

ИММОБИЛИЗАЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Е.Н. Ильин, И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин

Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ), г. Челябинск



Для иммобилизации твердых высокоактивных отходов (ВАО) предлагается использовать самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), позволяющий поднимать температуру реагирующей смеси от 1500 до 4000 °С за счет тепловыделения химических реакций. В качестве исходной реакционной смеси рассматривается термитная смесь Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al , SiO_2 , CaO , Na_2O , CeO_2 , имитирующая состав ВАО. В результате СВС формируется металлокерамический блок, состоящий из коррозионно-стойкой железохромовой металлической матрицы и керамической матрицы на основе алюминатов, силикатов и алюмосиликатов. Оценка химической стойкости полученных материалов-иммобилизаторов путем выщелачивания в воде показало их преимущество перед традиционным боросиликатным стеклом.

СПОСОБ ИММОБИЛИЗАЦИИ

В ядерном топливном цикле особое внимание уделяется вопросам, связанным с разработкой методов обращения со средне- и высокоактивными отходами (РАО), которые представляют наибольшую опасность и требуют применения высокостойких матриц-иммобилизаторов для надежной химической и механической фиксации отходов [1-3]. В настоящее время наиболее разработанным и применяемым в промышленности методом консервации высокоактивных отходов является остекловывание. Однако некоторые недостатки стеклянных матриц и технологии их получения заставляют искать более совершенные способы конечной иммобилизации РАО. В лабораторных и полупромышленных условиях исследуются методы консервации РАО в керамических материалах, обеспечивающих большую химическую стойкость [1], но они сопряжены с применением еще более сложного высокотемпературного оборудования в сравнении с остекловыванием.

Предлагаемый способ иммобилизации РАО методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является попыткой объединения преимуществ вышеуказанных способов с одновременным повышением технологичности и безопасности процесса иммобилизации [4].

СВС представляет собой высокотемпературную химическую реакцию, протекающую в конденсированной фазе (т.е. в твердой либо в жидкой) со значительным тепловыде-

© *Е.Н. Ильин, И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин, 2001*

лением, вследствие чего процесс способен протекать в самораспространяющемся режиме при температурах 1500 - 4000°C в зависимости от природы реагирующих веществ.

Примером таких реакций может служить процесс металлотермического восстановления некоторых оксидов, например, алюминотермический.

В образце, спрессованном из смеси порошков реагентов (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al), локальным тепловым импульсом инициируется реакция СВС, которая затем распространяется по образцу в самоподдерживающемся режиме. При соответствующем подборе соотношения исходных реагентов и условий проведения процесса в результате СВС формируется металлокерамический блок, состоящий из двух взаимопроникающих фаз. Его можно представить как пористую керамическую составляющую, пропитанную восстановленным металлом. Такие материалы обладают высокой механической прочностью. На рис.1 представлена одна из возможных схем формирования металлокерамического блока. Он состоит из внешней защитной металлокерамической оболочки, не содержащей радиоактивных компонентов, и металлокерамической сердцевины - матрицы-иммобилизатора с химически связанными компонентами РАО.

К преимуществам данного метода следует отнести возможность проведения СВС без применения высокотемпературного печного оборудования; процесс осуществляется в одноразовом металлическом контейнере. Сформированный металлокерамический блок готов к захоронению без дополнительных операций по его обработке.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В основу иммобилизации РАО положены реакции, позволяющие получать минералоподобные и другие химические соединения, устойчивые к выщелачиванию грунтовыми водами. Примеры таких СВС-реакций приведены в табл.1, где показаны уравнения химических реакций синтеза некоторых соединений, тепловыделение в этих реакциях (термичность) и адиабатическая температура горения, которую обеспечивают эти реакции в адиабатических условиях, т.е. в отсутствие теплообмена с окружающей средой.

За базовую была принята термитная смесь в соответствии с уравнением (1). При горении такой смеси образуется металлокерамика, состоящая из корунда и коррозионно-стойкого железохромового сплава, содержащего около 80 мас.% железа и 20 мас.% хрома.

В качестве смеси, имитирующей состав твердых кальцинированных отходов, принята смесь оксидов Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, Na₂O, CeO₂, которые сами входят в состав отходов, а также имитируют химическое и геохимическое поведение подобных им элементов. Например, церий является имитатором собственного радиоактивного изотопа, а также ряда лантаноидов и актиноидов (Th, U, Pu). Натрий является аналогом некоторых щелочных металлов, а кальций - щелочно-земельных металлов (в некоторых случаях и урана [5]).

Представляется важным знать, в какой форме будет находиться каждый из этих эле-

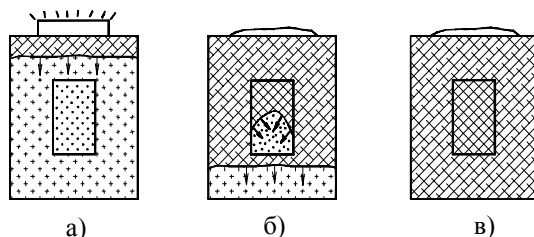


Рис. 1. Схема формирования металлокерамического блока: а) начало горения шихты наружной оболочки; б) процесс формирования сердцевины; в) конечное состояние

Таблица 1

Химические реакции аллюминотермического синтеза

Керамическая основа матриц	УРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	Расчетное теп- ловыделение $Q_{x.p.}$, кДж/(моль атомов)	Адиабат. температура горения $T_{ад}$, °С
Al_2O_3	(1) $0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3 + 2Al =$ $= 2(0,79Fe + 0,21Cr) + Al_2O_3$	113,6	3115
АЛЮМИНАТЫ			
$Al_2O_3 + Ce_2O_3$	(2) $6CeO_2 + 7(0,84Fe_2O_3 + 0,16Cr_2O_3) + 33Al =$ $= 14(0,84Fe + 0,16Cr) + 5CeAlO_3 + CeAl_{11}O_{18}$	91,3	2530
$Al_2O_3 + CaO$	(3) $CaO + 2(0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3) + 4Al =$ $= 4(0,79Fe + 0,21Cr) + CaO \cdot 2Al_2O_3$	99,4	2670
	(4) $CaO + 0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3 + 2Al =$ $= 2(0,79Fe + 0,21Cr) + CaO \cdot Al_2O_3$	88,4	2320
$Al_2O_3 + Na_2O$	(5) $Na_2O + 11(0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3) + 22Al =$ $= 22(0,79Fe + 0,21Cr) + Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	109,4	3000
СИЛИКАТЫ			
$Al_2O_3 + SiO_2$	(6) $2SiO_2 + 3(0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3) + 6Al =$ $= 6(0,79Fe + 0,21Cr) + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муллит)	88,4	2610
$Al_2O_3 + SiO_2 + Ce_2O_3$	(7) $38/9 SiO_2 + 2CeO_2 + 3(0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3) + 20/3 Al =$ $= 6(0,79Fe + 0,21Cr) + 28/9 (3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + Ce_2O_3 \cdot 2SiO_2$	64,2	2000
АЛЮМОСИЛИКАТЫ			
$Al_2O_3 + SiO_2 + Na_2O$	(8) $Na_2O + SiO_2 + 0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3 + 2Al =$ $= 2(0,79Fe + 0,21Cr) + Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (нефелин)	49,65	2000
$Al_2O_3 + SiO_2 + CaO$	(9) $CaO + 2SiO_2 + 0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3 + 2Al =$ $= 2(0,79Fe + 0,21Cr) + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (анортит)	52,9	2000
	(10) $2CaO + SiO_2 + 0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3 + 2Al =$ $= 2(0,79Fe + 0,21Cr) + 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (геленит)	56,8	2000
$Al_2O_3 + SiO_2 + CaO + Na_2O$	(11) $CaO + Na_2O + 4SiO_2 + 2(0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3) + 4Al =$ $= 4(0,79Fe + 0,21Cr) + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	51,2	2000
	(12) $2CaO + Na_2O + 3SiO_2 + 2(0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3) + 4Al =$ $= 4(0,79Fe + 0,21Cr) + 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	53,0	2000
$Al_2O_3 + SiO_2 + CaO + Na_2O + Ce_2O_3$	(13) $CaO + Na_2O + 56/9 SiO_2 + 2CeO_2 +$ (14) $+ 2(0,79Fe_2O_3 + 0,21Cr_2O_3) + 17/3 Al =$ $= 4(0,79Fe + 0,21Cr) + CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 +$ $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 1/9 (3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + Ce_2O_3 \cdot 2SiO_2$	40,4	1600

ментов в продуктах аллюминотермического взаимодействия. Для этого вначале в исходную термитную смесь вводились отдельные вышеуказанные оксиды для синтеза простых соединений, а затем состав добавок усложнялся для изучения возможности синтеза более сложных соединений.

Керамическим продуктом аллюминотермического синтеза является оксид алюминия - корунд, поэтому рассматривалась возможность синтеза алюмосодержащих соединений: алюминатов, силикатов и алюмосиликатов.

Исходная смесь реагентов (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al плюс оксид имитатора компонента отходов) тщательно перемешивалась и прессовалась в виде цилиндрических образцов диаметром 34 мм и высотой 20-25 мм. Образец зажигался с помощью специального поджигающего состава. Продукты реакции дробились, перетирались и подвергались магнитной сепарации на металлическую и керамическую фазы. Керамический порошок доизмельчался до фракции менее 125 мкм и на установке ДРОН-2 подвергался рентгенофазовому анализу (РФА). Результаты РФА представлены на рис.2 в виде штриховых

рентгенограмм.

В системе Al_2O_3 — Ce_2O_3 в соответствии с реакцией (2) синтезированы алюминаты церия: гексаалюминат $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ и моноалюминат $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Продукты взаимодействия состоят из алюминатов церия заданного состава (рис. 2, а).

Система Al_2O_3 — CaO включает в себя довольно обширный ряд алюминатов кальция. По реакциям (3), (4) синтезированы наиболее химически стойкие алюминаты: диалюминат $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и моноалюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Результаты РФА показывают, что продукты реакции состоят из чистых алюминатов кальция заданного состава (рис. 2, б, в).

В системе Al_2O_3 — Na_2O по реакции (5) удалось синтезировать чистый алюминат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, г).

При введении в систему кремнезема SiO_2 появляется возможность получения ряда силикатов и алюмосиликатов, имеющих природные минеральные аналоги, характеризующиеся стабильностью на протяжении геологических периодов.

Система Al_2O_3 — SiO_2 — Ce_2O_3 включает в себя ряд силикатов алюминия и церия. По реакции (7) осуществлен совместный синтез силиката алюминия — муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и силиката церия $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Результаты РФА свидетельствуют, что продукты реакции состоят из этих двух соединений (рис. 2, д).

Система Al_2O_3 — SiO_2 — Na_2O по реакции (8) позволяет синтезировать алюмосиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (нефелин) — одно из немногих природных соединений, способных достаточно прочно фиксировать натрий, что используется, например, при синтезе керамик “синрок” [6]. РФА продуктов реакции показал, что они состоят из двух фаз: высокотемпературной кристаллической модификации нефелина — карнегиита и корунда (рис. 2, е). Корунд появился вследствие того, что синтез осуществлялся с избытком термитной составляющей для повышения температуры горения и кинетических факторов.

Система Al_2O_3 — SiO_2 — CaO включает в себя ряд алюмосиликатов кальция. По реакциям (9), (10) была предпринята попытка синтеза анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Вследствие быстрого охлаждения продуктов реакции неметаллическая составляющая не успевает кристаллизироваться, и образуются аморфные стеклообразные фазы соответственно анортитного и геленитного составов, которые с помощью РФА не идентифицируются (на рентгенограммах характерных пиков нет). Их кристаллизация возможна с помощью термообработки полученных образцов.

Система Al_2O_3 — SiO_2 — CaO — Na_2O по реакциям (11), (12) позволяет осуществить совместный синтез алюмосиликатов кальция и натрия. РФА продуктов реакции показал, что они содержат две кристаллические фазы: нефелин и корунд. CaO , как и в предыдущем случае, находится в стеклообразной фазе (рис. 2, ж).

В системе Al_2O_3 — SiO_2 — CaO — Na_2O — Ce_2O_3 , при введении всего набора имитаторов по реакции (13) образуется стеклообразная фаза, химический состав которой соответствует правой части уравнения (13).

Дополнительно были синтезированы Ca-, Na- и Ce-содержащие алюмосиликатные стекла и подвергнуты отжигу для оценки их способности к кристаллизации и дальнейших испытаний на химическую устойчивость. Стекла отжигались при 1000°C в течение 42 часов на воздухе. Состав этих и других композиций приведен в табл. 2.

В системе Al_2O_3 — SiO_2 — CaO получены два вида стекол, состав которых находится в двух различных элементарных треугольниках на соответствующей трехфазной диаграмме состояния: 1) в треугольнике корунд — муллит — анортит (образец 5) и 2) в треугольнике гексаалюминат кальция — анортит — геленит (образец 6). После отжига материалов на рентгенограмме первого образца появились интенсивные пики корунда и анортита, а также один слабый пик муллита. На рентгенограмме отожженного

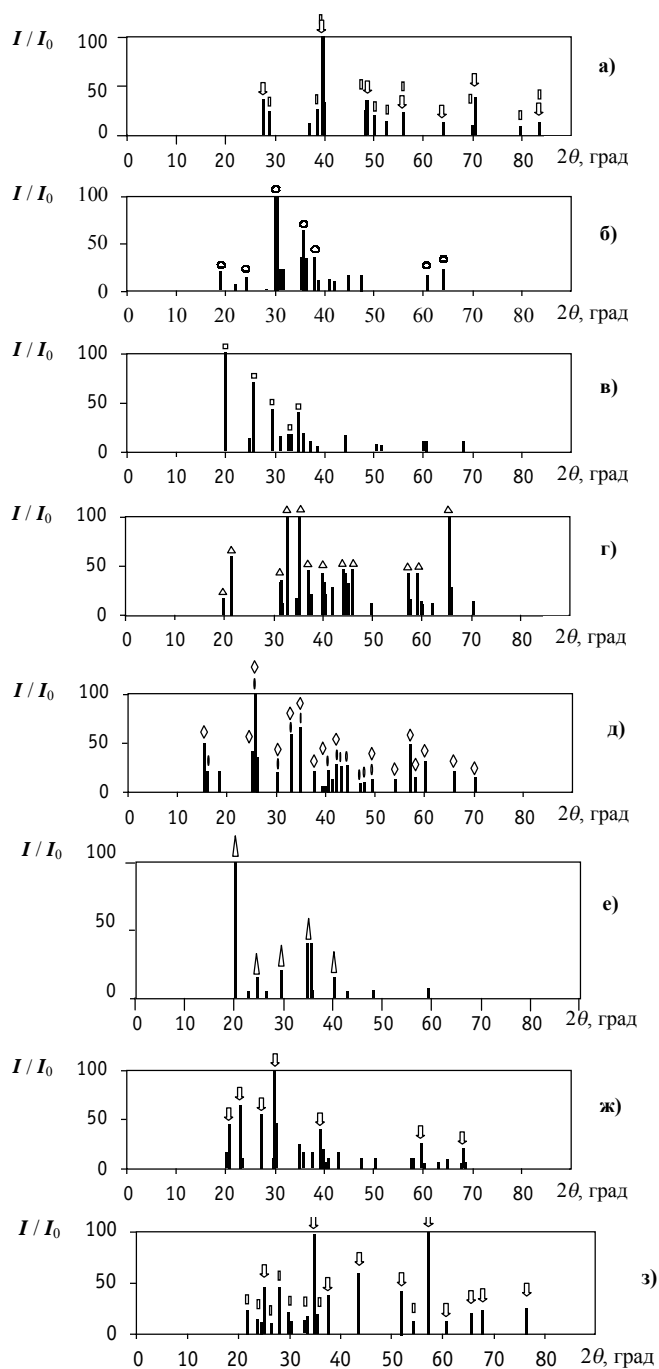


Рис.2 Результаты рентгенофазового анализа синтезированных материалов (излучение $\text{Cu-K}\alpha$):

а) $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (\blacksquare - $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$; \blacktriangledown - $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, излучение $\text{Co-K}\alpha$);

б) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (\blacksquare);

в) $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (\blacksquare);

г) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (Δ);

д) $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (\blacklozenge - $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; \blacksquare - $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$);

е) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (карнегиит \blacktriangle);

ж) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (нефелин \blacktriangledown);

з) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит \blacksquare) + Al_2O_3 (корунд \blacktriangledown)

второго образца появились линии корунда и анортита (рис.2, з).

В системе Al_2O_3 — SiO_2 — Na_2O получены два вида стекол с составами в треугольниках 1) корунд — карнегит — нефелин (образец 7) и 2) корунд — нефелин — альбит (образец 8). После их отжига на рентгенограммах обнаружены только пики корунда. На рентгенограмме отожженного стекла, полученного по уравнению (13) (образец 9), отмечены пики анортита и корунда, имеются слабые пики нефелина и дисиликата церия.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Химическая стойкость синтезированных веществ (табл.2) определялась путем их выщелачивания в дистиллированной воде в течение двадцати суток при температуре 20°C.

Полученные металлокерамические образцы отмывали в дистиллированной воде, дробили и отмагничивали металлическую составляющую. Отсеянную неметаллическую часть фракции 125...180 мкм в количестве 3 г подвергали выщелачиванию в 100 мл дистиллированной воды в кварцевых стаканах диаметром 50 мм. Вода перемешивалась с помощью магнитной мешалки с частотой вращения 200 об/мин. Выщелачиванию подвергались образцы №№ 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 10 (табл.2).

Характеристики выщелачивания полученных соединений сравнивались с выщелачиваемостью специально синтезированного боросиликатного стекла, состав которого заимствован из [7]. В боросиликатное стекло вводилось 20% модельного кальцината PAO . В состав кальцината входили 11% Fe_2O_3 , 41% Na_2O , 21% Al_2O_3 , 10% CeO_2 , 9% CaO , 8% Cr_2O_3 . В качестве флюсующей добавки использовалась смесь оксидов 71% SiO_2 , 20% B_2O_3 , 4,5% TiO_2 , 4,5% Na_2O . Выщелачивание стекла производилось при условиях выщелачивания исследуемых образцов (3 г порошка 125...180 мкм в 100 мл воды при 20°C с перемешиванием).

В воде методами химического анализа определялось содержание ионов кальция, натрия и церия; в результатах анализа они условно представлены в форме CaO , Na_2O и Ce . Ошибка определения этих веществ составляла $\text{Ca} \pm 50$ мкг/л, $\text{Na}_2\text{O} \pm 2$ мкг/л, $\text{Ce} \pm 5$ мкг/л. Полученные зависимости скорости выщелачивания этих компонентов от времени показаны на рис. 3.

Максимальные скорости выщелачивания кальция наблюдаются у алюминатов кальция (рис. 3, а), причем в первые сутки выщелачивания у моноалюмината $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (образец 1) выщелачиваемость Ca примерно на порядок выше по сравнению с ди-

Таблица 2

Состав синтезированных материалов

№ образца	Химический состав, мас. %					Фазовый состав
	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Na_2O	CeO_2	
1	22,85	—	—	—	77,15	$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
2	78,43	—	21,57	—	—	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
3	64,52	—	35,48	—	—	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
4	95,53	—	—	4,47	—	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$
5	75,00	22,60	2,40	—	—	Стекло
6	75,00	19,90	5,10	—	—	Стекло
7	75,00	18,50	—	6,50	—	Стекло
8	75,00	21,50	—	3,50	—	Стекло
9	44,98	34,47	4,78	4,68	11,08	Стекло
10	54,32	27,64	—	—	18,04	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

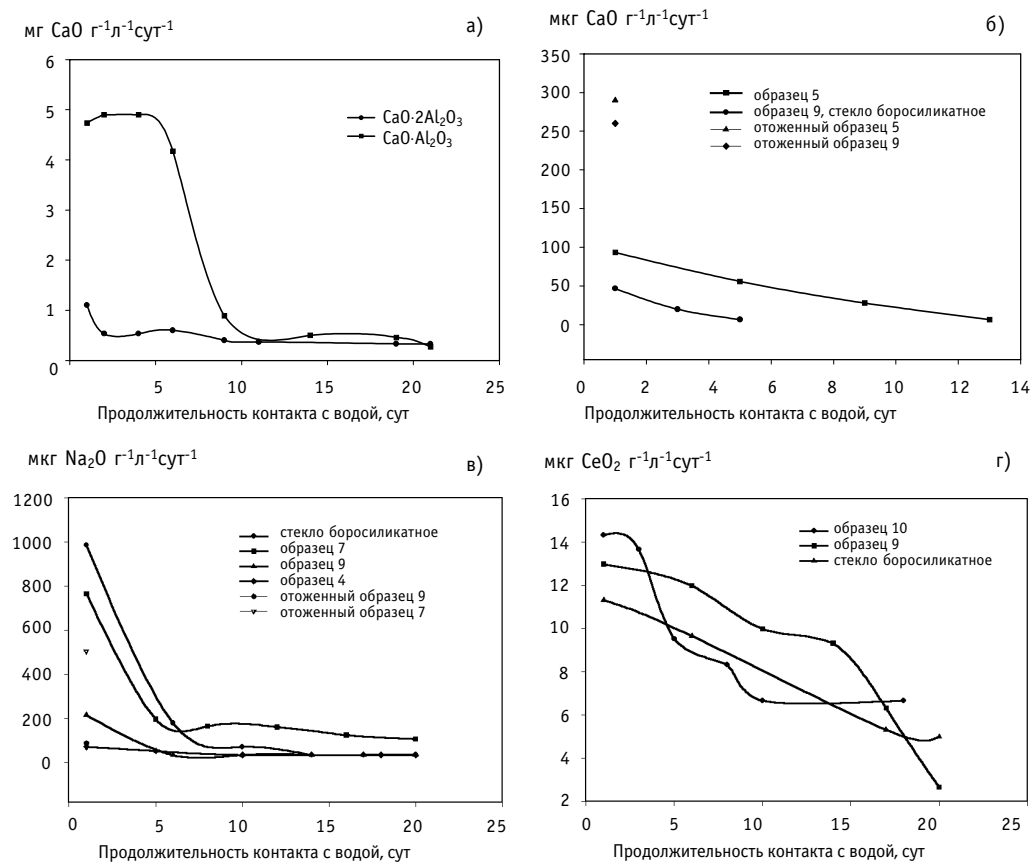


Рис.3. Кинетика выщелачивания ионов из синтезированных материалов: а) кальция из алюминатов кальция;

б) кальция из алюмосиликатов; в) натрия; г) церия

алюминатом (образец 2). Столь высокие значения обусловлены способностью алюминатов кальция к гидролизу, и эта тенденция значительно возрастает у алюминатов с более высоким содержанием кальция. В результате этого происходит агломерация порошков в монолитные образования и их отверждение. Наиболее интенсивно этот процесс идет у $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, выщелачиваемость которого через 20 суток снижается до уровня диалюмината $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Наименьшими скоростями выщелачивания Ca обладают стеклянные образцы 5 и 9. В первые сутки их выщелачиваемость в два раза ниже, чем у боросиликатного образца сравнения (рис.3, б).

Скорости выщелачивания натрия представлены на рис. 3, в. В первые сутки выщелачивания исследуемые материалы можно расположить в ряд по мере увеличения их стойкости: боросиликатное стекло < образец 7 < стекло 9 < образец 4. Через 14 суток контакта с водой характеристики образцов 9, 4 и боросиликатного стекла становятся примерно равными. Наибольшую скорость выщелачивания к этому времени показывает образец 7.

Все церийсодержащие материалы показывают одинаково низкую выщелачиваемость церия, мало зависящую от времени (рис. 3, г). Содержание церия в растворах выщелачивания моноалюмината $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ниже предела чувствительности применявшегося химического метода анализа, поэтому результаты выщелачивания для этого соединения не приводятся.

Образец 9, представляющий собой алюмосиликатное стекло и включающий в себя

весь комплекс имитаторов PAO, по выщелачиваемости Ca, Na и Ce обладает равными свойствами по сравнению с боросиликатным стеклом.

Образцы 7, 5 и 9, как указывалось выше, были подвергнуты отжигу, в результате которого произошло выделение ряда кристаллических фаз. Влияние кристаллизации этих материалов на их химическую стойкость было оценено выщелачиванием в течение одних суток, результаты которого отмечены точками на рис. 3, б, в. У отожженного образца 9 увеличилась скорость выщелачивания Ca (в 5 раз). Выщелачиваемость Na несколько снизилась (в 2 раза), а выщелачиваемость церия осталась на прежнем уровне. Выщелачиваемость натрия у отожженного образца 7 снизилась в 2 раза. Выщелачиваемость Ca у отожженного образца 5 повысилась в 3 раза.

Таким образом, у частично кристаллизованных стекол в результате отжига наблюдается общая тенденция: увеличение выщелачиваемости Ca, снижение выщелачиваемости Na, тогда как выщелачиваемость Ce остается постоянной.

ВЫВОДЫ

На примере оксидной системы, содержащей оксиды Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, Na_2O , CeO_2 , имитирующих состав PAO, показана возможность синтеза соединений двух типов: двойных алюминатов $\text{Э}_x\text{O}_y \cdot \text{ZAl}_2\text{O}_3$, где Э-элемент, x, y, z-стехиометрические коэффициенты, а также соединений на алюмосиликатной основе, имеющих геохимически стабильные природные аналоги.

В этих системах получены следующие соединения: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В системе, содержащей весь набор имитаторов, образуются стекла, после отжига которых кристаллизуются анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, корунд, в незначительном количестве нефелин и дисиликат церия.

При алюминотермическом взаимодействии Fe_2O_3 и Cr_2O_3 преимущественно восстанавливаются до металла; в неметаллической фазе остается FeO до 4% и Cr_2O_3 до 10%. Также происходит частичное восстановление SiO_2 , при этом количество кремния в металле может достигать 4%.

Наибольшие скорости выщелачивания характерны для ионов Ca алюминатов кальция, подверженных интенсивному гидролизу. Алюминат $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, силикат церия $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и стеклообразные алюмосиликаты обладают химической стойкостью, приблизительно равной стойкости боросиликатного стекла. Содержание ионов Ce в воде при выщелачивании алюмината $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ находится ниже предела чувствительности химического анализа.

Отжиг стекол приводит к увеличению выщелачиваемости Ca и снижению выщелачиваемости Na. На выщелачиваемость Ce отжиг не влияет.

В лабораторных условиях получены металлокерамические блоки (аналогичные изображенному на рис.1), состоящие из защитной металлокерамической оболочки и сердцевины с иммобилизованными по описанному методу имитаторами PAO. Приведенные примеры показали возможность применения алюминотермической системы для синтеза минералоподобных соединений, способных быть химическими иммобилизаторами компонентов PAO.

Литература

1. Immobilization of high-level nuclear reactor waste in SYNROC: current appraisal/A.E. Ringwood, V.M. Oversby, S.E. Kesson, W.J. Sinclair, N.G. Ware, W. Hibberson, A. Mayor // Nucl. and Chem. Waste Manag. – 1981. – V.2. – P. 287-305.
2. Аллой А.С., Шашуков Е.А. Отверждение радиоактивных отходов в виде стеклометаллических и металлокерамических композиций: Обзор. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1984. – Вып.2 (9). – 34 с.

3. Пашкеев И.Ю., Сенин А.В., Дроздов В.В., Студеникин Г.В. Состояние и проблемы высокотемпературной иммобилизации высокоактивных отходов в металлокерамических материалах // Вопросы радиационной безопасности. – 1997. – С.16-27.

4. Пат. RU 2096844 C1, 6 G 21 F 9/30. Способ изоляции и химической иммобилизации твердых радиоактивных отходов / И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин, В.В. Дроздов, Г.В. Студеникин, Е.Г. Дзекун (Российская Федерация). - № 96115712 / 25; Заяв. 29.07.96.; Опубл. 20.11.97, Бюл. №32. – 20 с.

5. Pashkeev I.U., Senin A.V., Gerasimova N.V., Drozdov V.V., Studenikin G.V. The Distribution of Transuranium Elements Simulators in the Metalloceramic Matrixes During Immobilization // ENC'98 World Nuclear Congress (Nice, France, Oct. 25-28, 1998). Transaction. – Bern: European Nuclear Society (ENC), 1998. – v.III. – P.586-590.

6. Solid solution limits in synroc zirconolite / S.E. Kesson, W.J. Sinclair and A.E. Ringwood // Nucl. and Chem. waste Manag. – 1983. – V.4. – P.259-265.

7. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. - М.: Энергоатомиздат, 1985. - 184 с.

Поступила в редакцию 18.07.2001

metastable, 6 summed independent metastable plus ground, and 104 cumulative yields of radionuclide products. The experimental data were compared with theoretical yields predicted via 7 simulation codes: CEM95, CEM2k, LAHET, CASCADE, HETC, INUCL, YIELDX. Results are analyzed from a point of formation of secondary products that may be of large ecological and technological hazard.

УДК 621.039.51

Ballslayer as a core for the fast reactor \G.B. Usynin, S.G. Usynina; Editorial board of journal "Izvestia vissikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). - Obninsk, 2001. - 6 pages, 6 illustrations, 2 tables. - References - 5 titles.

The analysis of pebbly bed conception for the fast reactor is carried out. Balls medley from plutonium oxide and depleted uranium carbide are considered. The neutronic and hydraulic characteristics of such core is given. The opportunities deep burnout of heavy nuclei are discussed in the paper.

УДК 502.3

Geoinformation System of Radioactive Contaminated Territories \B.I.Yatsalo I.A.Pichugina, G.V.Kozmin, O.A.Mirzeabassov, I.V.Okhrimenko, M.F.Kanevsky, E.A.Savelieva; Editorial board of journal "Izvestia vissikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). - Obninsk, 2001. - 5 pages, 2 illustrations, 1 table. - References - 8 titles.

Description of Geographic Information System as a part of the Decision Support System PRANA for rehabilitation of radioactive contaminated territory of Bryansk region is presented. Developed vector electronic maps and databases of attributive information are pointed out.

УДК 621.039.75

Immobilization of Radioactive Waste in Ceramet Materials by the Method of Self-propagating High Temperature Synthesis \E.N. Ilyin, I.Yu. Pashkeev, A.V. Senin; Editorial board of journal "Izvestia vissikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). - Obninsk, 2001. - 9 pages, 3 illustrations, 2 tables. - References - 7 titles.

For the immobilization of solid high-level waste (HLW) to use self-propagating high temperature synthesis (SPHTS) is proposed, which allowing to raise the temperature of the reaction mixture from 1500 to 4000°C due to the heat-evolution of the chemical reactions. As a initial reaction mixture thermite mixture Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al , SiO_2 , CaO , Na_2O and CeO_2 , which imitating composition of HLW is being considered. As a result of SPHTS, ceramet block is formed. Ceramet block consist of corrosion-proof iron-chromium metal matrix and ceramic matrix based on aluminates, silicates and alumosilicates. The estimation of chemical resistance of material-immobilizators, obtained by means of leaching in water has revealed their preference for the conventional borosilicate glass.

УДК 532.529

Analysis of the MAGICO and QUEOS experiments on the premixing of the clouds of particles with water with the VAPEX code \M.V.Davydov, V.I.Melikhov, O.I.Melikhov, I.V.Parfenov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 2001. - 8 pages, 3 tables, 7 illustrations. - References, 4 titles.

The objective of the investigation was to simulate the MAGICO and QUEOS experiments devoted to the study of the melt-water premixing with the thermohydraulic code VAPEX developed at the EREC VNIIAES. The behavior of the melt drops cloud was simulated in the MAGICO and QUEOS experiments by the cloud of the metal spheres, mixing with the water under gravitational force. Both, the experiments with cold and hot particles were considered. The integral parameters, such as the velocity of the leading edge of the cloud, the mixture level dynamic, the rate of the vaporization and local values of the void fraction were compared with the experimental results. Generally, the calculation results are in a reasonable agreement with the experimental ones.

УДК 621.039.517

Relap5 Modeling of the NPP VVER-1000 Steam Generator \S.A.Rouhanifard, A.A. Kazantsev, V.V. Sergeev; Editorial board of journal "Izvestia vissikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). - Obninsk, 2001. - 11 pages, 13 illustrations, 3 tables. - References - 7 titles.