

Предотвращение распространения радиоактивных и некоторых других загрязнений в грунте методом высокотемпературного синтеза

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) был развит для предотвращения распространения радиоактивных и некоторых других загрязнений в грунте, которые явились результатом катастрофической деятельности человека на окружающую среду. Метод СВС основан на процессе горения и синтезе высокотемпературных минералов, аналогичных по структуре и фазовому составу природным минералам с высокой прочностью и химической устойчивостью. Благодаря агломерации и фазовой рекристаллизации стало возможным обезвреживание больших количеств радиоактивных и других опасных материалов. Новая технология характеризуется простотой и автономностью применения и ее применение не связано с энергетическими затратами. Таким образом технология может быть применена непосредственно на загрязненных участках.

**Г.Ксандопуло¹, А.Байдельдинова²,
С.Карткужаков², О.Байракова²,
Н.Гассан², Г.Ксандопуло³**

¹ Институт проблем горения, ул.Богенбай батыр
172, Алматы, Казахстан,
ksand@kazsu.kz

² “Флога”, 1 ул.Богенбай батыр 172, Алматы,
Казахстан, abaid@kazsu.kz

³ Институт науки о материалах,
Национальный научно-исследовательский центр
“Демокритос”, Афины, Греция,
Телефон +302106503348,
Факс +302106533872,
gxantho@ims.demokritos.gr

1. Введение

Возникновение новой отрасли науки - геоэкологии и охрана геологической среды от негативного влияния бытовых и промышленных отходов, связано, помимо других причин, и с актуальнейшей проблемой современности - загрязнением окружающей среды вредными веществами и предотвращение попадания радиоактивных изотопов, распространенных в больших объемах грунта, в сопредельные среды - в атмосферу и водный бассейн. Загрязнения, представляющие собой химически неуравновешенные системы, оказывают необратимое разрушительное влияние на геологическую среду, а их миграция отрицательно сказывается на биосферных процессах. Разработка методов предотвращения миграции и накопления экотоксикантов в геологической среде ведется в мировой науке в нескольких различных направлениях. Основными из них являются, во-первых, изоляция - накопление вредных веществ в герметичных контейнерах для временного хранения радиоактивных отходов

[1]; во-вторых, рассеяние - уменьшение концентрации вредных веществ до уровня, безопасно для биосферы [2], применяемое для удаления отходов малой активности; и, наконец, создание максимально безопасных форм фиксации вредных отходов, т.е. захоронение опасных веществ в минералах, в которых они встречаются в природе [3,4], так как вредные вещества в природных условиях находятся в химически устойчивых формах, равновесных с окружающей средой. Последнее направление представляется наиболее универсальным и перспективным, т.к. может быть применено к загрязненным различным видам и концентрациям.

В США, Франции, Германии и России для фиксации радиоактивных отходов используется их остекловывание. Другими закрепляющими формами могут быть искусственные минералы, по составу и свойствам аналогичные природным, поскольку они способны существовать в естественных условиях в течение длительного времени без изменения и разрушения. Т.е. среди требований, предъявляемых к таким материалам, должна быть механическая прочность, устойчивость к атмосферным воздействиям, в частности, к влажности и длительному пребыванию в воде, а также к кислотным и щелочным средам. Для придания таких свойств матричным материалам, удерживающим в себе отдельные изотопы или конгломераты вредного вещества, условия их синтеза также должны приближаться к естественным, характеризующимся высокой температурой.

В ходе проводимых исследований решается научно-техническая проблема иммобилизации радиоактивных компонентов грунта путем агломерации сыпучего материала и закрепления его в прочной химически стойкой матрице, в искусственно созданном методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) металлокерамическом материале.

В мировой практике решение экологических задач по утилизации радиоактивных отходов и обезвреживания зараженных материалов используют термические, химические и физико-химические методы. К термическим методам относят сжигание, газификацию и пиролиз. Сжигание - наиболее отработанный и используемый способ. Этот метод осуществляется при температурах не менее 1200°C в печах различных конструкций, которые оснащаются специальными нагревателями и дорогостоя-

щими огнеупорными материалами. Однако проблематичной остается возможность закрепления опасных веществ в минеральных матрицах, подобных природным материалам непосредственно в природных условиях.

Зараженная почва не только не пригодна для обработки, но и представляет собой источник загрязнения всей местной экосистемы. Поэтому возникает необходимость в разработке технологии иммобилизации опасных компонентов зараженных грунтов, которую предполагается создать на основе предлагаемого способа иммобилизации радионуклидов и других опасных химических веществ.

Для решения проблемы выдвинуто предположение, что агломерация грунта в отдельные комплексы и дальнейшее его спекание в естественных условиях (без использования печей) позволит обезвреживать большие объемы зараженного материала. Это и стало основанием для начала разработки нового способа обезвреживания опасных компонентов грунта. Он позволит закрепить находящиеся в почве радионуклиды или другие химически опасные вещества и предотвратить их миграцию по грунту, а также в сопредельные среды: атмосферу и гидросферу.

2.СВС

В предлагаемом способе иммобилизации радиоактивных компонентов, распространенных в грунте, обеспечивается путем агломерации сыпучего материала и закрепления его в прочной химически стойкой матрице - металлокерамическом материале, искусственно созданном методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5-6]. Для этого производится формирование механически устойчивых агломератов (частиц почвогрунта, скрепленных связующим в форме шаров или параллелепипедов), засыпка или укладка их в естественные реакторы (ямы, траншеи) с заполнением свободного пространства между ними шихтой сварочного состава (горючей смеси, состоящей из оксидов металлов и восстановителя, например, порошкового алюминия), иницировании горения в волновом режиме. В результате такого процесса, рассматриваемого как самораспространяющийся высокотемпературный синтез, образуется металлокерамический материал, скрепляющий отдельные агломераты в единый блок. Структура

агломератов при этом под воздействием высоких температур претерпевает изменения, - происходит спекание, процесс подобный обжигу керамики. Параметры процесса горения сварочного состава определяют глубину прогрева агломератов и фазовый состав матрицы получаемого композиционного материала. Следовательно, механические и химические свойства готового блока также зависят от температурно-скоростных характеристик волны горения.

Важно подчеркнуть универсальность предлагаемого способа утилизации радионуклидов, который подходит для работы с различными зараженными грунтами, имеющими разный химический состав и соответствующие физические свойства. В лабораторных условиях методика испытана на образцах глинистых и песчаных почв. В рамках проекта по разработке способа иммобилизации были использованы также пробы грунта из Семипалатинского региона Казахстана, по фазовому составу аналогичные грунтам Семипалатинского ядерного полигона. Например, исследованные нами пробы грунта, взятые в Семипалатинской области Казахстана, имели состав, приведенный в таблице 1.

Таблица 1 - Основные составляющие проб грунта Семипалатинской области Казахстана

№ пробы	CaCO ₃	SiO ₂	Альбит Na ₂ AlSi ₃ O ₈
I	6.0	35.0	10.0
II	10.5	27.3	7.0
III	1.9	29.1	17.2
IV	1.0	23.0	26.0
V	0.8	32.1	24.0

Качественный состав проб остается постоянным. Различия наблюдаются в количественном соотношении фаз. Кроме основных соединений - кварца, альбита и известняка в небольшом количестве имеется фаза Al₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂, шамозит (Fe,Mg,Mn,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀ и остальное - рентгеноаморфная фаза, по визуальным наблюдениям представляющая собой мелкодисперсную глинистую фракцию с органическими включениями.

Универсальность предложенного способа обеспечивается также выбором воды в качестве связующего для формирования из почвогрунта агломера-

тов. Кроме того, применение воды обеспечивает осаждение пыли, содержащей радионуклиды или другие химически опасные вещества. Подобный процесс неизбежен при проведении работ по снятию верхнего слоя и агломерации, поэтому принятие во внимание и этого экологического аспекта является дополнительным преимуществом при создании технологии иммобилизации на основе предлагаемого способа.

Кроме воды в качестве связующих используются два водных раствора - 10-процентный раствор четырехводного тетраборнокислого натрия Na₂B₂O₄·4H₂O (буры) и 10-процентный раствор тетраборнокислого натрия и девятиводного моносилката натрия (Na₂B₂O₄·4H₂O + Na₂SiO₃·9H₂O) - буры с натриевым жидким стеклом.

Форма и прочность самих агломератов должна обеспечивать возможность размещения между ними сварочного СВС-состава. В случае шаровой формы агломератов грунта объем отдельных ячеек, занятых сваривающим составом, ограничен соприкасающимися шарами, зависит от их диаметра и плотности упаковки. Коэффициент заполнения реактора, размеры которого существенно превышают диаметр шарового агломерата, приближается к значению 0,74, величине, соответствующей плотной упаковке равных по диаметру шаров. В этом случае объем ячейки, заполненной сваривающей смесью зависит от одного параметра - диаметра шаровых агрегатов, поддается расчету, а, следовательно, может служить исходным параметром регулирования процесса горения в системе.

Как и все процессы горения, самораспространяющийся высокотемпературный синтез имеет свои границы существования. Горение в ограниченном объеме, каким является пространство между шарообразными агломератами, протекает в условиях интенсивного отвода тепла из горячей зоны.

Рассеяние тепла, выделяющегося в очаге реакции, происходит через поверхность контакта сваривающей смеси с окружающей средой, т.е. с материалом агломератов, а именно, грунта. Количество теплотеря существенно зависит от величины поверхности, через которую осуществляется отвод тепла, т.е. от диаметра шаровых агломератов.

Для прочного сваривания агломератов в блок необходимо сцепление их поверхности с продуктом горения сваривающего состава. Наиболее надежно это происходит в случае протекания фазовой

перекристаллизации в поверхностном слое агломерата - частичном плавлении компонентов грунта с последующим спеканием или плавлении грунта с последующим затвердеванием. Концентрационно-температурные условия этих процессов при известном фазовом составе грунта с высокой степенью точности могут быть определены по тройной диаграмме состояния соответствующей системы] - удалить.

При плотности материала агломерата ρ_a и теплопроводности λ_a на перекристаллизацию поверхностного слоя толщиной h и массой m_f потребуется количество тепла, равное $Q_{\text{ф}}$. Если количество тепла, выделившееся при горении сварочного состава, $Q \ll Q_{\text{ф}}$, то сваривание агломератов в блок будет недостаточно прочным из-за низкого сцепления твердофазного продукта горения сваривающего состава с поверхностью агломерата, также находящимся в твердом состоянии. Если $Q \gg Q_{\text{ф}}$, то произойдет разделение продукта горения на керамическую фазу (шлак) и восстановленный металл, что понизит химическую стойкость материала блока.

Рассчитаны оптимальные геометрические размеры шаровых агломератов. Диаметр шаров определяется исходя из формулы

$$d_a = \frac{2h}{1 - \frac{q_{\text{из}} \cdot \rho_{\text{из}} \cdot (1 - k)^{-1/3}}{k \cdot \rho_a \cdot C_p (T_{\text{из}} - t_0)}}$$

Анализ полученной формулы показал, что, чем выше плотность сваривающего состава и больше его удельное тепловыделение, тем мельче могут быть агломераты, приготовленные из зараженного грунта. И наоборот, если грунт имеет крупнофрагментарное сложение, то сваривающий состав может иметь более низкие теплофизические характеристики.

Экспериментальная проверка расчетов проводилась на сваривающих составах, относящихся к двум системам: 1) - ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$) + (хромитовый концентрат + Al) и 2) - ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$) + (хромитовый концентрат + Al). Концентрация основных компонентов сварочного состава – стехиометрических смесей оксидов железа с алюминием (75 % $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 25$ % Al) и (76 % $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 24$ % Al). Размеры агломе-

ратов выбирались в соответствии с приведенным выше аналитическим выражением. Инициирование процесса горения в сварочных смесях проводилось двумя различными способами – электрическим, посредством электрического импульса, и химическим, с помощью легковоспламеняющейся термитной смеси и порошкового металлического магния. Направление распространения волна горения сверху вниз выбрано с учетом технологичности процесса и получения максимальных значений температуры на поверхности агломератов для улучшения условий спекания грунта.

Согласно результатам химического и фазового анализов зараженных грунтов, а также диаграммам состояния $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, соответствующих их составу, температура спекания находится на уровне, не превышающем 1300–1540 °С. Максимальная температура, достигнутая во фронте волны горения, 1950 °С. Насыпная плотность сваривающего состава на основе Fe_3O_4 равна 2 г/см³. Эти условия обеспечили надежное сваривание агломератов в блок (Рисунок 1).

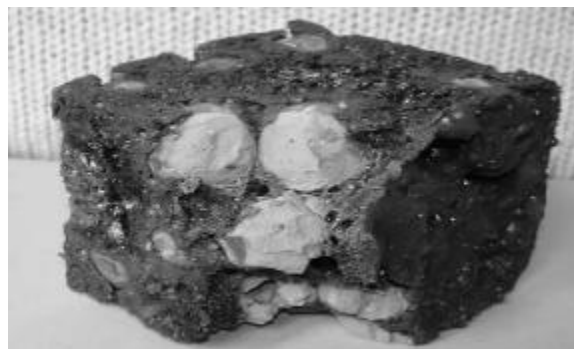


Рисунок 1 - Агломераты грунта, сваренные в блок по методу СВС составом на основе Fe_3O_4 и хромитового концентрата

Введение в состав исходной смеси, предназначенной для сварки агломератов, хромсодержащего компонента благоприятно сказывается на химических свойствах как керамической, так и металлической фаз конечного продукта высокотемпературного синтеза. Восстановленные железо и хром образуют между собой неограниченные твердые растворы, характеризующиеся хорошей коррозионной устойчивостью, подобно легированной хромом стали, повышенной устойчивостью к воздействию агрессивных сред. В керамической фазе данного состава при температурах выше

1500 °С активизируются процессы взаимодействия оксидов, приводящие к образованию шпинелей - FeAl_2O_4 , FeCr_2O_4 и более сложного переменного состава. Структура шпинелей относится к разряду механически прочных, наиболее стабильных и химически стойких. На рисунках 2 и 3 приведены данные о потере массы образцов спеченных агломератов и матрицы блока, соответственно, при продолжительном воздействии агрессивных жидкостей.

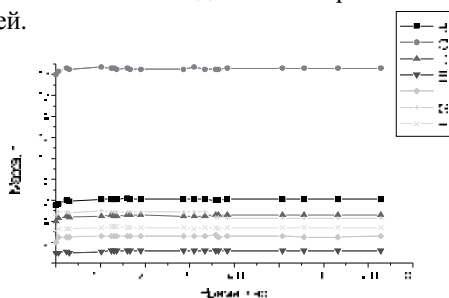


Рисунок 2 – Водостойкость спеченных агломератов грунта при коэффициенте заполнения реактора грунтом от 0,5 до 0,7 и различных сваривающих составах:

- В - $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$ ($k = 0,5$);
- С - $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$ ($k = 0,6$);
- Д - $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$ ($k = 0,7$);
- Е - $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ($k = 0,5$);
- Ф - хромитовый концентрат + $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ($k = 0,5$);
- Г - хромитовый концентрат + $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ($k = 0,6$);
- Н - хромитовый концентрат + $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ($k = 0,7$)

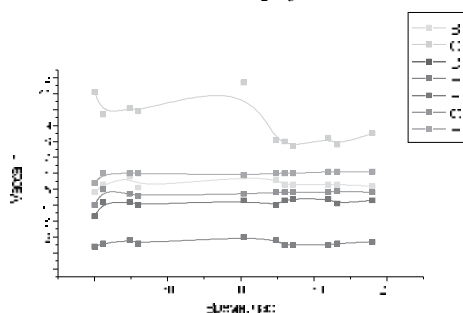


Рисунок 3 - Изменение массы образцов матрицы при длительном воздействии 30%-ной азотной кислоты:

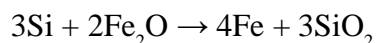
- В - $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$ ($k = 0,5$);
- С - $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$ ($k = 0,6$);
- Д - $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$ ($k = 0,7$);
- Е - $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ($k = 0,5$);
- Ф - хромитовый концентрат + $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ($k = 0,5$);
- Г - хромитовый концентрат + $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ($k = 0,6$);
- Н - хромитовый концентрат + $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ($k = 0,7$).

В связи с этим составы на основе двух оксидов железа и хромитового концентрата можно считать наиболее перспективными материалами для сварочных составов агломератов грунта в блоки.

Оптимизация процесса закрепления радиоактивных компонентов грунта в механически прочном блоке с химически стойкой шпинельной матрицей возможно за счет изготовления шаровых агломератов грунта двух различных размеров. Благодаря такому подходу, уменьшается количество требуемого сварочного состава и возрастает объем обжигаемого грунта за одну загрузку. Это подразумевает, в свою очередь, экономию дорогого материала и удешевляет весь проект в целом.

Другим направлением оптимизации разрабатываемой технологии является замена восстановителя, дорогостоящего порошкового алюминия, на более дешевый. Кремний и его сплавы могут использоваться как восстановители в металлургических процессах. На основании этого было выдвинуто предложение возможности введения в состав исходной шихты сварочного состава порошковый алюмокремниевый сплав силумин.

Использование силумина в процесса высокотемпературного синтеза для иммобилизации радиоактивных компонентов грунта может быть перспективно по следующим причинам. Во-первых, тепловой эффект восстановительных реакций кремния с оксидами железа, применяемыми в разрабатываемой технологии достаточно велик. Для реакции



он составляет - 2462 Дж/г или 980,2 кДж/моль. Основанный на ней металлургический процесс относится к среднеэнтальпийным.

Во-вторых, основной фазой силуминов является алюминий, роль которого в разрабатываемой технологии остается прежней. Содержание кремния в силуминах составляет от 3 % и выше. Наиболее доступные поршневые силумины содержат 11 - 13% кремния.

И в-третьих, отходы силумина в виде отработанных поршней автомашин являются дешевым сырьем.

Теплофизические параметры СВС-процесса при использовании силумина свидетельствуют, что в реакторе в результате слоевого горения происходит фазовая перекристаллизация поверхностного слоя

агломератов грунта и образование минералов (кварц, корунд, альбит, герцинит), отвечающих, согласно проведенным ранее испытаниям, требованиям механической и химической стойкости.

3. Заключение

Разрабатываемый метод иммобилизации радиоактивных компонентов, распространенных в грунте, использует особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в сочетании с агломерацией зараженного материала. СВС, основанный на процессах горения, позволяет получать тугоплавкие минералы, аналогичные природным по структуре и фазовому составу, обладающие механической прочностью и высокой химической

стойкостью, что обеспечивает надежную фиксацию радионуклидов и исключает их дальнейшую миграцию по экосистеме. Агломерация обеспечивает возможность переработки и обезвреживания больших объемов зараженных материалов при существенной экономии сварочного СВС-состава и, следовательно, наиболее дорогостоящей его компоненте - порошкового алюминия. Оптимизация разрабатываемой технологии возможна в направлении повышения коэффициента заполнения реактора грунтом и путем замены алюминия, наиболее дорогого компонента сварочного состава, отходами силумина. Предлагаемый способ предусматривает высокую степень механизации процесса, что важно при работе с вредными веществами.

Литература

1. Бельков В.М., “ Методы технологии и концепции утилизации углеродсодержащих промышленных и твердых бытовых отходов”, Химическая промышленность, 11,2000,.
2. Архипенко А.И., Вовчанов В.В., Гусаров Е.Е., “Отходы производства и общества как потенциальный ресурс и как загрязнители- пути технического прогресса утилизации и возможность уменьшения экологической опасности” , Жизнь и безопасность, 2001, 1-2, стр. 377 – 386.
3. Кнатько В.М., Щербакова Е.В., Масленникова И.С., Минерально-матричные технологии обезвреживания и утилизации отходов – новые направления в решении проблем защиты геологической среды, Геоэкология, 2005, 4, стр.326 – 337.
4. Radioactive Waste Management. The report of URANIUM INFORMATION CENTRE Ltd., 2006, Melbourne, Australia.
5. Г.И.Ксандопуло А.Н. Байдельдинова, О.С.Байракова, Н.В. Гассан, С.С.Карткужаков, 2007, Использование метода СВС для решения экологических задач, Известия НАН, Серия химическая, 4, стр. 51-57
6. G. Ksandopulo, A. Baideldinova, O. Bairakova, N. Gassan, G. Xanthopoulou, S. Kartkuzhakov, 2007, "Method of Self-propagating high temperature synthesis in Immobilization Radioactive Components in Soil" , 9th International Symposium on SHS, Dijon, France, p217-218.