

вплоть до 5700 ч испытаний при 973 К, не обнаружено проникновения свинца. Это свидетельствует о низкой диффузионной подвижности элементов в покрытии из нитрида циркония и отсутствии зоны внутреннего оксидирования, наличие которой приводит к ускорению коррозии при использовании оксидных покрытий. При более высокой температуре изменения массы образцов ферритно-мартенситной стали в течение 1000 ч не обнаружили.

Результаты исследований указывают на возможность антикоррозионной защиты поверхности стали 16X12ВМСФБР, контактирующей через жидкометаллический подслои с нитридным топливом, посредством формирования защитного покрытия нитрида циркония при ресурсе ТВС 35 000 ч установки БРЕСТ-ОД-300.

Для возможности прогнозирования работоспособности оболочек твэлов на ресурс использования ТВС эффективным является метод исследований пучком дейтронов на ускорителе ЭГ-2,5, зафиксировавший в наших исследованиях проникновение азота на глубину менее 0,1 мкм за 50 ч испытаний при 993 К в предположении, что на поверхности стали формируется защитный слой ZrN (формирование этого слоя на поверхности стали 16X12ВМСФБР подтверждено рентгеноструктурным анализом).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-08-00535).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adamov E.O., Orlov V.V., Smirnov V.S. Progress in lead cooled fast reactor design. — In: Proc. Intern. Conf. on Design and Safety of Advanced Nuclear Power Plants. Tokyo, Japan, Oct. 25—29, 1992, v. 2, paper № 16.6, p. 1—4.
2. Орлов В.В., Пикалов А.А., Сила-Новицкий А.Г. и др. Экспериментальный петлевой канал в реакторе БОР-60 для испытаний твэлов реакторов БРЕСТ. — В сб.: ТЖМТ-98, 1999, Обнинск, с. 521—528.
3. Кордюков А.Г., Леонов В.Н., Пикалов А.А. и др. Испытания макетов твэлов реактора БРЕСТ-ОД-300 в автономном свинцово-охлаждаемом канале БОР-60. — Атомная энергия, 2004, т. 97, вып. 2, с. 131—138.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982, т. IV, ч. 1, 623 с., т. IV, ч. 2, 560 с.
5. Рябин В.А., Остроумов М.А. Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. 392 с.
6. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
7. Гурбич А.Ф., Истомин И.В., Шорин В.С. Ядерно-физические методы элементного анализа в проблеме массопереноса и коррозии реакторных материалов. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 1989, вып. 4(51), с. 73—83.

Поступила в Редакцию 30.06.08

УДК 621.039.73

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ШЛАКА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

*Бортникова М.С., Карлина О.К., Павлова Г.Ю., Семенов К.Н., Дмитриев С.А.
(МосНПО «Радон», г. Москва)*

В связи с большим объемом отработанных ионообменных смол, уже накопленных и образующихся при эксплуатации установок очистки радиоактивных технологических сред предприятий атомной промышленности, их кондиционирование является актуальным. Переработка пульпы отработанных ионообменных смол традиционными методами, как правило, приводит к значительному увеличению объема отвержденных радиоактивных отходов, подлежащих длительному хранению. Кроме того, традиционные

методы имеют существенные недостатки. Так, степень включения отработанных ионообменных смол в цементные матрицы без потери стабильности не превышает 7—10%, главный недостаток битумных компаундов — горючесть [1]. Преимуществом термической технологии, в частности, плазменного сжигания [2] является существенное (в 5—8 раз) снижение объема отходов, а также их перевод в стабильную неорганическую форму.

Разрабатываемый в МосНПО «Радон» способ сжигания отработанных радиоактивных ионообменных смол [3] основан на использовании металлический алюминий и алюминиево-магниевого сплавы [4]. Топливные композиции смешивают с влажной ионообменной смолой, загружают в реактор и инициируют самоподдерживающееся горение. Шлаки от сжигания представляют собой сыпучий порошкообразный материал с большим количеством оксида магния. Поэтому в качестве конечного продукта для их кондиционирования была выбрана низкотемпературная магнезио-фосфатная керамика, основной структурообразующей фазой которой является гексагидрат калиево-магниевого фосфата $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [5], который образуется по химической реакции



Образцы магнезито-фосфатной керамики с включенным шлаком от сжигания реальной отработанной ионообменной смолы типа КА-11 характеризовались скоростью выщелачивания радионуклидов и макрокомпонентов в воде 10^{-3} — 10^{-4} г/(см²·сут), механической прочностью на сжатие 4—7 МПа. Следует отметить также, что при термохимической переработке сульфосодержащих ионообменных смол, например, марки КА-11, КУ-2-8 в отходящих газах содержатся оксиды серы, в шлаках образуются водорастворимые сульфаты щелочных металлов. Поэтому целями настоящей работы являлись разработка состава порошкообразного металлизированного топлива, который удерживает и связывает в шлаке сульфогруппы в виде малорастворимых в воде соединений, и повышение качества конечного продукта переработки.

Оптимизация порошкообразного металлизированного топлива. При подборе состава такого топлива для термохимической переработки сульфокатионитов решали две задачи: связывание сульфогрупп в малорастворимые соединения и повышение содержания оксида магния в шлаках, необходимого для формирования магнеито-фосфатной керамики.

Для образования в шлаках малорастворимых сульфатов щелочно-земельных металлов в состав исходных топливных смесей в качестве технологических добавок вводили соединения магния, кальция и бария. Содержание оксида магния в шлаках повышали за счет замены по-

нии порошкообразного металлизированного топлива, главными компонентами которого яв-

рошков алюминия и сплава алюминия с магнием в топливе на магниевый порошок.

За основу термохимической смеси было взято топливо МТКД-45 состава $(Al_{17,44}Mg_{19,36}K_{0,39}N_{0,39}O_{1,19}C_{1,41}H_{2,27})$ [3], в рецептуре которого порошок сплава алюминия с магнием частично заменили порошком магния МПФ-4, вместо калиевой селитры использовали нитрат бария. Затем в базовый состав ввели добавки оксида кальция (смесь № 1), оксида магния (смесь № 2), метасиликата кальция (смесь № 3) (табл. 1).

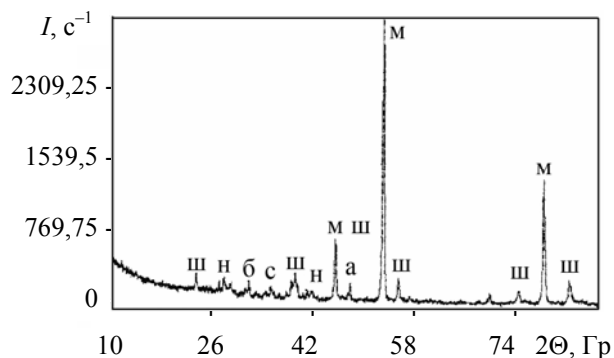
**Таблица 1. Химический состав шлаков от сжигания
ионообменной смолы КА-11, % по массе**

Номер смеси	Добавка	Mg ²⁺	Al ³⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺
1	CaO, Ba(NO ₃) ₂	23,8	6,0	13,9	8,3	2,2
2	MgO, Ba(NO ₃) ₂	22,4	7,9	15	10,1	0,3
3	CaSiO ₃ , Ba(NO ₃) ₂	22	5,3	14,4	8,7	0,9
Топливо МТКД-45 (контрольный образец)	—	12,2	11,5	16,8	7,2	0,4

Эксперименты и результаты. Проведены эксперименты по сжиганию ионообменной смолы КА-11 с применением базового состава МТКД-45 (шлаки использовали для получения контрольного образца магниево-фосфатной керамики), а также оптимизированного порошкообразного металлизированного топлива. В реакционной смеси последнее составляло 30%, сульфокатионит — 70%. После сжигания определили химический (табл. 1) и фазовый (табл. 2) состав шлаков.

**Т а б л и ц а 2. Фазовый состав шлаков от сжигания
ионообменной смолы КА-11**

Номер смеси	Фазовый состав
1	$\text{BaSO}_4, \text{CaSO}_4, \text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{MgO}, \text{Na}_2\text{SO}_4$
2	$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{MgO}, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{BaSO}_4, \text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$
3	$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{MgO}, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{BaSO}_4, \text{CaSO}_4, \text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$



Р и с. 1. Дифрактограмма шлака (смеси № 2): ш — магние-вая шпинель $MgAl_2O_4$; н — Na_2SO_4 ; б — $BaSO_4$; с — $Na_6Mg(SO_4)_4$; м — оксид магния MgO ; а — Al

Номер смеси	Фазовый состав
Топливо МТКД-45	MgO , $MgAl_2O_4$, Na_2SO_4 , $Na_6Mg(SO_4)_4$

Рентгенофазовый анализ шлаков был выполнен на дифрактометре ДРОН-4 в излучении FeK_{α} при напряжении на рентгеновской трубке 36 кВ, силе тока 19 мА. Съемки проводили в дискретном режиме с автоматической записью дифрактограммы (рис. 1). В шлаке, полученном с использованием оптимизированного топлива, увеличилось содержание оксида магния. Рентгенофазовый анализ также показал, что оптимизация топливной смеси привела к удержанию в продуктах термохимической обработки ионообменных смол сульфатных групп в составе образовавшихся сульфатов бария, кальция, магния. Шлаки, полученные от термохимической обработки ионообменной смолы КА-11 с помощью трех вариантов оптимизированного топлива, были включены в магниево-фосфатную керамику. Реакционную смесь из измельченного шлака и дигидрофосфата калия затворяли раствором ортофосфорной кислоты до получения густой пасты. Пасту сливали в форму, в которой она твердела в течение нескольких часов при комнатной температуре. На 28-е сут вызревания образцы извлекали из формы и тестировали на механическую прочность на сжатие, а также стойкость к выщелачиванию водой макрокомпонентов в течение длительных испытаний.

В табл. 3 видно, что использование оптимизированной порошкообразной металлизированной смеси для термохимической переработки ионообменных смол существенно повышает ме-

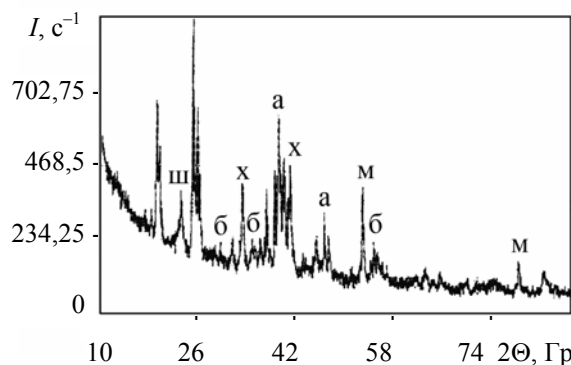
Т а б л и ц а 3. Свойства образцов магниево-фосфатной керамики

Номер смеси	Добавка	Содержание шлака в конечном продукте, % по массе	Прочность на сжатие, МПа	Плотность, г/см ³
1	MgO , $Ba(NO_3)_2$	61	21 — 27	1,6
2	CaO , $Ba(NO_3)_2$	60	19	1,5
3	$CaSiO_3$, $Ba(NO_3)_2$	62	17	1,5
Топливо МТКД-45 (контрольный образец)	—	60	5	1,2

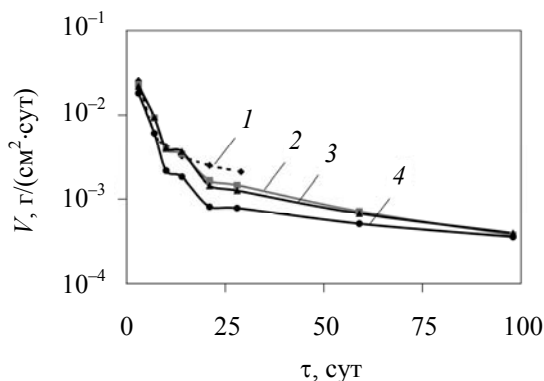
ханическую прочность на сжатие конечного продукта переработки.

По данным рентгенофазового анализа в состав полученной магниево-фосфатной керамики входят основное вещество $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, а также $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ с встроенным в структуру натрием, афситалит $K_3Na(SO_4)_2$, вертумнит $Ca_4Al_4Si_4O_6(OH)_{24} \cdot 3H_2O$, магние-вая шпинель $MgAl_2O_4$, тенардит Na_2SO_4 и, возможно, в отдельных образцах $K_3Al(SO_4)_3$, MgP_2O_7 (рис. 2).

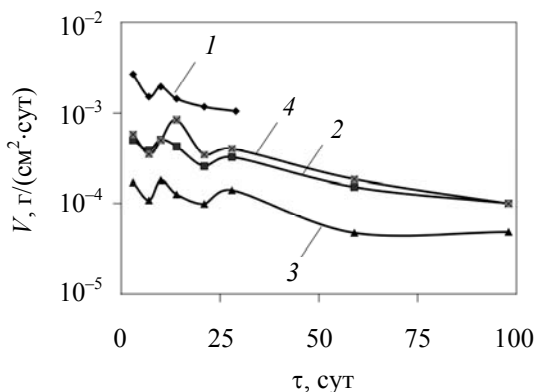
Химическую стойкость образцов магниево-фосфатной керамики определяли в соответствии с ГОСТом Р 52126—03 [6] путем длительного выщелачивания макрокомпонентов в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 3 мес. Для всех тестируемых образцов отмечено снижение скорости выщелачивания ионов калия и магния на 28-е сут (в 1,6 раза), фосфат-ионов (в 7 раз) по сравнению с результатами, полученными ранее для образцов керамики с включенными шлаками от сжигания



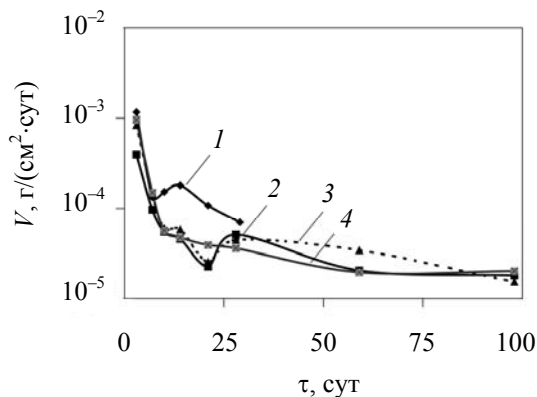
Р и с. 2. Дифрактограмма образца керамики (смесь № 2): х — $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$; ш — магние-вая шпинель $MgAl_2O_4$; б — $BaSO_4$; а — афситалит $K_3Na(SO_4)_2$; м — оксид магния MgO



Р и с. 3. Выщелачивание ионов калия из образцов керамики: контрольного (1), № 1 (2), № 2 (3), № 3 (4)



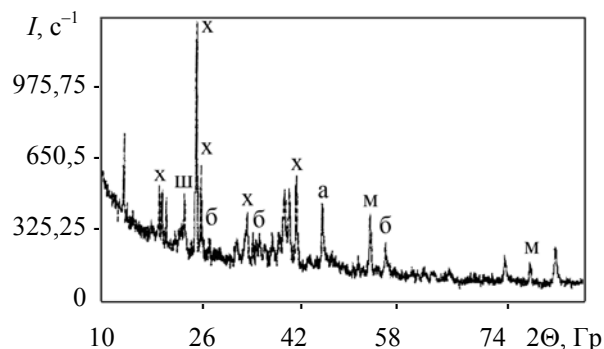
Р и с. 4. Выщелачивание фосфат-ионов из образцов керамики: контрольного (1), № 1 (2), № 2 (3), № 3 (4)



Р и с. 5. Выщелачивание ионов магния из образцов керамики: контрольного (1), № 1 (2), № 2 (3), № 3 (4)

ионообменной смолы с использованием стандартного топлива (рис. 3—5). На 28-е сут испытаний скорость выщелачивания основных макрокомпонентов из магнево-фосфатной керамики составила, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$: K^+ $1,3 \cdot 10^{-3}$, Na^+ $1,2 \cdot 10^{-3}$, Mg^{2+} $4,5 \cdot 10^{-5}$, PO_4^{3-} $1,4 \cdot 10^{-4}$, SO_4^{2-} $4,9 \cdot 10^{-4}$.

Механическая прочность на сжатие после выщелачивания в дистиллированной воде в течение 98 сут снизилась примерно на 25%, но не вышла за рамки требований ГОСТа Р 51883—2002 [7]. Снижение механической прочности образцов керамики, полученной на основе шла-



Р и с. 6. Дифрактограмма состава образца керамики (смесь № 2) после выщелачивания макрокомпонентов: х — $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ш — магнево-шпинель MgAl_2O_4 ; б — BaSO_4 ; а — афситалит $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$; м — оксид магния MgO

ков от сжигания ионообменных смол с использованием стандартного топлива, после выщелачивания в течение 28 сут составило 40—65%.

Данные рентгенофазового анализа образцов керамики, подвергнутых длительному выщелачиванию, подтвердили наличие среди основных минеральных фаз, как и до выщелачивания, $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с встроенным в структуру натрием, оксида магния, шпинели, сульфатов бария, гидратированных сульфатов кальция, а также гидратированных солей кальция и магния — минерала с формулой $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, в составе керамики, полученной из смеси № 1, — минерала полигалит $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6).

Закключение. Оптимизация состава топлива, используемого для термохимической переработки отработанных сульфосодержащих ионообменных смол, позволяет фиксировать серу в шлаках в виде сульфатсодержащих соединений, в том числе ограниченно растворимых в воде. Наряду с повышением содержания оксида магния в шлаках это способствует повышению качества магнево-фосфатной керамики — конечного продукта переработки отработанных ионообменных смол. Механическая прочность на сжатие и водоустойчивость конечного продукта существенно повышаются в сравнении с материалами, полученными на основе шлаков от сжигания отработанных ионообменных смол с использованием стандартного топлива МТКД-45.

Авторы выражают благодарность Н.П. Пе-нионжквич за рентгенофазовый анализ опытных образцов шлака и керамики, Н.Н. Манюковой за помощь в компьютерном оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Епимахов В.Н., Олейник М.С. Включение радиоактивных ионообменных смол в неорганические связующие. — Атомная энергия, 2005, т. 99, вып. 3, с. 171—177.
2. Воишин С.А., Гнеденко В.Г., Горячев И.В. и др. Типовая установка плазменной переработки радиоактивных отходов на атомных электростанциях (пилотная установка для Нововоронежской АЭС). — В сб.: Ярмарка инновационных проектов в области обращения с РАО, вывода из эксплуатации и экологической реабилитации АТОМЭКО-2007. М., 2007, с. 76—85.
3. Семенов К.Н., Карлина О.К., Павлова Г.Ю. и др. Использование порошкообразных металлизированных композиций для сжигания отработанных радиоактивных ионообменных смол. Тезисы докл. III Межд. симп. «Горение и плазмохимия». Алматы, Казахстан, 2005, с. 114—116.
4. Sobolev I.A., Dmitriev S.A., Barinov A.S. et al. Incineration of radioactive waste by applying powder metal fuel. — In: Proc. of 1996 Intern. Conf. on Incineration and Thermal Treatment Technologies. USA, 1996, p. 223—227.
5. Карлина О.К., Павлова Г.Ю., Бортникова М.С., Семенов К.Н. Кондиционирование шлаков от сжигания отработанных ионообменных смол. Тезисы докл. Межд. студенческой конф. «Ядерное будущее: безопасность, экономика и право». Санкт-Петербург, 2006, с. 220—222.
6. ГОСТ Р 52126—2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: ИПК «Изд-во стандартов», 2003.
7. ГОСТ Р 51883—2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. М.: Госстандарт России, 2002.

Поступила в Редакцию 26.08.08

УДК 541.183.12

ИСПЫТАНИЯ МЕМБРАННО-СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТЕЧЕНСКОГО КАСКАДА ВОДОЕМОВ

Шаталов В.В., Соловьев В.Г., Щеглов А.Ю. (ВНИИХТ, г. Москва), Пензин Р.А., Смирнов Д.И. (АНО «Аспект-Конверсия», г. Москва), Гелис В.М., Милютин В.В., Козлитин Е.А. (ИФХЭ РАН, г. Москва), Свитцов А.А. (ООО НПФ «Гелла-ТЭКО», г. Москва)

Очистка теченского каскада водоемов является одной из важных частей радиационно-экологической реабилитации территории промышленной зоны ПО «Маяк», загрязненной радионуклидами вследствие реализации ядерной программы СССР. Ее основная сложность заключается в большом масштабе загрязнения, происходившего в 1950—1980-е годы [1, 2].

Теченский каскад водоемов состоит из четырех последовательных искусственно созданных водоемов (В-3, -4, -10 и -11), разграниченных плотинами, и двух обводных каналов. В водоемы В-3, -4, бывшие пруды в долине старого русла р. Течи, сбрасывали низкоактивные жидкие радиоактивные и нерадиоактивные промышленные отходы. Водоемы В-10, -11 созданы в 1956 и 1963 гг. в старом русле р. Течи для перехвата воды из водоемов В-3, -4. В настоящее время вода всех водоемов классифицируется как низкоактивные жидкие радиоактивные отходы. Кроме того, содержание солей, в том числе солей жесткости значительно превышает естественный солевой фон озер Уральского региона. Поэтому сбрасывать воду в открытую гидрогра-

фическую сеть без очистки от ^{90}Sr , ^{137}Cs и солей до установленных нормативов запрещено. Основную проблему представляет очистка водоемов В-10, -11, так как они имеют самые большие размеры: площадь 18,3 и 47 км², объем 82,5 и 270 млн м³ соответственно и выход непосредственно во внешнюю гидрографическую сеть.

За последние десятилетия в Южно-Уральском регионе происходило изменение климатических условий. Начиная с 1980-х годов, годовой уровень осадков превышает испарение в среднем на 90 мм, поэтому до 2004 г. отмечалась устойчивая тенденция роста уровня воды в водоемах. Регулирование уровня воды теченского каскада техническими средствами является актуальным. Для того чтобы можно было понижать уровень воды, не допуская ее сброса в открытую гидрографическую сеть, необходимо иметь промышленную технологию очистки до санитарных норм 2—3 млн м³ в год вод водоема В-11.

Основная сложность заключается в том, что в любом из возможных вариантов очистки воды будет образовываться большое количество вто-