A XIV-a Conferinţă internaţională – multidisciplinară,
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii româneşti",
SEBEŞ, 2014

IMOBILIZAREA UNOR DEŞEURI RADIOACTIVE ÎN SISTEME VITROASE PE BAZĂ DE PLUMB

Mioara ZAGRAI, Elena Maria PICĂ, Eugen CULEA,
Liviu BOLUNDUŢ, Nicolae DURA, Loredana RUS, Simona RADA

IMOBILIZATION OF THE RADIOACTIVE WASTES IN VITREOUS SYSTEMS ON THE BASED OF LEAD

Immobilization of radioactive wastes by the vitrification method is a well-established process that was selected because glass is highly stable, very durable and has the ability to incorporate a wide variety of chemical contaminants. In this work, we propose a study of the structural and behaviour properties of lead glasses with $xGd_2O_3\cdot(100-x)[4PbO_2\cdot Pb]$ composition where x=0-50%mol Gd_2O_3 in view of the possible applications as alternative of immobilization of the radioactive wastes.

One of the most important requirements for the technology used in the immobilization of nuclear wastes is to include as much as possible waste per unit mass of the host vitreous matrix. We were synthesized the gadolinium-lead glasses up to 50% mole Gd_2O_3. EPR data suggest that the gadolinium ions at high contents have a behaviour of network former and not network modifier.

Keywords: bottles, Gadolinium-based lead, IR spectroscopy and RES, waste

Cuvinte cheie: sticle pe bază de gadoliniu-plumb, spectroscopie IR şi RES, deşeuri

1. Introducere

Imobilizarea deşeurilor radioactive prin vitrifiere este un proces bine stabilit care a fost studiat mai intens în ultimii 40 de ani.

O alternativă la procesele de vitrifiere ale deşeurilor radioactive implică studiul altor compoziţii de sticle care să ofere avantaje prin temperatura de procesare redusă (comparativ cu sticlele borosilicate) şi să îmbunătățească durabilitatea chimică (comparativ cu sticlele fosfat). În acest sens propunem utilizarea unei sticle pe bază de plumb cu compoziţia $4PbO_2 \cdot Pb$, care pe lângă avantajele enumerate mai sus este rezistentă la radiaţii. În vederea investigării şi simulării comportamentului matricei gazdă la doparea cu deşeu radioactiv aceasta a fost dopată cu ioni de gadoliniu deoarece "mimează" foarte bine comportamentul actinidelor şi nu sunt radioactivi simplificând condiţiile lucrării de cercetare.

Cea mai importantă cerinţă necesară pentru tehnologia de imobilizare a deşeurilor nucleare este să include o cantitate cât mai mare de deşeu per unitatea de masă a matricei vitroase gazed [1-3]. Din acest motiv propunem înglobarea unui conţinut de până la 50 % Gd_2O_3 într-o matrice pe bază de plumb rezistentă la radiaţii.

2. Partea experimentală

Sistemele vitroase pe bază de plumb dopate cu ioni de gadoliniu cu compoziţia $xGd_2O_3 \cdot (100-x)[4PbO_2 \cdot Pb]$ unde x = 0-50 % moli Gd_2O_3 au fost obţinute prin metoda subrăcirii topiturii. Materialele de start au fost: PbO_2, pulbere de plumb metalic şi Gd_2O_3 de puritate ridicată. Amestecurile de substanţe conform formulelor prestabilite, în proporţii stoechiometrice ale matricei gazdă şi cu conţinutul dorit de ion de pământ rar au fost mojarate, omogenizate mecanic cu ajutorul unei mori cu bile şi apoi au fost topite într-un creuzet de alumina sinterizată folosind un cuptor electric. Cuptorul electric a fost setat pentru menţinerea unei temperaturi constante de 950 ^{0}C. Pentru obţinerea probelor s-a folosit metoda subrăcirii topiturilor, adică răcirea bruscă a probelor la temperatura camerei pe o placă de oţel inoxidabil.

Pentru determinarea proprietăţilor structurale şi comportamentale ale probele sintetizate s-au efectuat investigaţii de difracţie de raze X, spectroscopie IR şi RES.

Difractogramele de raze X au fost obţinute la temperatura camerei cu ajutorul unui difractometru Shimadzu de tip XRD – 6000, folosind un monocromator de grafit pentru un tub cu anod de cupru (cu lungimea de undă, λ = 1, 54 Å).

Pentru obţinerea difractogramelor s-au folosit probe sub formă de pulberi.

Spectrele de absorbţie IR au fost înregistrate la temperatura camerei folosind spectrometrul InfraRoşu cu Transformată Fourier (FTIR) de tip JASCO 6200. Probele au fost dispersate în KBr.

Măsurătorile de spectroscopie de Rezonanţă Electronică de Spin (RES) au fost realizate la temperatura camerei, în banda de frecvenţă X, utilizând spectrometrul Adani PS 8400. Pentru investigaţii s-au folosit pulberi fin mojarate cu probele de analizat care au fost introduse în tubuşoare de sticlă.

3. Rezultate şi discuţii

3.1. Investigare structurală prin măsurători de difracţie de raze X

Difractogramele obţinute pentru sistemul cu compoziţia $xGd_2O_3 \cdot (100-x)[4PbO_2 \cdot Pb]$ unde x = 30-50 % moli Gd_2O_3 sunt prezentate în figura 1. Analiza difractogramelor indică două halouri largi pentru probele cu x ≤ 40 % moli, caracteristice structurii amorfe. Pentru proba cu x = 50 % moli Gd_2O_3, s-a obţinut o vitroceramică deoarece prezintă câteva maxime slabe de difracţie care nu au putut fi detectate (picurile de la 24,7, 28,4 şi 34,32) şi care indică apariţia în cantităţi mici a unei faze cristaline.

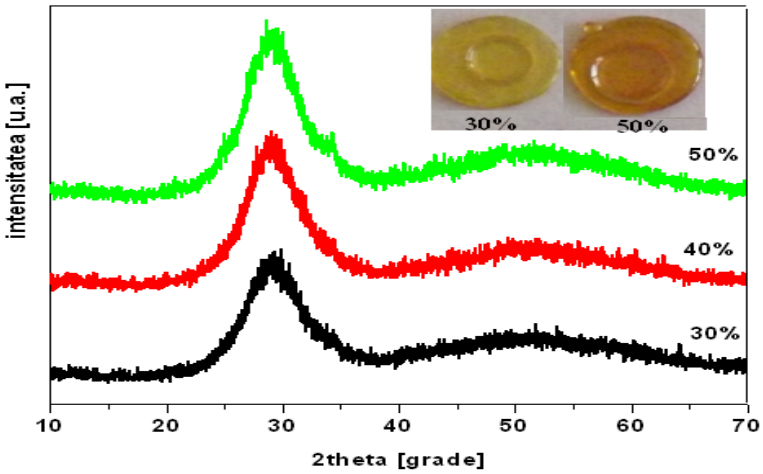

Fig. 1 Difractogramele de împrăştiere cu raze X pentru sistemul $xGd_2O_3 \cdot (100-x)[4PbO_2 \cdot Pb]$ cu x = 30-50 % moli Gd_2O_3

3.2. Investigare structurală prin spectroscopie FTIR

Pentru a obţine informaţii despre modul în care unităţile structurale din sistemul $xGd_2O_3 \cdot (100-x)[4PbO_2 \cdot Pb]$ se modifică cu creşterea conţinutului de ion de pământ rar probele au fost investigate prin spectroscopie IR. Spectrele de absorţie FTIR ale sistemului vitros cu compoziţia $xGd_2O_3 \cdot (100-x)[4PbO_2 \cdot Pb]$, unde x = 0-50 % moli Gd_2O_3 sunt prezentate în figura 2.

Analiza spectrelor FTIR sugerează faptul că reţeaua vitroasă este compusă din unităţi structurale: $[PbO_3]$, $[PbO_4]$ şi $[PbO_6]$. Astfel, benzile IR de absorbţie localizate la ~470 cm^{-1} sunt atribuite vibraţiilor de deformare Pb-O-Pb şi O-Pb-O din unităţile structurale $[PbO_4]$ [4-8]. Benzile situate în regiunea dintre 1040 şi 1120 cm^{-1} corespund de asemenea vibraţiilor de alungire Pb-O din unităţile structurale $[PbO_4]$. Banda situată la ~875 cm^{-1} poate fi datorată vibraţiilor de alungire ale legăturii Pb-O din unităţile structurale $[PbO_6]$. Benzile centrate în domeniul dintre 680 şi 850 cm^{-1} sunt atribuite vibraţiilor de alungire Pb-O din unităţile piramidale $[PbO_3]$.

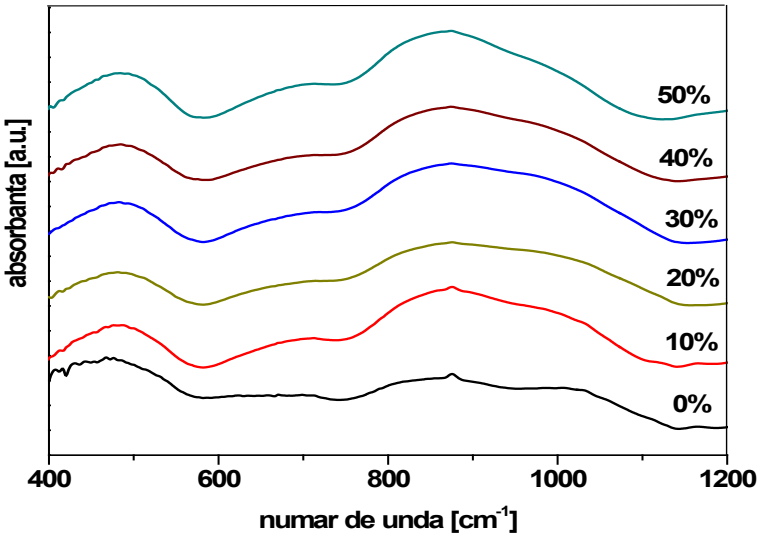

Fig. 2 Spectrele FTIR ale sistemului vitros $xGd_2O_3 \cdot (100-x)[4PbO_2 \cdot Pb]$ unde x = 0-50 % moli

Introducerea de ion de pământ rar în matricea vitroasă gazdă produce câteva modificări structurale importante prin creşterea concentraţiei de Gd_2O_3 şi anume:

i) - pentru concentraţii cuprinse între 0 % ≤ x ≤ 20 % moli Gd_2O_3 se constată o deplasare a benzilor de absorbţie IR spre numere de undă mai mari indicând o relaxare a matricei gazdă prin transformarea câtorva unităţi structurale [PbO_3] în unităţi structurale [PbO_4];

ii) - pentru un conţinut de Gd_2O_3 cuprins între 20 % < x ≤ 40 % moli se observă o tendinţă de deplasare spre numere de undă mai mici a benzilor cuprinse între 670 şi 110cm^{-1} indicând transformarea matricei pe bază de plumb în reţea pe bază de gadoliniu-plumb.

iii) - pentru probele cu x ≥ 50 % moli Gd_2O_3 benzile IR devin mai înguste şi ascuţite indicând tendinţa de transformare a sticlei în vitroceramică, în agreement cu datele de difracţie de raze X.

Analiza datelor IR şi a difractogramele de raze X indică faptul că matricea pe bază de plumb este bună gazdă pentru ionii de gadoliniu până la conţinuturi înalte de peste 40 % moli. Ca urmare, rezultatele noastre sugerează faptul că conţinuturi destul de înalte de deşeu radioactiv ar putea fi înglobate în matricea pe bază de plumb.

3.3. Investigarea structurală şi comportamentală a ionilor de pământ rar prin spectroscopie RES

În vederea studierii unor informaţii legate de geometria structurală şi numărul de coodinare al ionului de gadoliniu Gd^{+3} în matricea gazdă, probele au fost investigate prin spectroscopie RES.

Spectrele RES obţinute pentru probele din sistemul cu compoziţia $xGd_2O_3 \cdot (100-x)[4PbO_2 \cdot Pb]$ pe un domeniu larg de concentraţii 20 ≤ x ≤ 50 % moli Gd_2O_3 sunt prezentate în figura 3.

Spectrele RES prezintă următoarele linii de rezonanță centrate la g~6, 2,8 şi 2, valori tipice pentru ionii de Gd^{+3} uniform distribuiţi în matrici oxidice vitroase. Cele trei linii de rezonanţă localizate la g~6, 2,8 şi 2 sunt caracteristice aşa numitului spectrului în formă de ”U” şi este datorat ionilor de gadoliniu Gd^{+3} situaţi în vecinătăţi de diferite simetrii (tetraedrice, octaedrice şi cubice cu distorsiuni moderate) supuse câmpului cristalin slab şi având un număr de coordinare mai mare decât şase [9-12].

Creşterea conţinutului ionilor de gadoliniu din matricea gazdă modifică liniile de rezonanţă caracteristice astfel:

- linia de rezonanţă situată la g~6 scade în intensitate cu creşterea conţinutului de oxid de gadoliniu şi este o trăsătură

caracteristică a spectrului în formă de U pentru ioni de pământ rar izolaţi (în sensul absenţei clusterizării) într-o varietate largă de situsuri;

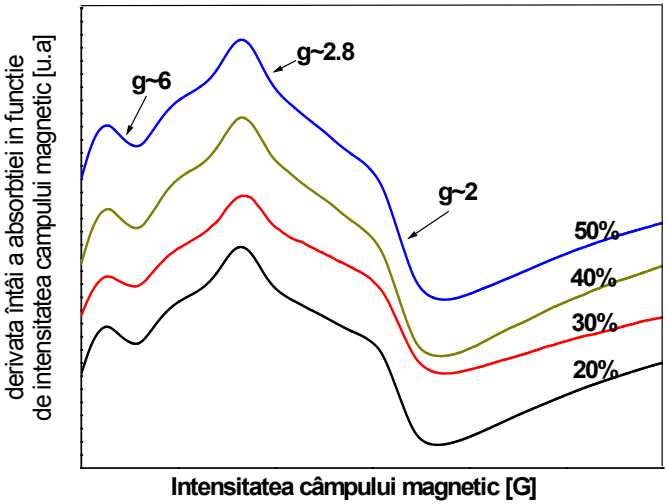

Fig. 3 Spectrele RES ale sistemului vitros cu compoziţia $xGd_2O_3 \cdot (100-x)[4PbO_2 \cdot Pb]$, unde x = 20-50 % moli Gd_2O_3

- intensitatea liniei de rezonanţă situată la g~2,8 pare să fie uşor afectată de creşterea conţinutului de oxid de gadoliniu din sticlă;
- intensitatea liniei de rezonanţă situată la g~2 creşte uşor în intensitate cu creşterea de oxid de gadoliniu din sticlă şi este asociată cu creşterea ionilor de gadoliniu predominant clusterizaţi. Intensitatea destul de slabă a liniei RES datorată clusterilor chiar la conţinuturi înalte de Gd_2O_3 (40-50 % moli) poate fi datorată migrării ionilor de pământ rar în interiorul matricei gazdă şi astfel participă în matricea gazdă ca poziţii mai mult formatoare de reţea decât modificatoare. Deci, ionii de Gd^{+3} vor coordina mai mult cu ionii de oxigen nelegaţi producând o descreştere a numărului de ioni Gd^{+3} individuali.

În concluzie, se poate menţiona că ionii de gadoliniu sunt suspectaţi de îmbunătăţirea mediului lor şi de o comportare predominant formatoare de reţea, şi mai puţin modificatoare de reţea, cum era de aşteptat la concentraţii ridicate de Gd_2O_3. În acord cu aceste rezultate, se poate preciza că cei mai mulţi ioni de gadoliniu nu sunt localizaţi în clusteri ci în poziţii formatoare sau modificatoare de

reţea. Această comportare neobişnuită pentru ionii de pământ rar explică abilitatea formării sticlei până la 40 mol % Gd_2O_3, motiv pentru care o recomandăm ca ideală pentru aplicaţii în tehnologia deşeurilor nucleare.

4. Concluzii

■ Metoda vitrifierii a fost acceptată ca una dintre cele mai potrivite tehnici pentru stabilizarea diferitelor forme de deşeuri şi reziduuri solide rezultate de la incinerarea deşeului datorită costurilor reduse, reducerea unui volum mare de deşeu, abilitatea de a produce alte materiale, reutilizarea sticlelor obţinute pentru diferite aplicaţii tehnologice.

■ Sticlele pe bază de plumb par a fi bune gazde pentru deşeurile nucleare datorită temperaturii de procesare scăzute (950 ^{0}C) comparativ cu cele borate (≥ 1200 ^{0}C), solubilitate mare în deşeuri (până la 40 % moli Gd_2O_3), durabilitate chimică îmbunătăţită comparativ cu sticlele fosfatice şi rezistenţă la radiaţii. Efectul conţinutului ionului de gadoliniu pe compoziţia şi abilitatea de a obţine sticle a fost investigat prin difracţie de raze X, spectroscopie IR şi RES.

■ În vederea depozitării sticlelor imobilizate cu deşeuri nucleare este necesară o caracterizare viitoare mult mai detaliată din punct de vedere a durabilităţii chimice, a capacităţii de a absorbi apă (umiditate), rezistenţei la radiaţii, stabilităţii chimice la temperaturi cuprinse între 100-300 ^{0}C deoarece unele sticle pot suferi fenomene de cristalizare (datele de literatură indică faptul că scoarţa pământului poate atinge astfel de temperaturi prin depozitarea deşeurilor nucleare).

ACKNOWLEDGMENT

Această lucrarea a fost realizată beneficiind de sprijinul Şcolii Doctorale a Universității Tehnice din Cluj-Napoca.

BIBLIOGRAFIE

[1] Jantzen, C.M., *J. Non-Cryst. Solids,* 84, 1986, 215.
[2] Sales, B.C., *Materials Reseach Society Bulletin*, XII(5), 1987, 32.
[3] Rada, S., Culea, E., Culea, M., *Borate-Tellurate Glasses: An Alternative of Immobilization of the Hazardous Wastes*, 2010, Nova Science Publishers, Inc., New York.Rada S, Culea E., Rada M., *Mater. Chem. Phys*., 128, 2011, 464.Rada S., Neumann M., Culea E., *Solid State Ionics,* 181, 2010, 1164.

[4] Rada, M., Bolundut, L., Pica, M., Zagrai, M., Rada, S., Culea, E., *J. Non-Cryst. Solids,* 365, 2013, 105.
[5] Ramana, M.V., Lakshimi, P.S., Siva Kumar, K., Sathyanarayan, S. Sastry, G., *Phys. Stat. Sol. A*, 126(2), 1991.
[6] Iton, I. E., Brodbeck, C. M., Suib, S. L., Stucky, G. D., *J. Chem. Phys*., 79, 1983, 1185.
[7] Legein, C., Buzare, J.Y., Silly, G., Jacoboni, C., *J. Phys. Condens. Matter,* 8, 1996, 4339.
[8] Ardelean, I., Griguta, L., *J. Non-Cryst. Solids,* 353, 2007, 2363.
[9] Culea, E., Milea, I., *J. Non-Cryst. Solids,* 189, 1995, 246.
[10] Brodbeck, C.M., Iton, I. E., *J. Chem. Phys.*, 83, 1985, 4285.

Drd. Mioara ZAGRAI
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
miozagrai@yahoo.com
Prof. univ. Dr. chim. Elena Maria PICĂ
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
empica@yahoo.com
Prof. Dr. fiz. Eugen CULEA
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
eugen.culea@phys.utcluj.ro
Asist. Dr. chim. Liviu Călin BOLUNDUŢ
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
Drd. Loredana RUS
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
Șef lucr.Dr. chim. Simona RADA
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca
simona.rada@phys.utcluj.ro