

УДК 621.039.73

ОСТЕКЛЫВАНИЕ ИМИТАТОРА ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ЗАВОДА В САВАННА-РИВЕРЕ (США) НА СТЕНДОВОЙ УСТАНОВКЕ С ХОЛОДНЫМ ТИГЛЕМ

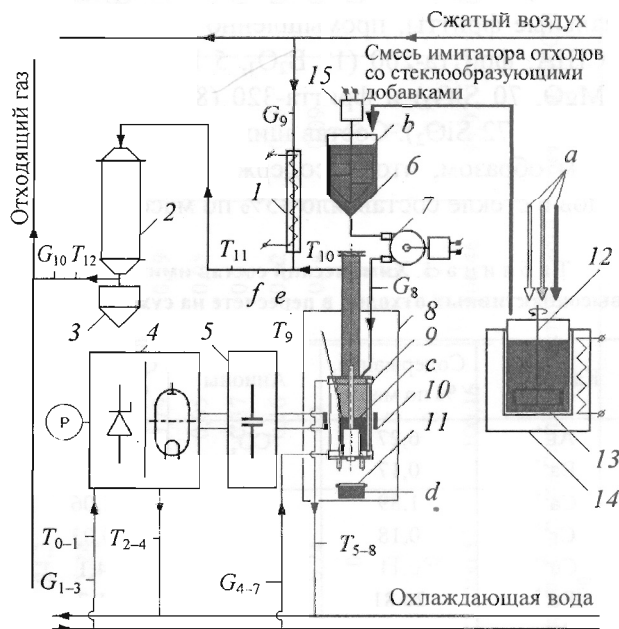
Кобелев А.П., Стефановский С.В., Захаренко В.Н., Полканов М.А., Князев О.А., Лащенкова Т.Н., Пташкин А.Г. (МосНПО «Радон»), Хольцшайтер Э., Марра Дж. (Саванна-Риверская нац. лаб., США)

В настоящее время наиболее проработанным методом отверждения жидких радиоактивных отходов, в частности, высокоактивных является остекловывание. На промышленном уровне высокоактивные отходы остекловывают в металлических индукционных плавителях на средней частоте (10—50 кГц) или керамических джоулеа нагрева. Одним из новых методов, который разрабатывают наиболее интенсивно во Франции и нашей стране, является индукционное плавление в холодном тигле на частоте выше 300 кГц, например, на установке остекловывания среднеактивных отходов, эксплуатируемой в МосНПО «Радон», на частоте 1760 кГц. Интерес к этой технологии обусловлен такими преимуществами, как более высокая удельная производительность и отсутствие контактирующих с расплавом огнеупоров и электродов, что позволяет увеличить срок службы плавителя, повысить надежность его работы, значительно уменьшить габариты, облегчающие демонтаж и удаление после выхода из строя [1, 2].

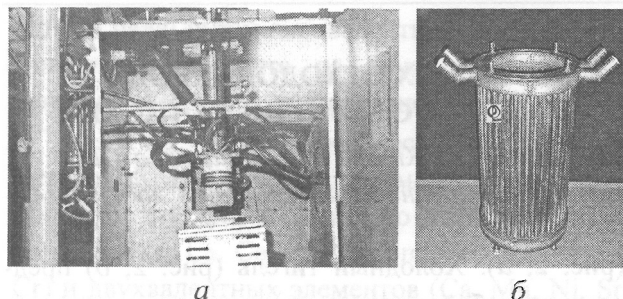
Описанные в настоящей статье эксперименты по остекловыванию имитаторов высокоактивных отходов одного из предприятий Министерства энергетики США были выполнены в рамках заключенного контракта. Цель настоящей статьи — оценка технологических параметров процесса индукционного плавления в холодном тигле шихты, содержащей имитатор одного из видов высокоактивных отходов (SB2) завода в Саванна-Ривере, и определение структуры и свойств стекол для их последующего сравнения с полученными в США с использованием керамического плавителя.

Экспериментальная часть. Эксперименты проводили на опытном стенде МосНПО «Радон» на установке, состоящей из узла приготовления шихты, насоса-дозатора, холодного тигля, систем энергообеспечения, пробоотбора, очистки отходящих газов и различного вспомогательного оборудования (рис. 1). Печь включала холодный тигель внутренним диаметром 216, высотой 521 мм и четырехвитковый индуктор диаметром 295 мм, размещенные в технологическом боксе

(рис. 2, а). Холодный тигель (рис. 2, б) представлял собой емкость, выполненную из водоохлаждаемых изнутри стальных (12Х18Н10Т) трубок диаметром 12, толщиной 2 мм, с водяным коллектором, водоохлаждаемой крышкой с технологическими отверстиями и устройством для слива стекла. Электропитание осуществлялось от высокочастотного (1760 кГц) генератора ВЧИ-11-60/1,76 колебательной мощностью 60 кВт. Стекломассу периодически сливали в стальные контейнеры объемом около 5 л.



Р и с. 1. Схема экспериментальной установки с холодным тиглем: 1 — электрический нагреватель воздушного дутья; 2 — теплообменный аппарат; 3 — конденсаторосборник; 4 — высокочастотный источник питания; 5 — конденсаторная батарея; 6 — емкость; 7 — дозатор; 8 — кожух индукционной печи; 9 — холодный тигель; 10 — индуктор; 11 — контейнер приема расплава; 12 — мешалка; 13 — емкость приготовления пасты; 14 — электрическая печь; 15 — мешалка; точки *a, b, c, d, e, f* — отбор проб исходных реактивов, шлама с поверхности расплава, стекла, аэрозолей, газа соответственно; $T_{0-8}, T_9, T_{10}, T_{11}, T_{12}$ — температура охлаждающей воды, поверхности расплава, отходящего газа на выходе из плавителя, отходящего газа перед теплообменным аппаратом (после подогревателя), отходящего газа на выходе из теплообменного аппарата соответственно; G_{1-7}, G_9 — расход охлаждающей воды в элементах индукционной печи и сжатого воздуха соответственно; G_8, G_{10} — скорость подачи пасты и отходящих газов соответственно



Р и с. 2. Размещение холодного тигля в технологическом боксе (а) и внешний вид холодного тигля (б)

Состав имитатора высокоактивных отходов был подобран на основе состава реальных отходов (табл. 1). В качестве стеклообразующих добавок применяли как смесь реактивов (H_3BO_3 , Li_2CO_3 , $NaOH$, $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$, SiO_2 , который был представлен смесью кварцевого песка и рабберсила (тонкодисперсного кремнезема с размером частиц менее 50 мкм)), так и реальные фритты, промышленно производимые в США: фритта-200 (12 B_2O_3 , 5 Li_2O , 11 Na_2O , 2 MgO , 70 SiO_2) и фритта-320 (8 B_2O_3 , 8 Li_2O , 12 Na_2O , 72 SiO_2). Состав шихты был рассчитан таким образом, чтобы содержание оксидов отходов в стекле составляло 45% по массе.

Т а б л и ц а 1. Химический состав имитатора высокоактивных отходов в пересчете на сухой остаток

Катионы	Содержание, % по массе	Анионы	Содержание, % по массе
Al^{3+}	6,27	CO_3^{2-}	3,59
Ba^{2+}	0,17	F^-	0,01
Ca^{2+}	1,89	Cl^-	1,06
Cr^{3+}	0,18	I^-	0,03
Cu^{2+}	0,11	NO_2^-	4,1
Fe^{3+}	20,81	NO_3^-	1,7
K^+	0,05	OH^-	33,1
Mg^{2+}	0,1	O^{2-}	4,1
Mn^{4+}	2,12	PO_4^{3-}	0,13
Na^+	6,31	SO_4^{2-}	0,7
Ni^{2+}	1,2		
Pb^{2+}	0,21		
Si^{4+}	0,65		
Sr^{2+}	0,06		
U^{6+}	7,29		
Zn^{2+}	0,22		
Zr^{4+}	0,41		

*При проведении экспериментов не вводили.

Применение мелкодисперсного кремнезема или тонкоизмельченной фритты было вызвано необходимостью поддержания во взвешенном

состоянии частиц в шихте, представляющей собой шлам с содержанием воды 30—60% по массе, так как согласно принятой в США технологии высокоактивные отходы подлежат остекловыванию в жидком виде (в форме раствора или суспензии) без предварительной кальцинации.

В эксперименте № 1 для приготовления имитатора жидких отходов реактивы растворяли в минимально необходимом объеме воды, растворы сливали вместе в емкость с мешалкой, вводили нерастворимые компоненты и при перемешивании добавляли недостающее количество воды. Отдельно готовили сухую смесь стеклообразующих добавок. Были приготовлены две порции шихты, одна из них содержала в качестве стеклообразующих реактивы, соответствующие по составу фритте-200, другая — фритте-320 (табл. 2).

В эксперименте № 2 шлам готовили по двум различным методикам. Первая порция шлама состояла из реактивов имитатора отходов и фритты-200 для получения 60 кг стекла, вторая — из имитатора отходов, который приготовлен в соответствии с процедурой SRT-ITB-2004-00027 [3], включающей осаждение диоксида марганца и гидроксидов железа и никеля для получения 15 кг стекла. Третья порция шлама состояла из реактивов имитатора отходов и фритты-320 для получения 60 кг стекла, четвертая — из имитатора отходов, приготовленного в соответствии с процедурой SRT-ITB-2004-00027 для получения 15 кг стекла. Всего был приготовлен шлам с содержанием воды 25—30% по массе в количестве, рассчитанном на получение 150 кг стекла. Его готовили порционно в обогреваемой емкости с мешалкой. Для создания стартового расплава в холодном тигле дополнительно готовили сухую шихту на основе фритты-200, в которую не вводили компоненты с содержанием в стекле менее 1% по массе.

Основные этапы каждого эксперимента включали получение начальной (стартовой) ванны расплава на шихте упрощенного состава (без микрокомпонентов), загрузку шихты, получение и слив стекломассы, остановку процесса и охлаждение плавителя, оценку состояния оборудования после проведенных работ.

На первом этапе эксперимента № 1 около 2 кг сухой шихты, содержащей в качестве стеклообразующих фритту-200, загрузили в тигель

Таблица 2. Содержание компонентов в стеклах, % по массе

Компонент	Расчет		Эксперимент № 1					Эксперимент № 2				
	200-Р	320-Р	F200(5)	1-320(6)	1320(8)	В	С	П	2-200(4)	2-200(5)	2-320(6)	2-320(10)
B ₂ O ₃	6,6	4,4	6,6 (p)	5,5 (p)	4,4 (p)	5,5 (p)	5,5 (p)	5,5 (p)	6,6 (p)	6,6 (p)	5,5 (p)	4,4 (p)
Li ₂ O	2,75	4,4	2,75 (p)	3,6 (p)	4,4 (p)	3,6 (p)	3,6 (p)	3,6 (p)	6,41 (и)	6,33 (и)	5,38 (и)	4,2 (и)
Na ₂ O	12,21	12,76	11,47	12,5	11,83	12,14	13,59	9,22	2,75 (p)	2,75 (p)	3,58 (p)	4,4 (p)
MgO	1,22	0,12	1,18	0,22	0,03	0,03	0,79	2,42	1,4	1,44	1,37	0,17
Al ₂ O ₃	8,58	8,58	8,93	7,36	8,63	8,21	8,38	7,37	8,12	8,27	8,07	8,3
SiO ₂	39,51	40,61	38,0	39,83	39,55	36,26	35,45	29,95	41,84	41,77	41,86	41,38
P ₂ O ₅	0,07	0,07	0,1	0,11	0,11	0,11	0,09	0,09	0,11	0,05	0,13	0,03
SO ₃	0,42	0,42	0,27	0,25	0,48	0,46	0,47	1,05	0,07	0,02	0,05	0,11
Cl	0,77	0,77	0,11	0,11	0,14	0,66	0,52	0,53	0,18	0,11	0,1	0,18
K ₂ O	0,04	0,04	0,11	0,09	0,14	0,12	0,12	0,08	0,15	0,14	0,14	0,13
CaO	1,92	1,92	2,22	2,28	2,29	2,08	1,97	3,98	1,83	1,96	1,91	1,82
TiO ₂	—	—	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05
Cr ₂ O ₃	0,19	0,19	0,22	0,23	0,21	0,57	0,34	0,36	0,31	0,33	0,31	0,29
MnO	1,98	1,98	1,76	1,84	1,8	1,86	1,7	2,15	1,86	1,92	1,94	1,83
Fe ₂ O ₃	21,55	21,55	24,23	24,3	24,18	26,31	25,07	30,48	20,65	21,15	21,25	22,31
NiO	1,11	1,11	1,1	1,24	0,94	1,56	1,23	1,76	0,77	0,75	0,75	0,73
CuO	0,1	0,1	0,13	0,13	0,13	0,11	0,13	0,16	0,15	0,15	0,15	0,14
ZnO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,19	0,19	0,19	0,31	0,24	0,23	0,24	0,23
SrO	0,05	0,05	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,06	0,06	0,06	0,05
ZrO ₂	0,4	0,4	0,42	0,3	0,37	0,35	0,48	0,54	0,48	0,47	0,45	0,41
BaO	0,14	0,14	0,14	0,16	0,16	0,12	0,13	0,13	0,20	0,21	0,21	0,19
PbO	0,16	0,16	0,11	0,24	0,1	0,14	0,09	0,13	0,15	0,13	0,14	0,14
Mo	—	—	0	0	0	0	0	0,07	0	0	0	0
I	0,02	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
F	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Сумма	100	100	100,15	100,57	100,16	100,46	99,92	100,01	100,15	100,05	99,76	99,23

Примечания: p — расчетный состав, и — измеренный методом потенциометрического титрования, В, С, П — стекла из верхней, срединной и придонной части мертвого объема; цифры в скобках соответствуют номеру контейнера.

для создания стартового расплава по процедуре [4]. После образования начального расплава была загружена оставшаяся часть шихты для получения необходимого рабочего объема расплава. Процесс осуществлялся при колебательной мощности генератора 33,5—48,5 кВт. Время, затраченное на получение начальной ванны расплава, составило 67 мин.

Второй этап каждого эксперимента представлял собственно стадию остекловывания. Вначале загружали шлам с фриттой-200, затем фриттой-320 перистальтическим насосом с периодическим перемешиванием в промежуточной емкости (на рис. 1 не показана). В тигель загружали 8—14,5 кг шлама, затем расплав выдерживали в тигле для плавления остатков кальцината и гомогенизации. Далее открывали затвор, и расплав через сливное устройство поступал в контейнер. Температуру поверхности расплава измеряли оптическим пирометром «Проминь» (Украина), температуру расплава на глубине 50 мм и в придонной части ванны —

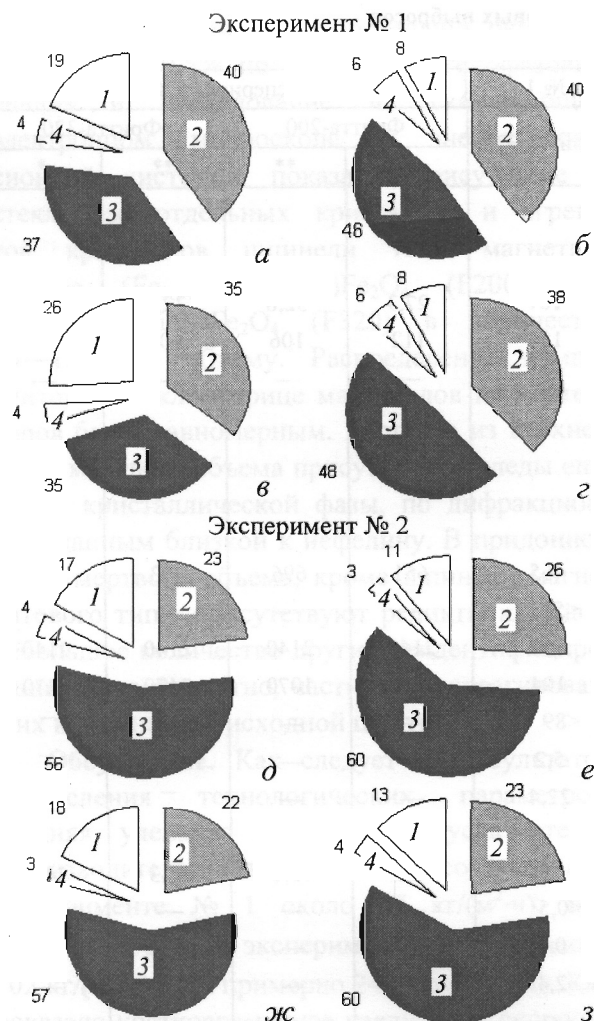
платинородиевой-платиновой термопарой (Россия). Основные параметры процесса приведены в табл. 3. Тепловой баланс процесса остекловывания в холодном тигле для обоих экспериментов представлен на рис. 3.

Визуальные наблюдения, проводимые во время эксперимента не реже одного раза в 10 мин, показали отсутствие хлоридно-сульфатных солей на поверхности расплава и стенках тигля. Интенсивного пенообразования, препятствующего стабильному проведению процесса, не отмечено. Процесс остановили после выпуска последней порции расплава. Далее тигель охлаждали с последующим полным отключением стенда и всех систем обеспечения (этап 3).

Холодный тигель проработал в ходе двух экспериментов 94 ч, в общей сложности 162 ч (37 ч в эксперименте № 1, 57 ч в эксперименте № 2 и 68 ч при проведении предыдущих испытаний [5—7]), через сливное устройство за все время работы было выпущено 266,1 кг расплава.

Таблица 3. Параметры индукционного плавления в холодном тигле при получении стекол

Параметр	Эксперимент № 1			Эксперимент № 2		
	Фритта-200	Фритта-320	Среднее (всего)	Фритта-200	Фритта-320	Среднее (всего)
Продолжительность, ч:мин	34:35	20:50	55:25	17:37	15:52	33:29
Средняя колебательная мощность генератора, кВт	42	43	42	54	54	54
Содержание воды в шламе, % по массе	60	60	60	25—30	25—30	25—30
Масса, кг:						
шлам	262	174	436	119	126	245
стекло	68	44	112	62	86	148
Температура, °C:						
поверхность расплава	1210	1210	1210	1380	1350	1380
расплав на глубине 50 мм	1240	1335	1287	1280	1280	1280
отходящие газы на выходе из тигля	150	150	150	150	150	150
Среднемассовая скорость, кг/ч:						
загрузка шлама	7,6	8,5	7,9	6,8	8	7,3
выпуск расплава	2,0	2,1	2,0	3,5	5,4	4,4
Удельная производительность по продукту, кг/(м ² ·сут)	1081	1169	1125	1920	2963	2442
Удельные энергозатраты, кВт·ч/кг:						
остекловывание шлама	5,5	5,1	5,3	8	6,8	7,4
получение расплава	21,1	20,2	20,6	15,4	10	12,3
Унос из тигля, % по массе:						
Na ₂ O	10	15	12	5	5	5
B ₂ O ₃	25	25	25	13	18	15



Р и с. 3. Распределение тепловой мощности на стадии загрузки (слева) и гомогенизации расплава (справа) при остекловывании шламов с имитатором высокоактивных отходов и фритты-200 (а, б, д, е), -320 (в, г, ж, з): 1 — мощность, расходуемая на плавление и гомогенизацию; 2, 3, 4 — потери мощности в ВЧ-генераторе, на охлаждение тигля и с отходящими газами соответственно

Плавитель осмотрели после его опорожнения и очистки (этап 4). На наружных сторонах трубок тигля следов коррозии не обнаружено, на внутренней полости выявлены слабые следы коррозии на стенках трубок, обращенных внутрь (потемнения и каверны максимальной глубиной до 0,1 мм). Наибольшая коррозия наблюдалась на уровне выпуска расплава (высота расположения летки). На корпусе сливного устройства и краях летки также заметны слабые следы коррозии в виде мелких каверн, имеется заметное изменение цвета корпуса. В целом тигель пригоден для дальнейшей эксплуатации.

В ходе эксперимента в системе газоочистки измеряли объемную скорость сжатого воздуха, проходящего через подогреватель (G_9), и раз-

бавленных подогретым сжатым воздухом отходящих из плавителя газов (G_{10}), температуру отходящего из плавителя газа (T_{10}), газа, разбавленного подогретым сжатым воздухом (T_{11}), и газа (T_{12}) после теплообменного аппарата 2 (см. рис. 1), концентрацию аэрозолей (пробы отбирали в точке е) и газовых компонентов (в точке f) в отходящих газах. Анализировали газовые пробы с использованием следующих приборов аналитического контроля и методик химического анализа: CO, H₂S, NO, NO₂, O₂ — многокомпонентный электрохимический газоанализатор «Каскад-512.1» (Россия), CH (гексан), CO, CO₂, O₂ — анализатор «Infralight-11P», SO_x, HCl, CO₂, H₂, CO и аэрозоли — по методикам, зарегистрированным в Госреестре. Результаты измерений приведены в табл. 4.

Стекла выборочно анализировали методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре PW-2400 Philips Analytical B.V. (Нидерланды). Методики количественного анализа, реализованные как программно-аппаратный комплекс, разработаны на базе программного обеспечения Philips SuperQuantitative&IQ Software 2001 г. Для калибровки были использованы отраслевые и государственные стандартные образцы, химический состав которых близок к продуктам, полученным в настоящей работе. Точность анализа возрастает по мере увеличения атомной массы определяемого элемента и составляет ~10% для натрия и 1—2% для железа и более тяжелых элементов. Наличие кристаллических фаз определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-4 (Россия). Микроструктуру образцов и локальную концентрацию элементов в стекле и кристаллических фазах определяли на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионной системой JSM-5300+Link ISIS (Япония) в ИГЕМ РАН.

Расплав, полученный в эксперименте № 1, был разлит в восемь контейнеров, 15 кг осталось в тигле («мертвый объем»). В первые пять контейнеров сливали стекло, полученное на основе фритты-200 (образец 1-200-5), затем перешли на загрузку стекла на основе фритты-320 (образцы 1-320-6, 1-320-8). Из верхней, срединной и нижней частей мертвого объема были отобраны пробы В, С, Н соответственно (см. табл. 2). В ходе эксперимента № 2 было получено 10 контейнеров продукта и отобрано четыре образца

Т а б л и ц а 4. Характеристика газовых выбросов

Параметр	Эксперимент № 1		Эксперимент № 2			
	Фритта-200	Фритта-320	Фритта-200		Фритта-320	
			*	**	**	*
Средняя объемная скорость отходящих газов, приведенная к условиям калибровки расходомера ($P_{бар} = 9,85$ кПа, $P_{изб} = 0$ Па, 22 °С), м ³ /ч:						
до теплообменника	114	107	27,3	32,8	32,9	33,7
после теплообменника	156	155	112	106	105	106
Средняя объемная скорость сжатого воздуха, приведенная к условиям калибровки расходомера ($P_{бар} = 9,85$ кПа, $P_{изб} = 0$ Па, 22 °С), м ³ /ч	87	91	—	—	—	—
Средняя концентрация в разбавленном подогретым сжатым воздухом, отходящем из плавителя газе, мг/м ³ :						
аэрозоли	289	465	651	696	793	512
H ₂ S	20	<5	—	—	—	—
NO	457	362	2140	2140	2140	2140
NO ₂	148	104	1070	1070	2470	2470
H ₂ по гексану	<89	<89	—	—	—	—
Cl + I в пересчете на Cl	6,2	5,2	—	—	—	—
S + F, P и I в пересчете на S	38,4	22,4	—	—	—	—
Средний унос из плавителя, г/ч:						
твердая фаза	33	53	72,9	73,8	83,3	54,3
H ₂ S	2,3	<0,5	—	—	—	—
Cl + I в пересчете на Cl	0,7	0,6	—	—	—	—
S + F, P и I в пересчете на S	4,4	2,4	—	—	—	—
Унос из плавителя, % по массе:						
аэрозоли	0,4	0,6	—	—	—	—
CO	4,5	2,9	—	—	—	—
NO	≤88	69,2	—	—	—	—
NO ₂	≤18,8	13,7	—	—	—	—
H ₂ S	64,7	<12,8	—	—	—	—
SO _x	93,6	46,2	—	—	—	—
Cl + I	4,4	3,4	—	—	—	—

* **Шихту готовили из реактивов имитатора отходов и фритты и по процедуре SRT-ITB-2004-00027 [3] соответственно.

для анализа: 2-200-4, 2-320-10 — продукт с фриттой-200, -320 соответственно, имитатор отходов приготовлен из реактивов, последний слив, 4-й и 10-й контейнер и 2-200-5, 2-320-6 — продукт с фриттой-200, -320 соответственно, имитатор отходов приготовлен по методике SRT-ITB-2004-00027, 5-й и 6-й контейнер.

Из табл. 2 видно, что в обоих экспериментах состав стекломатериалов на основе фритты-200 (1-200-5, 2-200-5) близок к расчетному (200-Р), отмечается некоторое обеднение стекла оксидом натрия, очевидно, вследствие его улетучивания

и, возможно, кремнеземом при одновременном небольшом обогащении оксидами железа. При последующей загрузке шихты, содержащей фритту-320, состав полученного стекла изменяется несущественно (в пределах погрешности измерений). Заметное отличие по составу от стекол, слитых в контейнеры, имеет стекло из мертвого объема холодного тигля, отобранное после его демонтажа (образцы В — из верхней, С — средней, П — придонной части тигля). Это стекло, особенно в нижней части тигля, заметно обеднено кремнеземом (около 30 вместо ~40%

по массе по расчету) и обогащено оксидами железа (до 30,5% по массе). Рентгенофазовый анализ и исследование на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионной системой показали присутствие в стеклофазе отдельных кристаллов и агрегатов кристаллов шпинели типа магнетита состава $(\text{Fe}_{0,54}\text{Mn}_{0,16}\text{Ni}_{0,30})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (F200) или $(\text{Fe}_{0,45}\text{Mn}_{0,14}\text{Ni}_{0,41})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (F320) в количестве 10—15% по объему. Распределение компонентов в стекломатрице материалов из контейнеров было равномерным. В стекле из верхней части мертвого объема присутствуют следы еще одной кристаллической фазы, по дифракционным данным близкой к нефелину. В придонной части мертвого объема, кроме шпинели магнетитового типа, присутствуют реликты кварца и небольшое количество других неидентифицированных фаз, вероятно, частично прореагировавших компонентов исходной шихты.

Обсуждение. Как следует из результатов определения технологических параметров, средняя удельная скорость выпуска стекла (производительность по стеклу) составляла в эксперименте № 1 около 47 кг/(м²·ч), или 1128 кг/(м²·сут), в эксперименте № 2 — около 102 кг/(м²·ч), или примерно 2442 кг/(м²·сут). Как показало кратковременное увеличение скорости загрузки, производительность может быть увеличена не менее чем на 50%, в то время как в керамическом плавителе при загрузке шихты с такой же влажностью она обычно не превышает 20 кг/(м²·ч) [8]. При этом габаритные размеры холодного тигля примерно в 10 раз меньше, чем керамического плавителя с той же удельной производительностью по стеклу. Удельные энергозатраты на получение стекла в холодном тигле достигают 10—20 кВт·ч/кг (в зависимости от содержания воды в шламе), или в 4—5 раз выше, чем в керамическом плавителе. Это связано с значительными потерями тепла при охлаждении самого тигля, генераторной лампы и меньшей эффективностью испарения воды, поскольку площадь поверхности расплава и, следовательно, испарения в первом из них намного меньше, чем во втором. Кроме того, из теплового баланса (см. рис. 3) следует, что процесс остекловывания шлама как с имитатором фритты-320, так и с реальной фриттой-320 протекает с большей эффективностью. Соответственно средняя массовая скорость остекловыва-

ния шлама с фриттой-320 примерно на 15%, средняя и удельная массовая скорости выпуска стекла — на 35% выше, а удельные энергозатраты на 35% ниже, чем с фриттой-200.

Было также установлено отсутствие разницы в производительности по шламу и стеклу в ходе загрузки шламов, приготовленных из реактивов и в соответствии с процедурой SRT-ITB-2004-00027 (через стадию гидролиза).

Уменьшение содержания воды в шламе до 30% по массе повышает производительность холодного тигля (массовую скорость остекловывания шлама и выпуска стекла), по крайней мере, в 2 раза.

По нашему мнению, материал плавителя — коррозионно-стойкая сталь показал удовлетворительную устойчивость по отношению к стекломассе даже при относительно высокой температуре процесса (1250—1350 °С). Слабые следы коррозии в виде потемнения и каверн глубиной до 0,1 мм наблюдались только на внутренних поверхностях трубок, образующих тигель, главным образом, на уровне слива стекломассы. Даже сливное устройство, постоянно подвергавшееся динамическому воздействию расплава, не испытало значительных коррозионных повреждений и показало высокую работоспособность.

Что касается уноса компонентов, то, как следует из результата анализа отходящих газов, значительные потери отмечаются для серы и относительно небольшие для хлора. Причиной этого, возможно, является то, что серу вводили в виде сульфат-ионов в составе Na_2SO_4 , который разлагается при высокой температуре с выделением SO_2 , в то время как хлор, а также фтор и иод вводили в анионной (галогенидной) форме, их летучесть вызвана только испарением галогенидов и определяется давлением насыщенных паров.

Высокотемпературное разложение сульфатов, в частности, сульфата натрия связано с нестабильностью слоя кальцината (холодной шапки) на поверхности стекломассы вследствие активного гидродинамического режима в холодном тигле. Поэтому на поверхности стекломассы в холодном тигле, по крайней мере, при указанной концентрации сульфатов и хлоридов не образуется хальмоз («желтая фаза»), что часто имеет место в керамическом плавителе [9], где слой кальцината стабилен и температура на поверхности значительно ниже, чем в объеме расплава.

Потери натрия, оцененные из материального баланса процесса, составляют 5—10% по массе (в пересчете на Na_2O). Невысокая точность определения этих потерь объясняется наличием ошибок, вызванных колебаниями содержания натрия, как, впрочем, и всех других компонентов в различных порциях шихты, участках стеклоблоков, частях мертвого объема и при анализе стекол. Потери бора существенно зависят от вида сырья — потери при введении B_2O_3 с фриттой ниже примерно в 2 раза по сравнению с его вводом в виде борной кислоты. Нужно также учитывать высокую летучесть борного ангидрида с водяным паром при загрузке шлама с высоким содержанием воды (~60% по массе), что также объясняет большие потери бора в эксперименте № 1.

Фактические данные по определению концентрации компонентов в отходящем из плавителя газе (см. табл. 3) могут иметь значение при усовершенствовании системы газоочистки стендовой установки на базе холодного тигля для синтеза высокотемпературных форм отходов в МосНПО «Радон».

Анализ показывает хорошее соответствие состава полученного стекла расчетному. Кристаллизация шпинелидов типа магнетита — обычное явление для высокожелезистых стекол, наблюдавшееся и при остекловывании высокоактивных отходов в керамическом плавителе [10], и при содержании 10—15% по объему не оказывает существенного влияния на их свойства.

Заключение. При остекловывании имитатора высокоактивных отходов завода в Саванна-Ривере на стендовой установке с холодным тиглем диаметром 216 мм при загрузке шлама влажностью ~60% по массе со смесью стеклообразующих компонентов и расчетным содержанием оксидов отходов в стекле 45% по массе была достигнута производительность по шихте (средняя массовая скорость загрузки) 8,5 кг/ч и стеклу (средняя массовая скорость слива) 2,1 кг/ч, что соответствует удельной производительности (скорости выпуска) по стеклу 49 кг/(м²·ч). Это примерно в 2,5 раза выше, чем в керамических плавителях с пропусканием переменного тока через расплав. Показана возможность увеличения массовой скорости загрузки шихты до 18 кг/ч. При загрузке шлама с фриттой-320 и пониженным содержанием воды (25—30% по массе) достигнута средняя удель-

ная массовая скорость выпуска стекла из тигля 2963 кг/(м²·сут), или 123 кг/(м²·ч) превышает более чем в 6 раз соответствующее значение для керамического плавителя. В холодном тигле не наблюдалось образования желтой фазы или вспенивания расплава. Полученные стекла содержат небольшое (10—15% по объему) количество фазы шпинели магнетитового типа, не влияющее на реологические свойства расплавов и химическую устойчивость стекломатериалов.

Авторы благодарят Б.С. Никонова (ИГЕМ РАН) за исследование стекломатериалов на сканирующем электронном микроскопе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриев С.А., Стефановский С.В. Обращение с радиоактивными отходами. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. 125 с.
2. Stefanovsky S.V., Yudinsev S.V., Gier R., Lumpkin G.R. Nuclear waste forms. — In: Energy, Waste and the Environment: a Geological Perspective. Geological Society, London, 2004, Special Publication, v. 236, p. 37—63.
3. Marra J., Holtzscheiter E. Sludge and Glass Compositions for Cold Crucible Induction Melter (CCIM) Testing. Savannah River Nat. Lab., 2004.
4. Князев И.А., Лифанов Ф.А., Стефановский С.В. и др. Способ иммобилизации радиоактивных и токсичных отходов. Пат. РФ № 2187158. — Бюл. изобр., 2002, № 22, 10.08.
5. Kobelev A.P., Stefanovsky S.V., Zakharenko e.a. Vitrification of INEEL sodium bearing waste surrogate in the SIA Radon cold crucible induction melter. — In: Proc. Intern. Conf. Waste Management'05. Tucson, 2005, CD-ROM, ID 5013.
6. Kobelev A.P., Stefanovsky S.V., Knyasev O.A. e.a. Induction heated cold crucible melter testing with troublesome high level waste components. — In: Proc. 107th Amer. Ceram. Soc. Meeting. Baltimore, April 10—13, 2005, p. 159—169.
7. Kobelev A.P., Stefanovsky S.V., Lashchenova T.N. e.a. Vitrification of INL and Hanford HLW surrogates at radon Bench-Scale cold crucible unit. — In: ICEM'05 the 10th Intern. Conf. on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management. Scotland, 2005, CD-ROM, ID ICEM05-1222.
8. Perez J., Bickford D., Day D. e.a. High-Level Waste Melter Study. Rep. PNNL-13582, Richland, 2001.
9. Соболев И.А., Лифанов Ф.А., Стефановский С.В. и др. Остекловывание сульфат- и хлоридсодержащих радиоактивных отходов в электропечи. — Стекло и керамика, 1990, № 7, с. 5—6.
10. Goles R., Buchmiller W., Hymas C., MacIsaac B. Test Summary Report: Vitrification Demonstration of an Optimized Hanford C-106/AY-102 Waste Glass Formulation. PNNL-14063. Richland, 2002.