

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ УРАНА В СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ МАТРИЦУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Э.Е. Коновалов*, Т.О. Мишевец*, С.В. Юдинцев, Б.С. Никонов**,
Ю.Д. Болтоев***

** ГИЦ РФ-Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского, г. Обнинск*

*** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и
геохимии РАН, г. Москва*



Исследован процесс иммобилизации отходов урана в стеклокристаллический матричный материал с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). При переработке отходов использован сорбент на основе термически обработанного силикагеля, насыщенного ураном из жидких отходов. Исследована структура синтезированных матричных материалов методами РФА и СЭМ.

Ключевые слова: иммобилизация, урансодержащие жидкие отходы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, силикагель, сорбционное насыщение, матричный материал.

Key words: immobilization, uraniferous liquid waste, self-propagating high-temperature synthesis, silica gel, sorbtion saturation, uranium containing liquid waste.

На предприятиях атомного топливно-энергетического комплекса образуются урансодержащие жидкие отходы среднего уровня активности. Для изоляции таких отходов от окружающей среды необходима разработка технологий их кондиционирования с целью экологически безопасного захоронения в форме долговечных матричных материалов, в которые инкорпорированы не утилизируемые остатки урана. Такие технологии включают в себя два основных последовательных передела: первый – извлечение из жидких отходов компонентов, содержащих уран, и их обезвреживание; второй – иммобилизация полученных продуктов в химически и термически устойчивые матричные материалы, надежно изолирующие уран от биосферы.

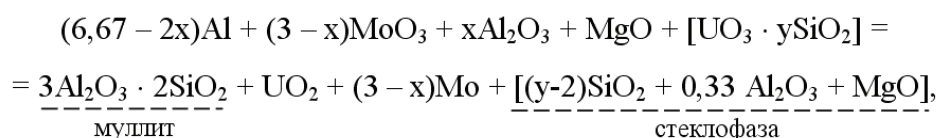
Одним из вариантов первого передела является, в частности, сверхстехиометрическая сорбция соединений урана с использованием сорбента, например, на основе SiO_2 [1, 2], с получением так называемых сорбционных кальцинатов. Используемый в данной работе сорбционный кальцинат характеризовался условной

стехиометрической формулой $[UO_3 \cdot 5,67SiO_2]^*$. Во втором переделе сорбционный кальцинат предлагается фиксировать в матрице с помощью металлотермического самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3–5]. Образующиеся матричные материалы включают в свою структуру радионуклиды либо, в случае образования радионуклидами собственных, например, оксидных или металлических, фаз, цементируют их, изолируя тем самым от внешней среды.

Высокотемпературный твердофазный СВС-процесс протекает с выделением внутренней химической энергии. При этом в ходе горения реагирующих компонентов происходит их кратковременный разогрев в зоне горения до температур выше $2000^\circ C$, что обеспечивает полноту химических превращений. Этот процесс отличается высокими технико-экономическими показателями благодаря относительной простоте его реализации и внепечной энергосберегающей технологии.

В работе изучен процесс иммобилизации в режиме СВС сорбционного кальцината, содержащего уран, в стеклокристаллическую матрицу.

Получение стеклокристаллической матрицы. Расчет рецептуры СВС-шихты проводился в соответствии с уравнением ожидаемой алюминотермической реакции



где $y = 5,67$.

В результате СВС-процесса предполагалось получить стеклокристаллическую матрицу, в которой инкорпорированы кристаллы UO_2 . Левая часть уравнения представляет состав исходной шихты, включающей в себя горючее (Al), окислитель (MoO_3), структурную добавку (MgO) и сорбционный кальцинат. Значение x устанавливается экспериментально в соответствии с оптимальным режимом горения шихты, выбранного состава. В правой части уравнения приведены ожидаемые продукты процесса, в том числе муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – наиболее термодинамически устойчивое соединение в системе Al_2O_3 - SiO_2 .

СВС проводили в графитовых тиглях, термоизолированных шамотовым кирпичом. Инициирование процесса синтеза осуществлялось электроподжигом смеси Al с Mg, помещенной на поверхность подпрессованного вручную порошка шихты. Процесс протекал в спокойном режиме, без искровыделений. Полученный продукт представлял собой спекшийся прочный материал, сохранивший форму тигля, с редкими газовыми пустотами (рис. 1). Его плотность составила $3,61 \text{ г/см}^3$, а удельная активность по ^{238}U равна $4 \cdot 10^6 \text{ Бк/кг}$.

Результаты изучения структуры образца стекломатрицы. Образец был исследован методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ/ЭДС). Результаты этих исследований представлены на рис. 2 и 3.

Наиболее интенсивные отражения на дифрактограмме отвечают трем главным кристаллическим фазам – UO_2 , металлическому Mo и муллиту (рис. 2).

Основная масса образца представлена частично раскристаллизованным стеклом (рис. 3б, г, д). В нем наблюдается кристаллическая фаза темно-серого цвета (рис. 3б, г, д) в виде удлинённых кристаллов, которые в поперечном сечении имеют ромбическую форму. Размер кристаллов по удлинению достигает 30 мкм, в поперечном сечении – 5 мкм. По данным РФА эта фаза имеет структуру, близкую к муллиту, но в отличие от теоретического состава в ней присутствует оксид маг-

* Сорбционные кальциваты были получены и предоставлены А.К. Нардовой (ВНИИХТ).

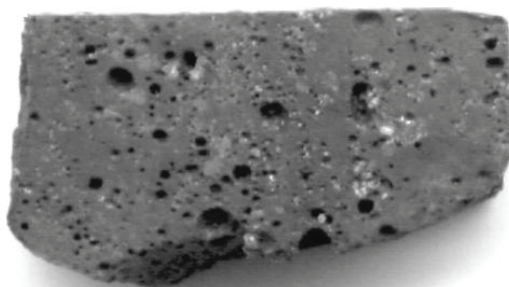


Рис. 1. Внешний вид образца (увеличено в четыре раза)

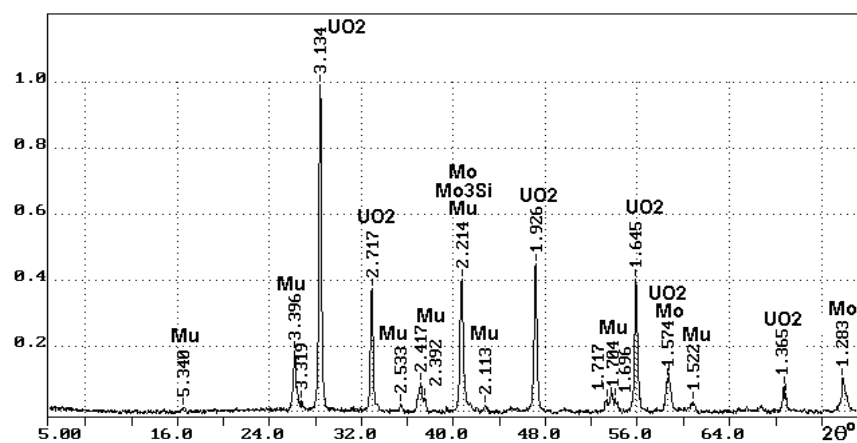


Рис. 2. Дифрактограмма образца: Му – муллит, Мо – молибден, UO_2 – оксид урана

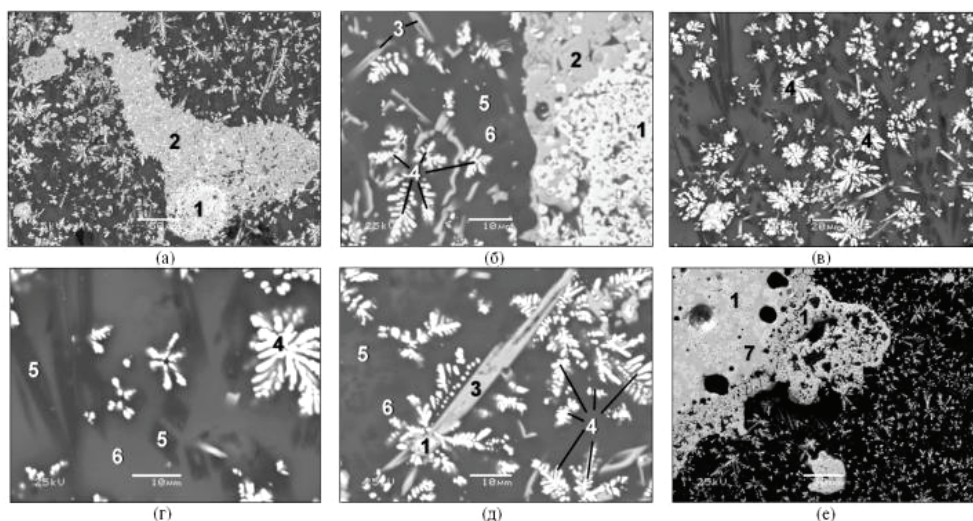


Рис. 3. СЭМ-изображения строения образца: (а) и (е) – краевые части образца; (в) – центральная часть; (б), (г) и (д) – детальное строение краевых и центральной зон; 1 – Мо мет.; 2 – MoO_3 ; 3 – MoO_3 ; 4 – UO_2 ; 5 – «муллит»; 6 – стекло; 7 – Mo_3Si

ния (табл. 1). Ее формула по аналогии с муллитом рассчитана на 13 атомов кислорода: $(\text{Mg}_{0,39}\text{Al}_{5,35}\text{Si}_{2,29})_{8,03}\text{O}_{13}$.

Таблица 1

**Состав основных фаз матрицы
по данным СЭМ/ЭДС, мас %**

Оксид	Основные компоненты матрицы				
	Муллит	Стекло			
		1	2	3*	Среднее
MgO	3,7	17,6	14,9	14,0	15,5
Al ₂ O ₃	64,0	26,5	25,2	26,0	25,9
SiO ₂	32,3	53,5	56,4	50,8	53,6
UO ₂	Не обнаружен	2,4	3,5	9,2	5,0

Примечание. Сумма приведена к 100%. * – возможен захват зерна оксида урана.

На СЭМ-снимках фаза UO₂ имеет белый цвет и образует «скелетные» кристаллы причудливой формы размером до 20 мкм (рис. 3а–д). Исходя из значения основного отражения ($hkl = 111$) оксида урана параметр элементарной ячейки его решетки равен 5,428 ангстрем. С учетом этого формула данной фазы, вероятнее всего, отвечает не UO₂, а более окисленной разности состава UO_{2,25}, но с той же кристаллической структурой флюоритового типа.

Металлический Мо образует выделения округлой формы размером более 5 мкм (рис. 3а, б, е). В тесной ассоциации с ним находятся также другие соединения молибдена: MoO, Mo₃Si и MoO₃. Последний формирует кристаллы удлиненной формы размером до 10 мкм (рис. 3б, д). Силицид молибдена образует крупные, до 400 мкм, выделения округлой формы, в которых находятся включения металлического Мо (рис. 3е).

Составы фаз основных компонентов матричного материала (стекло и муллит), в котором иммобилизованы кристаллы оксида урана, приведены в табл. 1. Отметим заметные вариации содержания урана в стекле (более чем в четыре раза в разных точках анализа), а также его отсутствие в муллите. С учетом соотношения количеств разных фаз в матрице можно заключить, что подавляющая часть урана заключена в оксиде UO_{2,25}. По данным СЭМ-анализа какие-либо примеси в составе оксида урана отсутствуют.

Рассмотренный вариант кондиционирования урансодержащих жидких отходов, включающий в себя извлечение урана методом сверхстехиометрической сорбции и иммобилизацию сорбента в стеклокристаллическую матрицу, рекомендуется использовать как основу при разработке промышленной технологии обезвреживания отходов. Применение СВС-процесса для изготовления долговечных матричных материалов позволит реализовать технологию, отличающуюся простотой, ресурсосбережением и малой энергоемкостью.

Литература

1. Нардова А.К., Корченкин К.К., Машкин А.Н. Способы отверждения растворов трансурановых элементов/Патент РФ №2095867. – 1997.
2. Корченкин К.К. Иммобилизация долгоживущих радионуклидов на силикагеле методом сверхстехиометрической сорбции: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Озерск: ФГУП «ПО «Маяк», 2000.

3. Мержанов А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения//Известия Академии наук. Серия химическая. – 1997. – №1. – С. 8-32.

4. Глазовский Э.М., Куприн А.В., Коновалов Э.Е. и др. Способ иммобилизации высокоактивных отходов фракции трансплутониевых и редкоземельных элементов (варианты)/Патент Российской Федерации №2210824. – 2003.

5. Коновалов Э.Е., Куприн А.В., Нардова А.К. и др. Иммобилизация цезия и стронция, фиксированных на силикагеле, в минералоподобные матрицы в режиме СВС//Радиохимия. – 2002. – Т.44. – №4. – С. 382-384.

Поступила в редакцию 26.09.2011

gas processing, chemical industry, transport, nuclear power engineering, defense industry) is to detect leaks of combustible gases in the early stages. The system allowing one to detect small concentrations of combustible gases in air is capable of detecting an accident situation at an early stage. In the event of timely taken actions, such diagnostics can help prevent the accident situation or confine it in the early stages of its development.

Currently the systems based on capsular solid-electrolyte sensors are under development in the SSC RF-IPPE, which are capable of meeting these requirements.

The sensors monitor the oxygen content in gas including combustible impurities as well and provide the opportunity to make early detection of small concentrations of such impurities.

УДК 621.039.7

SHS-Immobilization of High-Level Waste of An-Tc Fraction into Ceramic-Metal Matrix Materials \ E.E. Konovalov, T.O. Mishevets, S.V. Yudinsev, B.S. Nikonov, Yu.D. Boltoev, S.S. Shulepov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2011. – 6 pages, 2 tables, 4 illustrations. – References, 8 titles.

The study has been performed into metallothermic processes of ceramic-metal (cermets) matrices synthesis for immobilization of Nd, Sm and Re simulating actinides (An) and ^{99}Tc of high-level waste (HLW) produced in the mode of self-propagating high-temperature synthesis. These matrices include mineral-like formations having the structure of garnet and pyrochlore fixing neodymium and samarium and alloys fixing rhenium. They are designed for long-term isolation of HLW from the environment.

УДК 621.039.7

Immobilization of Uranium Wastes into Glass-Crystal Matrix Using the Self-Propagating High Temperature Synthesis \ E.E. Konovalov, T.O. Mishevets, S.V. Yudinsev, B.S. Nikonov, Yu.D. Boltoev; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2011. – 5 pages, 1 table, 3 illustrations. – References, 5 titles.

The study has been performed into the immobilization of uranium waste into glass-crystal matrix material using the self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Waste reprocessing involved the use of sorbent based on heat-treated silica gel enriched with uranium from liquid waste. The structure of synthesized matrix materials has been investigated by X-ray fluorescence analysis and scanning electron microscopy.

УДК 631.438: 621.41

The Influence of Physico-Chemical Properties of Soils on the Bioavailability of ^{60}Co \ I.V. Kochetkov, V.S. Anisimov, I.A. Krikunov, M.V. Eremin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2011. – 8 pages, 3 tables. – References, 6 titles.

The role of physico-chemical parameters of soils in the accumulation of ^{60}Co by plants (barley) was defined. A method for scoring the buffering capacity of soils as for ^{60}Co contamination was proposed. It is based on dependence between the main physico-chemical soil properties and accumulation of the radionuclide in plants (barley). Soils are ranked according to the buffering capacity with respect to ^{60}Co .

УДК 621.039.586

Studies of Shutdown BN Reactor Cooling-Down Modes \ E.Yu. Anishev, V.S. Gorbunov, S.M. Dmitriev, S.L. Osipov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2011. – 6 pages, 5 illustrations. – References, 5 titles. Emergency cooling modes of shutdown reactor and conditions for coolant natural circulation development are considered.

УДК 621.039.58

Experimental Investigations of Heat Transfer for the Case with Steam Condensing from the Steam-Air Mixture on the Heat-Exchange Surface of the Containment Emergency Pressure Reduction System \ A.M. Bakhmetyev, M.A. Bolshukhin, A.M. Hizbullin, M.A. Kamnev; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2011. – 8 pages, 1 table. – References, 13 titles.

Presented are experimental investigation results for heat transfer for a case with steam condensing from a steam-air mixture on an S-shaped heat-exchange surface of the containment emergency pressure reduction system. The investigations were conducted in the air mass concentration range of 0.270.7