УДК 666.762.1; 628.4.047

Н.Н. АНШИЦ, Т.А. ВЕРЕЩАГИНА, С.Н. ВЕРЕЩАГИН, И.Д. ЗЫКОВА, Е.В. РАБЧЕВСКИЙ, А.Г. АНШИЦ
Красноярский государственный технический университет

ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Методами Мессбауэровской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и термодинамического анализа проведено детальное исследование состава, морфологии и свойств микросфер летучих зол от сжигания трех типов (ирша-бородинского, кузнецкого, экибастузского) энергетических углей. Определены составы микросфер, пригодных для отверждения жидких радиоактивных отходов в форме железофосфатной (36-94 % Fe_2O_3 по массе) и алюмосиликатной керамики (2-20 % Fe_2O_3 по массе). Показана возможность получения и использования пористых материалов на основе ценосфер энергетических зол для иммобилизации жидких радиоактивных отходов.

Using methods of the Mossbauer spectroscopy, scanning electron microscopy and thermodynamic analysis the detailed study of composition, morphology and properties of fly ash microspheres resulted from combustion of three coals (Irsha-Borodinskii, Kuznetskii and Ekibastuzskii) was carried out. The ranges of the microsphere composition suitable for liquid radioactive waste solidification in the forms of iron phosphate (36-94 wt. % Fe_2O_3) and aluminosilicate (2-20 wt. % Fe_2O_3) ceramics were determined. The possibility to produce novel materials based on coal fly cenospheres and their application for immobilization of liquid radioactive waste was demonstrated.

Долговременная деятельность ряда стран и России, в частности по производству ядерного оружия, привела к образованию значительного количества жидких радиоактивных отходов (ЖРО) широкого спектра химического состава и уровней активности. Регенерация отработанного ядерного топлива и ликвидация оружейного плутония в России и США также вносят свой вклад в обострение проблемы экологически безопасного обращения с радиоактивными отходами. В связи с этим в мире достаточно остро стоит проблема переработки различных категорий ЖРО с целью уменьшения их объемов и перевода в устойчивые твердые формы, безопасные в условиях длительного хранения.

В качестве матричных материалов для иммобилизации высокоактивных отходов разрабатываются стекло и керамика, при этом в некоторых странах (Франция, Великобритания, Россия) процесс остекловывания отходов реализован в промышленном масштабе.

Учитывая многообразие составов ЖРО, предполагается создание широкого ассортимента пористых материалов и сорбентов на основе микросферических компонентов энергетических зол, позволяющих в разных вариантах локализовать ЖРО в алюмосиликатной или железофосфатной матрице и перевести их в устойчивые минеральные формы, пригодные для долговременного захоронения.

Целью исследований является разработка способов выделения стеклокристаллических микросфер стабилизированного состава из энергетических зол от сжигания трех типов энергетических углей (иршабородинского, кузнецкого, экибастузского), изучение их морфологии и физико-химических свойств, а также разработка новых пористых материалов и процессов на основе микросфер для иммобилизации жидких радиоактивных отходов. Для выделения из энергетических зол микросфер постоянного состава (магнитых микросфер и ценосфер) разработаны способы, включающие магнитную сепарацию, гранулометрическую и гидродинамическую классификацию.

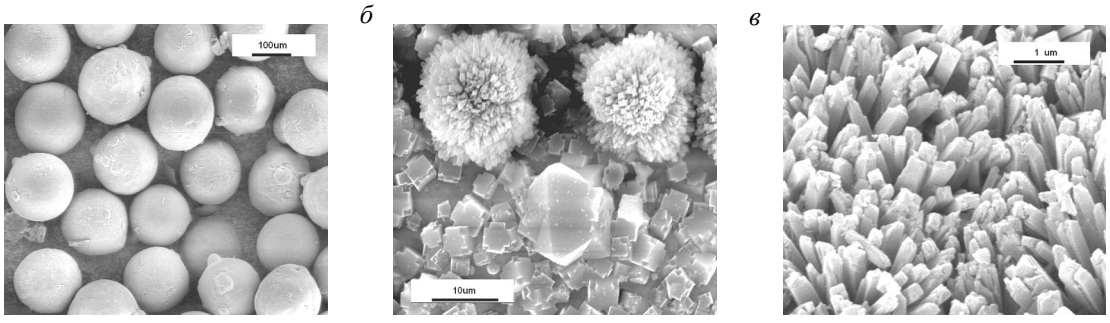
Узкие фракции микросфер исследованы методами Мессбауэровской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и термодинамического анализа. Для полученных продуктов установлены общие зависимости, определяющие соответствие состав – морфология – свойства. В частности показано, что содержание основных компонентов (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) может быть описано двумя корреляционными уравнениями: $[SiO_2] = 68{,}2 - 0{,}7[Fe_2O_3]$ и $[Al_2O_3] = 22{,}2 - 0{,}2[Fe_2O_3]$.

В широком диапазоне изменения состава и морфологии микросфер можно выделить области, в которых структурные особенности формирования микросфер открывают широкие возможности создания новых материалов, в том числе для иммобилизации жидких радиоактивных отходов. Наиболее интересной, с точки зрения использования в процессах долговременной изоляции ЖРО, представляется область составов 2-20 % Fe_2O_3 по массе, в которой формируются ценосферы. Близость химического состава основной массы ценосфер (2-5 % Fe_2O_3 по массе) к составу гранита в сочетании с термостабильностью, кислотоустойчивостью и возможностью создания на их основе различных материалов, делают ценосферы перспективным сырьем для технологии кондиционирования ЖРО с получением устойчивой алюмосиликатной керамики, геохимически совместимой с вмещающими гранитоидными породами.

В настоящее время реализована стадия разделения ценосфер объемом около 6 м^3. Полученные узкие фракции ценосфер представляют собой исходное сырье для получения пористых материалов различных модификаций: блочного пористого материала (пористые матрицы) и микросферических сорбентов.

Наработаны укрупненные партии пористых матриц объемом до 0,1 м^3, отработаны режимы насыщения пористых матриц жидкими радиоактивными отходами и их последующей термической обработки с использованием растворов-имитаторов радиоактивных отходов. Показано, что при насыщении матриц растворами-имитаторами ЖРО с минерализацией 20-100 г/л предельная загрузка пористых матриц достигает 46-55 % (нитратные соли) и 28-37 % (оксиды компонентов отходов после кальцинирова-

б *в*



Микрофотографии микросферических цеолитов по данным СЭМ: *а* – внешний вид цеолитного сорбента NaP-NaX; *б* – крупные кристаллы цеолита NaX и дендриты цеолита NaP на поверхности ценосфер; *в* – мелкие кристаллы цеолита NaP на поверхности ценосфер

ния). Полученные результаты позволяют перейти к решению конкретных задач по ликвидации ЖРО.

В ходе работ по тестированию возможностей пористых матриц в технологии иммобилизации ЖРО различного состава и происхождения, проводимых как на территории РФ, так и на территории США, были выявлены следующие типы ЖРО, которые рекомендованы для отверждения в пористых матрицах:

- высокоактивные и смешанные отходы, содержащие плутоний (Хэнфорд, США);
- смешанные отходы пилотных и лабораторных стадий (Фэрнальд, США; Гатчина, Россия);
- актинидная и Cs-Sr фракции UNEX-процесса (США – Россия);
- смешанные радиоактивные отходы PUREX-процесса (США – Россия);
- открытые бассейны-хранилища низкоактивных отходов (Россия).

В ближайшие годы с использованием пористых матриц планируется отверждение свыше 800 л лабораторных отходов Айдаховской национальной лаборатории (Айдахо, США), близких по составу к растворам в Фэрнальде, а также разрабатывается технология консервации открытых бассейнов-хранилищ ЖРО горно-химического комбината, выведенных из эксплуатации.

Рассмотрена возможность получения цеолитных сорбентов типа NaP, NaA и (или) NaX на основе ценосфер стабилизированного состава для извлечения Cs^{+} и Sr^{2+} (см. рисунок). Показано, что емкость полученных микросферических цеолитов в отношении Cs^{+} и Sr^{2+} составляет до 2 мг-экв/г, причем наилучшие показатели обнаруживаются у образцов, содержащих, в основном, цеолит NaP.