

Научная статья
УДК 621.039.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.011

ИММОБИЛИЗАЦИЯ Cs-137 В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ, РОЛЬ ЦЕОЛИТА Na-Y И МЕТОД СИНТЕЗА

**Олег Олегович Шичалин¹, Евгений Константинович Папынов², Антон Алексеевич Белов³,
Никита Павлович Иванов⁴, Иван Гундарович Тананаев⁵**

^{1–4}Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

^{1, 5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹shichalin.oo@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2441-6209>

²papynov.ek@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1185-7718>

³belov.aa@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3120-819X>

⁴ivanov.np@dvfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7651-2091>

⁵geokhi@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Аннотация

Проблема обезвреживания жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является одной из ключевых в ядерной энергетике. Исследована иммобилизация высокоактивного радионуклида ¹³⁷Cs в керамические матрицы на основе цеолита NaY, предварительно насыщенного цезием. Сравнивались четыре метода консолидации: холодное прессование с последующим спеканием (CPS), CPS с микроволновым нагревом (MW), горячее прессование (HP) и искровое плазменное спекание (SPS). Установлено, что метод SPS при 1 000 °C и времени выдержки 5 мин позволяет получить керамику с наивысшими функциональными характеристиками: скорость выщелачивания ионов Cs⁺ составила 2,3·10⁻⁸ г/(см²·сут), микротвердость — 619 HV, плотность — 2,721 г/см³. Высокие показатели обусловлены формированием однородной мелкозернистой структуры с изоструктурными фазами поллучита CsAlSiO₄ и нефелина Na₈Al₄Si₄O₁₈ кубической сингонии. Метод HP также показал сокращение времени обработки до 5 мин и высокую микротвердость (587 HV), однако скорость выщелачивания была на два порядка выше. Методы CPS и MW не привели к значительному улучшению свойств по сравнению с SPS. Полученные SPS-керамики соответствуют требованиям международного стандарта ISO 6961:1982.

Ключевые слова:

цеолит NaY, радионуклид цезия-137, алюмосиликатные матрицы, иммобилизация, искровое плазменное спекание, скорость выщелачивания

Финансирование:

синтез материалов

Abstract

The problem of liquid radioactive waste (LRW) treatment is a key challenge in nuclear energy. This work investigates the immobilization of the high-activity radionuclide ^{137}Cs in ceramic matrices based on cesium-saturated NaY zeolite. Four consolidation methods were compared: cold pressing and sintering (CPS), CPS with microwave heating (MW), hot pressing (HP), and spark plasma sintering (SPS). It was found that the SPS method at 1000 °C and a holding time of 5 min makes it possible to obtain ceramics with the highest functional characteristics: the leaching rate of Cs^+ ions was $2.3 \cdot 10^{-8} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{day})$, microhardness – 619 HV, density – $2.721 \text{ g}/\text{cm}^3$. The high performance is due to the formation of a homogeneous fine-grained structure with isostructural phases of pollucite CsAlSiO_4 and nepheline $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ of cubic syngony. The HP method also showed a reduction in processing time to 5 min and high microhardness (587 HV), but the leaching rate was two orders of magnitude higher. CPS and MW methods did not lead to a significant improvement in properties compared to SPS. The obtained SPS ceramics meet the requirements of the international standard ISO 6961:1982.

Keywords:

NaY zeolite, cesium-137 radionuclide, aluminosilicate matrices, immobilization, spark plasma sintering, leaching rate

Funding:

Synthesis of the materials, spark plasma sintering of ceramics, and studies of structural and functional properties were carried out within the framework of State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, topic No.-2023-0003.

For citation:

Immobilization of Cs-137 in aluminosilicate matrices: The role of Na-Y zeolite and synthesis methods / O. O. Shichalin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 68–72. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.011.

Введение

Радионуклид ^{137}Cs является одним из наиболее опасных компонентов ЖРО из-за его длительного периода полураспада (30,17 лет), высокой удельной активности и высокой экологической подвижности [1; 2]. Одним из наиболее эффективных методов финального обращения с такими отходами является их иммобилизация в стойкие керамические матрицы [3; 4]. Цеолиты, в частности NaY типа фожазит, являются перспективными сорбентами-прекурсорами для иммобилизации цезия благодаря высокой сорбционной емкости и способности при термообработке трансформироваться в прочные алюмосиликатные фазы, такие как поллуцит (CsAlSiO_4) и нефелин (NaAlSiO_4) [5; 6]. Однако свойства конечного керамического продукта критически зависят от метода консолидации порошкового прекурсора. В данной работе проведено сравнительное исследование влияния различных методов спекания (CPS, MW, HP, SPS) на фазовый состав, микроструктуру, физико-механические свойства и гидrolитическую стойкость керамических матриц на основе цеолита NaY, насыщенного цезием.

Материалы и методы

Наноразмерный порошок цеолита NaY был синтезирован гидротермальным методом при 110 °C [7]. Насыщение цезием проводили из модельного раствора NaCl (5 г/л) в течение 24 ч. Консолидацию проводили четырьмя методами: 1) CPS — холодное прессование при 200 МПа с последующим спеканием в муфельной печи при 1 000 °C в течение 1–5 ч; 2) MW — холодное прессование при 200 МПа с последующим микроволновым спеканием при 1 000 °C в течение 0,5–1 ч; 3) HP — горячее прессование в графитовой пресс-форме при 1 000 °C, 57,3 МПа, 5 мин; 4) SPS — искровое плазменное спекание в установке SPS-515S при 800–1 000 °C, 57,3 МПа, 5 мин.

Фазовый состав изучали на дифрактометре

что термическое разложение цеолитной фазы и кристаллизация целевых фаз поллуцита и нефелина начинается выше 400 °С и завершается при 900–1 000 °С.

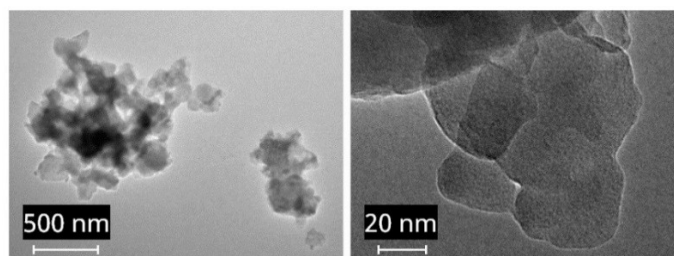


Рис. 1. ТЕМ-микрофотографии исходного порошка цеолита NaY

Наибольшая эффективность консолидации достигнута методом SPS при 1 000 °С. Рентгенофазовый анализ показал образование изоструктурных фаз поллуцита CsAlSiO_4 (куб.) и нефелина $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ (куб.) (рис. 2). SEM-анализ подтвердил формирование плотной, однородной, мелкозернистой структуры без видимых дефектов и равномерное распределение элементов Cs и Na (рис. 3).

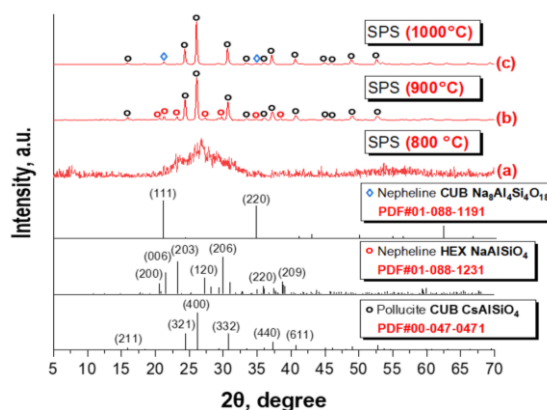


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных методом SPS при различных температурах

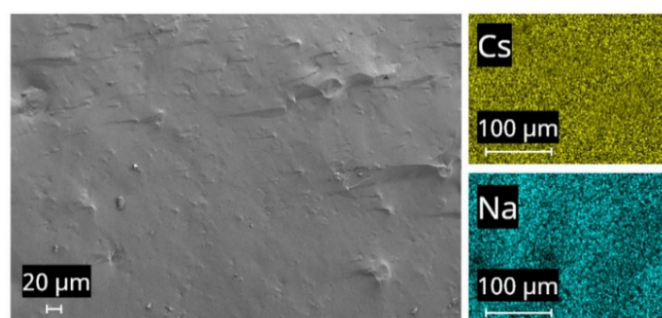


Рис. 3. SEM-изображение и EDX-карты распределения элементов для образца, полученного методом SPS при 900 °С

Для образцов, полученных методами CPS и MW, характерно наличие гексагональной фазы нефелина NaAlSiO_4 , кристаллическая решетка которой отличается от кубической решетки поллуцита, что приводит к возникновению микронапряжений, дефектов на границах зерен и неоднородности распределения элементов. Метод HP позволил получить аморфную или низкокristаллическую структуру с относительно однородной поверхностью, но с самой низкой истинной плотностью (2,020 г/см³).

Сравнение физико-химических свойств (таблица) демонстрирует явное преимущество метода SPS. Скорость выщелачивания ионов Cs^+ из SPS-керамики на два порядка ниже, чем у образцов, полученных другими методами, и соответствует самым строгим международным требованиям.

Сравнительные характеристики керамических матриц, полученных разными методами при 1 000 °С

Метод	Время, мин	Плотность, г/см ³	Микротвердость, HV	R(Cs ⁺), г/(см ² ·сут)
SPS	5	2,721	619	$2,3 \cdot 10^{-8}$
HP	5	2,020	587	$2,1 \cdot 10^{-6}$
CPS	60	2,655	479	$1,8 \cdot 10^{-6}$
MW	60	2,649	385	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Заключение

Проведенное исследование демонстрирует, что искровое плазменное спекание (SPS) является наиболее эффективным методом консолидации керамических матриц на основе цеолита NaY для иммобилизации ¹³⁷Cs. Высокие скорости нагрева и приложенное давление позволяют за 5 мин при 900 °С получить высокоплотный (2,721 г/см³), прочный (619 HV) и исключительно стойкий к выщелачиванию ($2,3 \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сут)) материал с однородной мелкозернистой микроструктурой. Ключевым фактором является фазовое превращение нефелина в кубическую модификацию Na₈Al₄Si₄O₁₈, изоструктурную поллцититу, что минимизирует внутренние напряжения и дефекты. Горячее прессование (HP) является компромиссным методом, значительно сокращающим время обработки, но уступающим SPS по гидролитической стойкости. Традиционное спекание (CPS) и микроволновый нагрев (MW) не показали значительных преимуществ для решения данной задачи. Таким образом, SPS-технология является предпочтительной для создания высокостабильных керамических форм для надежного долговременного захоронения радиоактивных отходов.

Список источников

1. Li X. et al. Research on the remediation of cesium pollution by adsorption // *Chemosphere*. 2022. Vol. 308. P. 136445.
2. Liu H. et al. The latest research trends in the removal of cesium from radioactive wastewater // *Sci. Total Environ*. 2023. Vol. 869. P. 161664.
3. Marcial J. et al. Hanford Low-Activity Waste Vitrification: A Review // *J. Hazard. Mater*. 2023. Vol. 441. P. 132437.
4. Ojovan M.I., Yudinsev S.V. Glass, ceramic, and glass-crystalline matrices for HLW immobilisation // *Open Ceram*. 2023. Vol. 14. P. 100355.
5. Shichalin O. O. et al. Hydrothermal synthesis and spark plasma sintering of NaY zeolite as solid-state matrices for cesium-137 immobilization // *J. Eur. Ceram. Soc*. 2022. Vol. 42. P. 3004–3014.
6. Ivanets A. et al. Composite metal phosphates for selective adsorption and immobilization of cesium, strontium, and cobalt radionuclides in ceramic matrices // *J. Clean. Prod*. 2022. Vol. 376. P. 134104.
7. Shichalin O. O. et al. Study of adsorption and immobilization of Cs⁺, Sr²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, La³⁺ ions on Na-Faujasite zeolite transformed in solid state matrices // *Sep. Purif. Technol*. 2023. Vol. 332. P. 125662.

References

1. Li X., Xu G., Xia M., Liu X

7. Shichalin O. O., Papynov E. K., Ivanov N. P., Balanov M. I., Dran'kov A. N., Shkuratov A. L., Zarubina N. V., Fedorets A. N., Mayorov V. Y., Lembikov A. O., Shi Y., Tananaev I. G., Ivanets A. I. Study of adsorption and immobilization of Cs⁺, Sr²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, La³⁺ ions on Na-Faujasite zeolite transformed in solid state matrices. *Separation and Purification Technology*, 2023, Vol. 332, p. 125662.

Информация об авторах

О. О. Шичалин — кандидат химических наук, научный сотрудник;

Е. К. Папынов — кандидат химических наук, руководитель проекта;

А. А. Белов — кандидат химических наук, младший научный сотрудник;

Н. П. Иванов — младший научный сотрудник;

И. Г. Тананаев — академик РАН, доктор химических наук, профессор, заместитель генерального директора по научной работе, директор.

Information about the authors

O. O. Shichalin — PhD (Chemistry), Researcher;

E. K. Papynov — PhD (Chemistry), Project Lead;

A. A. Belov — PhD (Chemistry), Research Assistant;

N. P. Ivanov — Research Assistant;

I. G. Tananaev — Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), DSc (Chemistry), Professor, Deputy General Director for Research / Director.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.