ce, Mn w ilościach 10, 15, 18 i 20%mol) różnią się pomiędzy sobą jedynie w nieznacznym stopniu.

Analizy aktywacyjne stabilizowanych tlenkiem wapnia ziaren ditlenku cyrkonu w strumieniu neutronów termicznych oraz prędkich potwierdziły ich niski przekrój czynny na aktywację. Dla strumienia neutronów termicznych, w którym przez próbkę przepłynęło około  $1,3\cdot 10^{18}$  neutronów aktywowało się jedynie około 500 jąder, natomiast przepływ 1010 neutronów prędkich spowodował aktywację jedynie 13 jąder. Ilości te, przy tak dużej liczbie neutronów, są zaniedbywalnie małe. Potwierdza to znany z literatury niski przekrój czynny - 90 mb dla neutronów termicznych i 80 mb dla neutronów prędkich.

Próbki wysłano do NCBJ w Świerku, gdzie oczekują na zgodę do bycia użytymi w eksperymentach reaktorowych.



Rys. 4. Schemat postępowania z wypalonym paliwem oraz z innymi odpadami radioaktywnymi

Fig. 4. Handling with spent nuclear fuel and other radioactive wastes

**Etap nr 3**

**pt. Technologie przerobu i postępowania z nisko- i średnioaktywnymi odpadami promieniotwórczymi** (UMCS; prof. M. Majdan)

Nisko- i średnioaktywne odpady promieniotwórcze powinny być tak przetworzone i charakteryzować się takimi parametrami fizykochemicznymi, aby w okresie składowania (300 lat) nie stwarzały zagrożenia dla ludzi i środowiska. Sorbenty nieorganiczne są znakomitymi potencjalnymi materiałami na bariery ochronne w składowiskach odpadów promieniotwórczych, a sorpcja radionuklidów na nieorganicznych wymienniczkach jonów jest przedmiotem szerokich badań licznych zespołów na świecie. Spośród nich najbardziej znanym jest stosowany przy budowie zapór ziemnych (*landfillers*) bentonit. Natomiast, stosunkowo niewiele wiadomo na temat możliwości użycia glin kopalnianych. Uzyskanie zadowalającej sorpcji lantanowców na glinach może być wskazaniem, że te materiały nadają się również do sorpcji aktywnowców, ponieważ lantanowce i aktywnowce mają zbliżone promienie jonowe.

Celem zaproponowanych badań było określenie przydatności do zastosowania jako bariery inżynierskie w krajowym składowisku odpadów promieniotwórczych: (a) krajowej gliny zawierającej jako główne składniki illit, kaolinit i kwarc, oraz (b) krajowej produkcji granulowanego bentonitu typu Volcay. Zbadanie sorpcji U(VI), lantanowców(III), cezu(I) i strontu(II) oraz izotopów promieniotwórczych (Eu-152/154, Am-241, Cs-137) na powyższych materiałach miała dać odpowiedź na pytanie, czy te niezwykle tanie sorbenty pochodzenia krajowego mają szansę zastąpić stosowaną aktualnie przez Zakład Unieszkodliwiania Odpadów Promieniotwórczych (ZUOP) metodę zatężania ciekłych średnio- i niskoaktywnych odpadów promieniotwórczych, opartą na sorpcji radionuklidów na mieszaninie węgla baru i żelazocyjanku miedzi (dodawanej w postaci wodnej zawiesiny i w obecności nadmiaru jonów siarczanowych).

W trakcie przeprowadzonych badań ustalono co następuje:

- (a). Obydwa sorbenty: glina czerwona i bentonit mają dobre właściwości sorpcyjne w odniesieniu do jonów U(VI), La(III), Eu(III), Lu(III), Am(III), Sr(II), Cs(I), tzn. bezwzględne wielkości sorpcji (wyrażone w mol/g) są zbliżone gdy porówna się obydwie sorbenty. Można więc sądzić, że potencjalnie glina czerwona i bentonit stanowią wspólnie dobry materiał do konstrukcji barier geologicznych; wspólnie ponieważ bentonit sam w sobie nie ma wytrzymałości mechanicznej. Mogą również znaleźć zastosowanie w usuwaniu rozpatrywanych jonów z roztworów wodnych.
- (b). Sorpcja jonów U(VI), La(III), Eu(III), Lu(III), Am(III) jest wzmocniona w obecności jonów fosforanowych. Nie wynika to tylko ze strącania trudno rozpuszczalnych fosforanów, lecz również z tworzenia kompleksów powierzchniowych z udziałem jonów fosforanowych.

W związku ze stwierdzeniem faktu, że oba materiały mogą znaleźć zastosowanie w krajowym składowisku odpadów radioaktywnych, zostały one przekazane do dalszych badań w ZUOP. Długotrwałość badań w ZUOP nie pozwoliła jednak jeszcze na ich zakończenie.

**Etap nr 4**

**pt. Inteligentne nanosorbenty do zastosowań w bezpiecznej energetyce jądrowej** (IChiTJ; dr W. Starosta)

Izotopy Cs-137 oraz Sr-90 powstające w wyniku rozszczepienia jąder materiałów paliwowych stanowią poważne źródło zagrożenia dla środowiska w przypadku awarii reaktora. W przypadku planowania długoterminowego składowania ciekłych odpadów radioaktywnych z reaktora korzystne jest uprzednie wydzielenie tych izotopów z roztworu. W tym celu stosowane są metody ekstrakcyjne lub sorpcyjne z zastosowaniem naturalnie występujących materiałów, takich jak minerały ilaste czy zeolity. Badania ostatnich lat wskazują na konieczność poszukiwań nowych syntetycznych sorbentów nieorganicznych, jednakże znajomość zachodzących na poziomie atomowym procesów pułapkowania wspomnianych jonów dotychczas nie został dokładnie zbadany.

W ramach przeprowadzonych badań, metodą hydrotermalną wykonane zostały syntezy dwu rodzajów jonowymiennych sorbentów nieorganicznych przydatnych dla sorpcji radioaktywnych jonów cezu i strontu z roztworów wodnych. Jeden z nich posiada budowę warstwową, w której podlegające wymianie jony sodu ulokowane są między ujemnie naładowanymi połałdowanymi warstwami utworzonymi z oktaedrów  $TiO_6$ . Drugi zaś, cechuje się budową zeolityczną. Parametry geometryczne tej struktury (wymiary okien oraz komór) nadają temu wysoką selektywność dla jonów cezu. Metodami eksperymentalnymi oznaczono właściwości strukturalne sorbentów, zachodzące w nich przemiany termiczne, porowatość oraz zdolności sorpcyjne. Badania zdolności sorpcyjnej sorbentów przygotowanych w postaci nanomateriałów (o mniejszej krystaliczności) wskazują na korzystniejszą kinetykę procesu sorpcji przypadku materiałów o mniejszej krystaliczności.

Wysoka odporność na degradację radiacyjną, termiczną i chemiczną oraz możliwość stosunkowo łatwego ich wkomponowywania w istniejące systemy zestalania odpadów czyni zaproponowane materiały interesującymi dla zastosowań w dezaktywacji odpadów powstających w energetyce jądrowej.



**Etap nr 5****pt. Modyfikowane związki naturalne jako sorbenty w procesach składowania nisko- i średnioaktywnych odpadów promieniotwórczych** (IChiTJ; dr L. Fuks)

W ciągu ostatnich lat prowadzone są liczne badania nad wykorzystaniem materiałów pochodzenia biologicznego do usuwania metali ciężkich ze ścieków i innych odpadów. Udowodniono, że metoda sorpcji metali ciężkich/promieniotwórczych w biomacie może stanowić korzystną alternatywę dla tradycyjnych metod fizycznych i chemicznych, zwłaszcza w przypadku ścieków zawierających metale w stężeniu poniżej 100 mg·L<sup>-1</sup>. Jako biosorbenty szczególnie silnie wiążące jony metali wykorzystywane są zarówno substancje pochodzenia zwierzęcego (chityna, chitozan), jak i roślinnego: celuloza, odpady z przemysłu spożywczego, produkcji antybiotyków, substancje uzyskiwane z wodorostów morskich – alginiany i karrageniany.

Prace przebiegały w dwóch kierunkach:

(A). Modyfikowane związki naturalne jako sorbenty w procesach składowania nisko- i średnioaktywnych odpadów radioaktywnych

W wykonanej pracy:

(1) Wykazano, że chemiczna modyfikacja aktualnie stosowanych sorbentów:

- alginianu wapnia, poprzez wprowadzenie dodatkowych grup karboksylowych mogących poprawić ich właściwości sorpcyjne;
- chitozanu, poprzez przyłączenie dodatkowej grupy poliaminooctowej jest procesem na tyle skomplikowanym, że nie należy się spodziewać ich komercyjnego zastosowania.

(2) Wykazano, że otrzymane sorbenty sferyczne alginianu wapnia, alginianu wapnia z bentonitem, alginian wapnia - EDTA, alginian wapnia - Fe, alginian baru i strontu wykazują dobrą zdolność sorpcyjną. Wyznaczono współczynniki podziału Cs(I), Sr(II), Eu(III) i Am(III) w układach sorpcyjnych zawierających 0,05 M NaNO<sub>3</sub>.

(3) Stopień oczyszczania roztworów zawierających radionuklidy Sr(II), Eu(III) i Am(III) przez sferyczne sorbenty z alginianu wapnia, alginianu wapnia z bentonitem, alginian wapnia -EDTA, alginianu baru i alginianu strontu wynosi ok. 85%. Stopień oczyszczenia roztworów przez sferyczny alginian wapnia o właściwościach magnetycznych wynosi 80%. W przypadku Cs(I) stopień oczyszczenia roztworu jest znacznie niższy dla wszystkich przebadanych sorbentów.

(4) Wykonano różnicową analizę termiczną DTG z termogravimetrią TG. Sorbenty sferyczne w temperaturze niewiele powyżej 200°C (alginian wapnia), a nawet 100°C (alginian wapnia z bentonitem) tracą ok. 90% swojej masy. Natomiast sorbenty takie, jak: alginian wapnia modyfikowany EDTA, alginian baru, alginian

strontu, oraz sorbenty komercyjne charakteryzują się stosunkowo wysoką temperaturą spalania. Sorbenty te w podobnej temperaturze (ok. 950°C) ulegają rozkładowi uzyskując masę, która stanowi 5-10% ich masy wyjściowej.

(5) Wykazano, że alginiany baru i strontu nie wykazują znacząco korzystniejszych właściwości sorpcyjnych od powszechnie stosowanego alginianu wapnia. Ze względu na wyższą cenę surowców do ich wytworzenia od ceny chlorku wapnia, zastosowanie tych sorbentów w celu zatężania ciekłych odpadów radioaktywnych nie jest procesem przyszłościowym.

(B). Poszukiwanie nowych, tanich sorbentów pochodzenia biologicznego do usuwania radioizotopów z roztworów wodnych przeznaczonych do składowania jako nisko- i średnioaktywne odpady radioaktywne.

Jako potencjalny materiał sorpcyjny do zatężania/oczyszczania wodnych roztworów odpadowych wybrano korzeń mniszka lekarskiego (*Taraxacum officinale* Web) zawierający polisacharyd – inulinę. Cena proponowanego materiału jest niezwykle korzystna. Wynosi ona poniżej 50 zł za 1 kg korzenia mniszka lekarskiego (cena detaliczna). W wykonanej pracy:

(1) Stwierdzono, że efektywność usuwania strontu(II) z ciekłych odpadów radioaktywnych przez sproszkowany korzeń popularnego w Europie chwastu – mniszka lekarskiego – wynosi około 80%. Z kolei, preparat zezwala na usunięcie około 90% ameryku(III) przy użyciu około 30 g mniszka na każdy litr odpadów ciekłych. Dalszy wzrost masy sorbenta nie przynosi dalszego wzrostu ilości usuniętego metalu. Oznacza to, że kaskada złożona z dwu sorbentów pozwala usunąć ok. 96% radioizotopu strontu, zaś z trzech - 99,5%.

(2) Obecność w odpadach środków silnie kompleksujących metale (czynniki dekontaminacyjne) nie wpływa znacząco na ilość usuniętych metali radioaktywnych. Pewne znaczenie w efektywności zestalania odpadów ciekłych może mieć zasolenie tych roztworów.

(3) Metale związane z sorbentem pozostają zaadsorbowane w sposób trwały i ich wymywanie nie przekracza 0,3 %.

(4) Termiczna obróbka uzyskanych odpadów stałych pozwala na kolejne zmniejszenie ich masy. Stwierdzono, że głównymi produktami gazowymi rozkładu sorbenta są dwutlenek węgla i para wodna.

*Sproszkowany korzeń mniszka lekarskiego został zgłoszony w Urzędzie Patentowym jako biosorbent radionuklidów występujących nisko- i średnioaktywnych odpadach ciekłych.*

**Etap nr 6****pt. Procesy hybrydowe w oczyszczaniu ścieków**

Działanie 1: Rozwój technik i technologii w zakresie technologii przerobu i postępowania z nisko i średnioaktywnymi odpadami promieniotwórczymi – procesy hybrydowe (IChiTJ; prof. G. Zakrzewska-Kołodziej)

Procesy hybrydowe, będące połączeniem kilku różnych procesów przebiegających w jednym aparacie, mogą być stosowane do przetwarzania ciekłych odpadów radioaktywnych do formy odpowiedniej do kondycjonowania z perspektywą ostatecznego składowania. Dzięki nim możliwym jest uzyskanie wyższych współczynników dekontaminacji niż każdym z procesów stosowanych osobno oraz wyższej selektywności wydzielenia wybranych składników.

W wykonanych badaniach zastosowano procesy membranowe – mikrofiltrację (MF) oraz ultrafiltrację (UF) – połączone z sorpcją lub kompleksowaniem. Związanie małych jonów z substancją makromolekularną, bądź sorbentem zdyspergowanym w roztworze powoduje wzrost rozmiarów oddzielanych cząstek, które w ten sposób mogą być zatrzymane przez membranę ultrafiltracyjną bądź mikrofiltracyjną. Po wytypowaniu sorbentów odpowiednich do sorpcji radionuklidów: kwasu alginowego i jego pochodnych, drożdży, gliny czerwonej, bentonitu oraz kilku zeolitów określono optymalne warunki prowadzenia procesów hybrydowych wykorzystujących zaprojektowane i zbudowane w IChiTJ instalacje membranowe o różnej konfiguracji do wydzielenia wybranych radionuklidów Co-60, Sr-85 oraz Cs-137. Wyniki przeprowadzonych badań wskazały, że zaproponowana metoda hybrydowa utylizacji odpadów jest skuteczna, gdyż umożliwia uzyskanie wysokich współczynników dekontaminacji i redukcję objętości materii radioaktywnej.

Działanie 2: Nowe materiały w procesach składowania nisko- i średnioaktywnych odpadów promieniotwórczych (ZUOP; mgr inż. M. Banach)

Odpady promieniotwórcze powinny być tak przetworzone i charakteryzować się takimi parametrami fizyko-chemicznymi, aby nie stworzyły zagrożenia dla ludzi i środowiska w całym okresie składowania. Podstawowym celem badań było wytypowanie najlepszego materiału do zestania odpadów promieniotwórczych, tak aby otrzymane tzw. produkty zestania odpadów promieniotwórczych, zapewniały odpowiedni poziom bezpieczeństwa dla ludzi i środowiska naturalnego w okresie 300 lat ich składowania.

W ramach przedkładanego projektu określone zostaną podstawowe parametry fizykochemiczne przygotowanych w pozostałych jednostkach wykonujących projekt produktów zestania i utrwalania odpadów promieniotwórczych symulujących odpady powstające w czasie eksploatacji elektrowni jądrowych: ługowalność, wytrzymałość mechaniczną,

odporność chemiczną i odporność radiacyjną. W tym celu przygotowane zostaną stanowiska do zestania modelowych odpadów promieniotwórczych zawierających  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{90}\text{Sr}$  oraz do badań ługowalności i odporności chemicznej.

W trakcie realizacji projektu badawczego przetestowano jedenaście zapraw cementowych pod kątem ich ewentualnego wykorzystania do zestania odpadów promieniotwórczych. W każdej z badanych zapraw cementowych zestano odpady promieniotwórcze o określonej aktywności Cs-137 i Sr-90, a następnie pobrane z nich próbki zostały poddane badaniom ługowalności, odporności chemicznej, wytrzymałości mechanicznej oraz na odporności radiacyjnej zgodnie z obowiązującymi w Polsce normami. Stwierdzono, że:

- wszystkie przebadane komercyjne zaprawy cementowe, odznaczają się wysoką wytrzymałością mechaniczną oraz dość niskim współczynnikiem wylugowania, jednak ilość zestalonego odpadu w stosunku do objętości formy stałej jest dość niska.
- zaprawy cementowe na bazie cementu portlandzkiego, opracowane we własnym zakresie są dobrą alternatywą dla zapraw komercyjnych. Cechują się wysoką efektywnością zestania oraz akceptowalnymi parametrami wytrzymałości mechanicznej oraz ługowalności.
- potwierdzono doświadczalnie wcześniejsze przypuszczenia dotyczące wpływu gliny czerwonej na zmniejszenie ługowalności radionuklidów z produktów zestania odpadów promieniotwórczych.
- spośród jedenastu przebadanych zapraw cementowych, na uwagę zasługują: Sika, Ceresid, CMPP08 oraz CMPP08+GCZ. Zaprawy te odznaczają się dobrą odpornością na ługowanie oraz wysoką odpornością chemiczną. Ponadto zaprawy te odznaczają się najlepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu z innymi przebadanymi w niniejszym projekcie badawczym zaprawami cementowymi.

**Etap nr 7****pt. Zmniejszenie radiotoksyczności odpadów promieniotwórczych, w tym metodami radiochemicznymi**

Działanie 1: Rozwój technik i technologii w zakresie zmniejszenia radiotoksyczności odpadów promieniotwórczych, w tym metodami radiochemicznymi (IChiTJ; prof. A. Bilewicz)

Odpady promieniotwórcze powstałe z eksploatacji elektrowni jądrowych są z jednej strony dużym zagrożeniem dla środowiska. Mogą być jednak one źródłem szeregu radioizotopów dla medycyny, a także innych cennych metali, np. z grupy platynowców dla katalizy. W zrealizowanej pracy opracowano warunki odzysku z odpadów promieniotwórczych radionuklidu  $^{106}\text{Ru}$  (radionuklidu stosowanego w medycynie nuklearnej) a także izolacji i unieszkodliwiania długożyciowych takich radionuklidów jak  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{60}\text{Co}$  i  $^{65}\text{Zn}$ .

Przeprowadzone badania wykazały, że w procesie ekstrakcji  $^{106}\text{Ru}$  z symulowanych wysokoaktywnych odpadów i reekstrakcji do fazy wodnej można otrzymać czysty preparat promieniotwórczy o parametrach pozwalających na wytworzenie źródeł mogących znaleźć zastosowanie w brachyterapii. Wykazano także, że nieorganiczne jonity oparte na związkach tytanu(IV) mogą z powodzeniem posłużyć zarówno do izolacji radionuklidów z ciekłych odpadów promieniotwórczych jak i do długotrwałego składowania.

Stwierdzono także, że makrocykl tetratioeterowy może z powodzeniem ekstrahować nieradioaktywny rod, a BTBP - pallad z wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych.

Działanie 2: Wytwarzanie za pomocą cyklotronu AIC-144 izotopów radioaktywnych służących do wykorzystania w badaniach dla potrzeb nad gospodarką wypalonym paliwem jądrowym (IFJ-PAN; prof. J. Mielwski)

Celem zadeklarowanych prac badawczych było opracowanie metod wydzielenia beźnośnikowych, neutronodeficytowych radionuklidów:  $^{124, 126}\text{I}$ ,  $^{100, 103}\text{Pd}$ ,  $^{99, 100, 101, 102}\text{Rh}$ ,  $^{95\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{234, 235}\text{Np}$  i  $^{230}\text{Pa}$  z aktywowanych protonami na cyklotronie AIC-144 odpowiednich tarcz stałych. Wymienione radionuklidy mogą być stosowane zarówno w badaniach analitycznych, jak i w medycynie nuklearnej. Ponadto radionuklidy I, Tc i Np są analogami długożyciowych radionuklidów obecnych w wypalonym paliwie jądrowym.

W tym celu przeprowadzono aktywację tarcz: z bezpostaciowego telluru i tlenku telluru (IV) dla otrzymywania radioizotopów I, z chlorku rodu(III) dla otrzymywania radioizotopów Pd, z rutenu i chlorku rutenu(III) dla otrzymywania radioizotopów Rh i Tc, z azotanu uranylu( $^{nat}\text{U}$ ) i z chlorku uranu( $^{235}\text{U}$ ) dla otrzymywania radioizotopów Np oraz azotanu toru(IV). Energię bombardujących protonów zmieniano w zakresie od 10 do 60 MeV w zależności od wartości funkcji wzbudzenia dla określonego układu tarcza-radionuklid.

Wydzielanie radionuklidów  $^{100, 103}\text{Pd}$  z aktywowanego chlorku rodu(III), radionuklidów  $^{234, 235}\text{Np}$  z aktywowanego azotanu uranylu( $^{nat}\text{U}$ ) i chlorku uranu( $^{235}\text{U}$ ) oraz radionuklidu  $^{230}\text{Pa}$  z aktywowanego azotanu toru(IV) oparto na chromatografii jonowymiennej. Chromatografię gazową ze stacjonarnym gradientem temperatury wzdłuż kolumny chromatograficznej (termochromatografia) zastosowano do wydzielenia: radionuklidów  $^{124, 126}\text{I}$  z bezpostaciowego telluru i tlenku telluru (IV) oraz radionuklidów  $^{99, 100, 101, 102}\text{Rh}$  i  $^{95\text{m}}\text{Tc}$  z rutenu i chlorku rutenu(III).

Działanie 3: Elektrochemiczne metody wydzielenia metali z odpadów promieniotwórczych (NCBJ-POLATOM; dr I. Cieszkowska)

Podczas reakcji rozszczepienia  $^{235}\text{U}$  powstaje znaczna ilość platynowców, takich jak pallad, rod czy ruten. Ze względu na ich wysoką cenę i powszechne zastosowanie ich odzysk z wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych powstałych po rozpuszczeniu elementów wypalnego paliwa jest w pełni uzasadniony.

Do wydzielenia rutenu ( $^{106}\text{Ru}$ ) z rafinatu powstałego po procesie ekstrakcji transuranowców wykorzystano metody elektrochemiczne. Opracowano i zoptymalizowano parametry elektrochemicznego wydzielenia rutenu na powierzchni elektrody platynowej. Opracowano także optymalne warunki procesu elektrolitycznego roztwarzania depozytu rutenowego związanego na powierzchni elektrody platynowej, celem odzysku jonów czystego metalu po jego wydzieleniu z roztworu kwasu azotowego. Zbadano możliwość wydzielenia rutenu z roztworów zawierających jony metali alkalicznych ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^{+}$ ).

Do wydzielenia strontu i cezu zastosowano cieczy jonowe. Przyjęto, że w celu rozdzielania radionuklidów Sr i Cs zastosowana zostanie metoda ekstrakcji w układzie dwóch faz ciecz-ciecz przy pomocy selektywnych związków makrocyklicznych. Po przeniesieniu jonów tych metali z fazy wodnej do cieczy jonowej, metale te będą wydzielane elektrochemicznie w postaci amalgamatów. Wykazano, że cieczą jonową charakteryzującą się największym zakresem stabilności elektrochemicznej dla ujemnych potencjałów, jest  $\text{Bu}_3\text{MeNTFSI}$ . Ciecz ta została wybrana jako medium do redukcji jonów metali alkalicznych, cezu i strontu. Określono warunki amalgamacji jonów Sr(II) i Cs(I) z roztworu cieczy jonowej. Zaproponowano procedurę procesu wydzielenia jonów Ru(III), Sr(II) i Cs(I) z mieszaniny symulującej roztwór rafinatu.

## Etap nr 8

### pt. Fizykochemiczne technologie kondycjonowania odpadów promieniotwórczych i wypalnego paliwa

Jedną z głównych przeszkód w rozwoju energetyki jądrowej jest kwestia unieszkodliwiania i magazynowania wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych HLW (High-Level Waste), powstających w czasie eksploatacji reaktorów jądrowych, ze względu na zawartość np. uranu (w ilości 95%). Ponadto, w HLW znajduje się od 50 do 60 pierwiastków, między innymi: pluton, mniejsze aktywności: neptun, ameryk, kiur oraz w większych ilościach: ruten, pallad, cez i stront.

Materiały ceramiczne, będące obiektem badań wykonywanych w ramach celu szczegółowego 5, charakteryzują się wieloma unikalnymi własnościami, wymaganymi dla materiałów przewidzianych do użycia w energetyce jądrowej. Do najważniejszych należy zaliczyć: wysoką temperaturę topnienia, odporność korozyjną i dużą stabilność chemiczną.

Z tych względów ceramiki są podstawową formą materiałów stosowanych jako matryce immobilizacji produktów rozszczepienia, a także jako paliwa jądrowe.

Materiały przewidziane do składowania plutonu określa się jako matryce immobilizacji, zaś materiały przewidziane do inkorporacji atomów plutonu w celu użycia w reaktorach energetycznych lub transmutacyjnych - jako matryce inertne i transmutacyjne. Wszystkie te materiały ceramiczne, oprócz wymienionych uprzednio cech muszą charakteryzować się dużą odpornością na defektowanie radiacyjne i zdolnością do wbudowania w ich strukturę kationów pierwiastków rozszczepialnych i produktów rozszczepienia. Przewiduje się, że matryce inertne i transmutacyjne po wykorzystaniu w reaktorze nie będą już dalej przetwarzane, lecz magazynowane w składowiskach. Oznacza to konieczność spełnienia kolejnych warunków: odporności na działanie wody oraz stabilności chemicznej w szerokim zakresie stężeń domieszek.

Otrzymanie materiałów spełniających wszystkie powyższe warunki jest poważnym problemem technologicznym i powoduje intensywne badania różnych materiałów pod kątem ich przydatności jako matryce. Obecnie rozważane są następujące materiały: szkła o różnym składzie, materiały Synroc (składem chemicznym oraz budową odpowiadające skałom naturalnym, np. perowskitowi),  $ZrO_2$ ,  $MgAl_2O_4$ , SiC, ZrC oraz różne pirochlory, np.  $Gd_2Ti_2O_7$ ,  $Gd_2TiZrO_7$  i  $Gd_2Zr_2O_7$ . Paleta tych materiałów ulega szybkim zmianom, a prace badawcze nad wykorzystaniem plutonu jako paliwa do reaktorów energetycznych w dużym stopniu zależą od możliwości syntezy, domieszkowania i poznania własności tych materiałów.

Działanie 1: Otrzymywanie szkieł krzemionkowych oraz materiałów typu SynRock (IChITJ; dr A. Deptuła)

Metodami zol-żel oraz kompleksowej metody zol-żel (CSGP) wykonano syntezę szkieł krzemionkowych, szkieł borokrzemianowych oraz materiałów typu Synrock - perowskitu, cyrkonolitu oraz hollandytu - oraz wykonano optymalizację warunków prowadzenia procesów. Materiały otrzymane obydwoma wariantami metody zol - żel suszono, obrabiano termicznie w powietrzu i formowano do postaci monolitów lub proszków. W trakcie syntezy, do wyżej wymienionych materiałów wprowadzono surogaty wysokoaktywnych odpadów jądrowych, a następnie wykonano liczne testy analityczne oraz zbadano ich podstawowe właściwości fizykochemiczne. Testy otrzymanych materiałów wykazały ich znaczną odporność chemiczną oraz trwałość mechaniczną - porównywalną, a nawet wyższą niż wartości literaturowe.

Działanie 2: Analiza własności pirochloru w warunkach narażenia na defektowanie radiacyjne (ITME; prof. J. Jagielski)

W ramach przeprowadzonych badań opracowano innowacyjną metodę syntezy pirochlorów opartą o wykorzystanie nanoproszków tlenkowych i zbadano wpływ parametrów syntezy na strukturę i skład uzyskanego materiału. Opracowano też własne materiały wyjściowe o strukturze nanometrycznej. Uzyskane próbki badano przy użyciu metod mikroskopowych i rentgenowskich. Wytworzony materiał charakteryzuje się lepszą strukturą od materiału referencyjnego uzyskanego z Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre - LEMHE Uniwersytetu w Orsay we Francji.

Próbki uzyskanych pirochlorów były defektowane przy użyciu wiązek jonów zarówno w zakresie oddziaływań elastycznych (jądrowych) jak i nieelastycznych (jonizacyjnych) w sposób zapobiegający aktywacji próbek w trakcie defektowania. Następnie, zbadano wpływ defektowania radiacyjnego na własności mechaniczne. Uzyskane wyniki potwierdziły przydatność pirochlorów do zastosowania jako matryce immobilizacji odpadów radioaktywnych i do zastosowania jako paliwo typu inertna matryca w nowych generacjach reaktorów jądrowych.

Działanie 3: Materiały dla unieszkodliwiania stałych odpadów nisko- i średnioaktywnych (AGH; dr P. Stoch)

Witryfikacja jest obecnie jedną z najskuteczniejszych metod unieruchamiania odpadów radioaktywnych. Polega ona na wbudowywaniu metali szkodliwych w strukturę odpornych na działanie czynników zewnętrznych szkieł. W efekcie, zostają one skutecznie związane w szklistej matrycy pozwalając na ich bezpieczne składowanie w geologicznej skali czasu. Najpowszechniej obecnie stosowanymi szklami do tego celu są szkła borokrzemianowe o składzie dostosowanym do rodzaju powstających w danym kraju odpadów. Na podstawie przeprowadzonej analizy średniego składu chemicznego nisko- i średnioaktywnych krajowych odpadów radioaktywnych zaproponowano skład szkła, które będzie mogło służyć jako matryca do ich immobilizacji. Proponowane szkło jest szkłem borokrzemianowym o składzie 56,0 -  $SiO_2$ , 8,0 -  $Al_2O_3$ , 15,0 -  $B_2O_3$ , 21,0 -  $Na_2O$  (% masowy). W toku prowadzonych prac badawczych stwierdzono, że charakteryzuje się ono niską temperaturą topnienia, wysoką trwałością termiczną oraz bardzo dobrą odpornością na działanie wody. Elastyczność jego struktury pozwala na wprowadzenie do 30 % mas. symulowanego odpadu. Niska temperatura topienia umożliwia zastosowanie niskiej temperatury procesu witryfikacji, co obniża koszty oraz redukuje parowanie składników lotnych typu  $^{137}Cs$ .

Szklą borokrzemianowe w bardzo ograniczonym zakresie nadają się do wiązania odpadów zawierających znaczne ilości soli (chlorki, siarczany). Zaproponowano więc; aby taką grupę odpadów zabezpieczać w szklach fosforanowych. Na podstawie danych literaturowych oraz przeprowadzonych badań wybrano szkło o składzie 60  $P_2O_5$  - 40  $Fe_2O_3$ . Szkło takie cechuje się niską temperaturą topnienia oraz niską lepkością,



co powoduje znaczne skrócenie czasu i obniżenie temperatury procesu witrafikacji. Przeprowadzone badania wykazały, że szkło to podobnie jak zaproponowane szkło borokrzemianowe charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością chemiczną i stabilnością termiczną.

Przeprowadzone badania umożliwiły sformułowanie także podstaw modelu teoretycznego wiązania odpadu w szkło.

#### Etap nr 9

#### p.t. Wykorzystywanie wyodrębnionych pierwiastków z wypalonego paliwa do wytwarzania prekursorów paliwa dla reaktorów nowej generacji

(IChiTJ; dr inż. M. Brykała)

W ramach wykonanych badań opracowano metodę syntezy węglików i azotków uranu opartą na wykorzystaniu wspomnianego już procesu Kompleksowego Procesu Zol-Żel (CSGP). Otrzymywanie węglików i azotków uranowych odbywa się na drodze syntezy materiałów ceramicznych ze szczególnie jednorodnych roztworów koloidalnych askorbinowo-uranylowych ze zdyspergowaną sadzą. Kwas askorbinowy poza swoją funkcją kompleksowania jonu uranylowego spełnia jednocześnie rolę dyspergenta sadzy. W zależności od sposobu żelowania otrzymanych dyspersji sadzy w zolach askorbinowo-uranylowych końcowy produkt może przyjąć postać proszków nieregularnych lub ziaren sferycznych o średnicy poniżej 100 µm.

Ostatnim etapem syntezy jest proces redukcji karbo-termicznej (karbonizacji), którego parametry zostały tak dobrane, aby zachować wprowadzony amorficzny węgiel w ilości niezbędnej do uzyskania węgla uranu  $UO_2-C$ . Proces ten prowadzi się w warunkach beztlenowych, gdyż w przeciwnym razie zachodzi utlenianie wprowadzonego węgla, jednocześnie w sposób niedestruktywnych dla otrzymanych żeli askorbinowo-uranylowych.

Wyniki wykonanej analizy dyfraktometrycznej potwierdziły, że otrzymany produkt jest węglikiem uranu (UC). Charakteryzuje się on niestety małą odpornością na wilgoć (nawet obecną w powietrzu) i na tlen. A więc, może się on utleniać do tlenków i tworzyć węglowodory. Przechowywanie węgla wymaga więc specjalnych warunków, które gwarantują atmosferę ochronną.

Otrzymane próbki oksywęgla uranu posłużyły, z kolei, do badań nad procesem azotowania prowadzącym do otrzymania azotku uranu. Okazało się przy tym, że związek ten także charakteryzuje się małą odpornością na wilgoć (nawet z powietrza) i tlen i może ulegać rozkładowi na drodze utleniania. Wyniki analizy dyfraktometrycznej potwierdziły obecność w badanej próbce azotku uranu, który znajduje się w mieszaninie z ditlenkiem uranu.

Reasumując, wyniki przeprowadzonych badań po-

twierdzą, że przy zastosowaniu opisanych metod - Kompleksowy Proces Zol-Żel i Metody Podwójnej Ekstrakcji oraz odpowiednich warunków procesów termicznych możliwe jest otrzymanie węgla uranu oraz azotku uranu. Wyeliminowanie możliwości kontaktu próbek z powietrzem umożliwi otrzymanie czystych związków węgla lub azotku uranu, a nie w mieszaninie z ditlenkiem uranu.

#### Podsumowanie formalne

##### (1) Wskaźniki produktu

Liczba jednostek naukowych zaangażowanych w wykonanie zadania badawczego	8
Liczba przedsiębiorstw zaangażowanych w wykonanie zadania badawczego	-
Wartość nakładów ogółem na realizację zadania badawczego	10 mln zł
Liczba zgłoszonych wynalazków oraz wzorów użytkowych i przemysłowych będących wynikiem zadania badawczego	4

##### (2) Wskaźniki rezultatu

Liczba publikacji będących wynikiem zadania badawczego w czasopismach naukowych objętych <i>Essential Science Indicators</i>	17 (lista MNIŚZW A) oraz 12 (lista MNIŚZW B)
Liczba międzynarodowych i krajowych konferencji, na których zaprezentowano wyniki prac prowadzonych w ramach zadania badawczego	105
Liczba opracowanych w efekcie realizacji zadania badawczego nowych rozwiązań technologicznych i organizacyjnych, instalacji, urządzeń, systemów itp.	1
Liczba obronionych prac inżynierskich, licencjackich i magisterskich w zakresie tematyki zadania badawczego	9
Liczba rozpoczętych rozpraw doktorskich i habilitacyjnych w zakresie tematyki zadania badawczego	8

dr Leon Fuks,  
mgr Agata Oszczak,  
Zakład Naukowy - Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,  
Warszawa

#### Przypisy

- <http://www.ure.gov.pl/pl/urząd/współpraca-miedzynarod/2829,dok.html>
- Uchwała nr 202/2009 Rady Ministrów RP z dnia 10 listopada 2009 r. *Polityka energetyczna Polski do 2030 roku* <http://www.mg.gov.pl/files/upload/8134/Polityka%20energetyczna%20ost.pdf>