УДК 666.762.1; 628.4.047

А.Г.АНШИЦ

Красноярский государственный технический университет

РАЗРАБОТКА ПОРИСТОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЦЕНОСФЕР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Разработана схема разделения ценосфер энергетических зол, получены лабораторные партии ценосфер стабилизированного состава, исследованы их морфологические особенности, определен макрокомпонентный и микроэлементный состав. Разработаны методы получения пористого стеклокристаллического материала (пористых матриц) на их основе и наработаны лабораторные партии пористых матриц различных модификаций. Определены составы и условия для направленной твердофазной кристаллизации устойчивых минералоподобных керамик типа полевых шпатов (стронциевый анортит) и фельдшпатоидов (нефелин и цезийсодержащий нефелин, поллуцит) из пористых матриц с добавками оксидов натрия, цезия и стронция в соотношениях, соответствующих реальным жидким радиоактивным отходам.

The flowsheet of separation of coal fly ash cenospheres was developed and bench-scaled batches of cenospheres of stabilized composition were obtained. Morphological features of cenospheres were studied, macrocomponent and microelement composition was determined. Methods to manufacture of a porous glass crystalline material based on cenospheres (porous matrices) were developed. Bench-scaled batches of the porous matrices of different modifications were obtained. Compositions and conditions for oriented solid phase crystallization of stable mineral-like ceramics such, as feldspars (Sr-anortite) and feldsparthoids (nepheline, Cs-nepheline, pollucite), were determined for systems based on porous matrices with addition of sodium, cesium and strontium oxides in ratios corresponding to real liquid radioactive waste.

Производство ядерного оружия, а также регенерация отработанного ядерного топлива и ликвидация оружейного плутония в России и США привела к образованию значительного количества жидких радиоактивных отходов (ЖРО) широкого спектра химического состава и уровней активности. В связи с этим достаточно остро стоит проблема переработки различных категорий ЖРО с целью уменьшения их объемов и перевода в устойчивые твердые формы, безопасные в условиях длительного хранения.

Для надежного захоронения больших объемов ЖРО необходимы разработка и получение новых материалов, не требующих при производстве высоких материальных и энергетических затрат и удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к долговременному захоронению в геологических формациях. Так, перспективными матрицами для фиксации радионуклидов цезия и стронция с последующим захоронением в гранитоидных массивах представляются полевые шпаты и фельдшпатоиды, характеризующиеся широкими пределами изоморфизма крупных катионов и устойчивостью к процессам физико-химического выветривания. Для получения минералоподобных алюмосиликатных керамик, содержащих цезий и стронций, авторы предлагают использовать полые алюмосиликатные микросферы энергетических зол (ценосферы), близкие по своему макрокомпонентному составу к гранитам.

Цель работы – получение пористого стеклокристаллического материала на основе ценосфер энергетических зол для захоронения радиоактивных отходов в форме ус-

тойчивых алюмосиликатных минералов. Задачи исследований были определены следующим образом:

- разработать схему разделения ценосфер и наработать лабораторные партии ценосфер стабилизированного состава;
- разработать методы получения консолидированного пористого материала на основе ценосфер стабилизированного состава;
- изучить возможность фиксации радионуклидов цезия и стронция в алюмосиликатных минералах заданного структурного типа с использованием пористых матриц и модельных Cs- и Sr-систем.

Получение ценосфер стабилизированного состава. Разработана и реализована в лабораторном масштабе многостадийная схема разделения легкого продукта гидросепарации летучей золы с содержанием ценосфер не менее 95 % по массе, включающая сухую магнитную сепарацию, гранулометрическую классификацию, гравитационное разделение продуктов предыдущих стадий в воде и органических жидкостях плотностью менее 1 г/см^3 (этанол, гексан), выделение перфорированных и неперфорированных ценосфер.

В результате трехстадийного разделения ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5 было выделено 24 продукта, отличающихся по магнитным свойствам (соотношение масс магнитных и немагнитных продуктов около 1 : 20), по классам крупности (–0,4 + 0,2; –0,2 + 0,16; –0,16 + 0,1 и –0,1 + 0,063 мм) и насыпной плотности (0,32; 0,43; 0,49 г/см^3 немагнитных и 0,36; 0,45; 0,52 г/см^3 магнитных продуктов). Вакуумирование водных суспензий продуктов трехстадийного разделения ценосфер позволило выделить из каждого из них перфорированные ценосферы, суммарное содержание которых в расчете на исходный концентрат достигает 10-13 % по массе. Объемы продуктов, выделенных по полной схеме, составили в среднем 20-200 мл.

Методами химического и нейтронно-активационного анализа определен макрокомпонентный и микроэлементный состав ценосфер стабилизированного состава. Исследование морфологии продуктов разделения ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5 методом сканирующей электронной микроскопии показало, что во всех продуктах наблюдаются глобулы двух типов: с гладкой и рельефной поверхностью.



Пористые матрицы
на основе ценосфер летучих зол
кузнецких углей

Получение пористого материала на основе ценосфер энергетических зол. Разработаны блочные пористые материалы (пористые матрицы) с корпускулярным (микросферическим) типом структуры (см. рисунок). Для получения пористых матриц выделенные фракции ценосфер формуют и агломерируют путем спекания со связующим или без связующего при соответствующих температурах. Наработаны лабораторные партии пористых блоков в форме цилиндров и усеченного конуса объемом от 2 до 380 см^3 и с тройной системой пор, включающей межглобулярные поры (размером 20-100 мкм), сквозные поры в стенке ценосфер (0,1-30 мкм) и внутриглобулярные пустоты (50-400 мкм). Их характеристики следующие:

Открытая пористость, %	40-90
Кажущаяся плотность, г/см^3	0,3-0,6
Механическая прочность на раздавливание, МПа	1,2-3,5

За счет высокой доли свободного объема пористые матрицы способны поглощать ЖРО в значительном количестве и концентрировать их минеральную часть в режиме «поглощение-сушка».

Оценка возможности направленной кристаллизации алюмосиликатных минералов на основе пористых матриц и модельных Cs- и Sr-систем. Проведено концентрирование минеральной части ЖРО и полное разложение солей в режиме поглощение – сушка – кальцинация, причем на стадии кальцинации одновременно протекает фиксация радионуклидов материалом матрицы в процессе термохимических превращений в твердой фазе при температурах 700-900 °С, что ниже точки плавления материала блока.

Показано, что использование пористых стеклокристаллических матриц на основе ценосфер энергетических зол позволяет отверждать растворы, содержащие нитраты натрия и цезия в соотношениях, соответствующих реальным ЖРО ($Na_2O : Cs_2O = 3 : 1$). При этом цезий входит в кристаллическую решетку нефелина ($NaAlSiO_4$) с образованием цезийсодержащего нефелина. Отверждение растворов, содержащих цезий (например, реэкстрат цезия, отработавшие дезактивирующие растворы и др.), происходит в устойчивых кристаллических алюмосиликатных минералах типа поллуцита ($CsAl_2Si_2O_6$). Химическая устойчивость минералоподобных матриц на основе ценосфер энергетических зол [($\leq 1 \cdot 10^{-6}$ г/(см^2·сут)] удовлетворяет требованиям ГОСТ Р50926-96 по выщелачиванию ^{137}Cs из отвержденных высокоактивных отходов. Фиксация стронция в пористых стеклокристаллических матрицах на основе ценосфер энергетических зол происходит в кристаллических алюмосиликатных фазах типа Sr-полевых шпатов (Sr-анортит) и силикатах стронция.

Пористые матрицы переданы на горно-химический комбинат г.Железногорска для апробации различных вариантов отверждения ЖРО, содержащих цезий-137 и стронций-90.