

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОСАДКОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ГИДРОАЛЮМОСИЛИКАТА НАТРИЯ В ОТХОДАХ ЯДЕРНО- ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЦИКЛА

Паунина Д. М.

Научный руководитель – д.т.н., профессор Кулагина Т. А.

Сибирский федеральный университет

Рассмотрена проблема разрушения и растворения осадков, образовавшихся во время хранения особо токсичных жидких отходов на предприятиях по переработки отработавшего ядерного топлива. Извлечение осадков традиционным способом невозможно ввиду высокой активности осадка. Все процессы производятся дистанционно. Хранилища для жидких отходов не предназначены для проведения активных химических процессов, что накладывает дополнительные ограничения на применение химических реагентов высокой концентрации, так как это может привести к их разрушению и попаданию жидких отходов в окружающую среду.

Новая технология основана на замене воды в растворах химических реагентов на воду, активированную гидродинамической кавитацией.

С момента возникновения ядерной энергетики стали возникать серьезные проблемы с утилизацией отходов, которые накапливаются в процессе выработки энергии на атомных станциях с последующей переработкой отработавшего ядерного топлива.

Наиболее вредными являются жидкие отходы, которые образуются на конечной стадии ядерно энергетического цикла. Эти отходы хранятся в емкостях, исключающие попадание их в окружающую среду.

За длительный период эксплуатации предприятий накопилось значительное количество жидких отходов, которые по современным представлениям должны быть извлечены и переведены в твердое состояние, которое должно исключить проникновение в окружающую среду при дальнейшем длительном хранении.

Существуют несколько форм и слоев отходов, которые неоднородны во всех фазах, как внутри отдельного резервуара, так и среди различных резервуаров. Обычно отходы находятся в трех основных формах:

- **Ил:** плотный, нерастворимый в воде компонент, который осаждается на дне резервуара, образуя толстый слой переменной консистенции.

- **Солевой осадок:** кристаллизованные солевые отходы, образующиеся поверх ила, которые в основном растворимы в воде.

- **Жидкость:** состоит из воды, растворенных солей, и других химических соединений, и располагается над плотными слоями, или между них . иногда погружаясь в солевой осадок.

Исследование показало, что в объеме осадка в гидротермальных условиях образуются разбитые минералоподобные фазы . Однако, по результатам анализа отдельных проб не представляется возможным определить все фазы, присутствующие в осадках, и это вызывает трудности при их переработке. Установлено, что даже в случае использования концентрированных растворов минеральных кислот не всегда удается полностью растворить осадок. Последнее свидетельствует об образовании в емкостях труднорастворимых фаз с включением в них радионуклидов.

Добавление в размывочные растворы кислот или щелочи, в концентрациях разрешенных для работы в емкостях данного, типа не позволяют эффективно растворять компоненты пульпы. Дальнейшие комбинации реагентов не могут привести к хорошему результату, а только увеличивается коррозионная нагрузка на облицовку резервуаров, что в конечном итоге может привести к появлению дефектов в хранилищах.

Изучение физикохимических характеристик выдаваемых из емкости суспензий показало, что в процессе взрыхления и выдачи пульпы образуются неустойчивые суспензии. В результате седиментационного разделения содержащихся в этих суспензиях частиц твердой фазы на поверхности пульпы может образоваться слой, состоящий из крупных, быстроотстаивающихся частиц твердой фазы, который в дальнейшем снижает эффективность мобилизации пульпы в емкости.

Образовавшийся в емкости на поверхности пульпы пористый слой твердой фазы обладает высокой химической устойчивостью, так как при визуальном осмотре его с помощью телекамеры было замечено, что он практически не растворяется и не разрушается в растворе, содержащем до 40 г/л азотной кислоты и до 20 % об. КСПК (кислый сток производства капролактама).

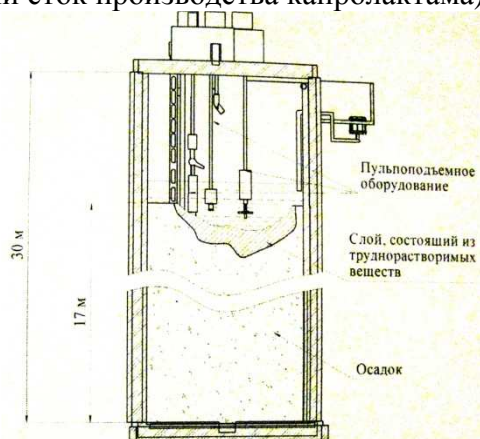
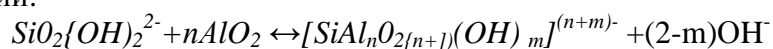
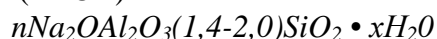


Рисунок 1 – Образование труднорастворимого слоя, при переработке осадка химическими реагентами

Поэтому для разработки технологии разрушения пористого слоя необходимо было выяснить механизм образования входящих в его состав алюмосиликатов и оценить их химическую устойчивость. Содержащиеся в пористом слое алюмосиликаты получают путем смешивания щелочнонитратного раствора, в котором содержится силикат натрия, со щелочноалюминатным раствором. Известно, что в алюминатных растворах кремний существует в виде иона $[SiAl_nO_{2(n+1)}(OH)_m]^{(n+m)-}$ образующегося по реакции:



На глиноземных заводах для очистки алюминатных растворов от соединений кремния используют процесс выделения их в осадок в виде гидроалюмосиликатов натрия (ГАСН)



При этом скорость обескремнивания алюминатных растворов зависит от их температуры и интенсивности перемешивания. На глиноземных заводах выделение ГАСН из алюминатных растворов ведут при температуре 150-170 °С в течение 2-3 часов.

При снижении интенсивности перемешивания и температуры растворов длительность процесса обескремнивания увеличивается. В емкостях для хранения

отходов щелочнонитратные и щелочноалюминатные растворы смешивают при температуре ниже 95 °С и перемешивание их ведут непродолжительное время.

В глиноземном производстве изучали возможность извлечения глинозема из осадков ГАСН при автоклавном выщелачивании маточными, оборотными и щелочными растворами. Было показано, что извлечь глинозем из осадков ГАСН можно только при высоких концентрациях растворов и большом отношении объема жидкости к объему осадка. Например, при обработке осадков ГАСН растворами, содержащими 210-170 г/л гидроксида натрия, при температуре 225-280 С и отношении объема раствора к объему осадка 24:1 за 30-60 минут можно достичь извлечения глинозема на 80 %, а кремнезема на 15 %. Создать подобные условия в емко стихранилищах. для того, чтобы разрушить и растворить пористый слой из ГАСН растворами гидроксида натрия невозможно.

Установлено, что основу малорастворимого осадка составляют гидроалюмосиликаты натрия, которые образовались в процессе смешивания и усреднения жидких щелочных среднеактивных отходов. Разрушить структуру осадка гидроалюмосиликата натрия можно путем многократной обработки его горячими концентрированными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты. Так же установлено, что по мере выдачи твердой фазы пульпы из емкости ее химический состав принципиально изменился. Доля легкогидролизующихся компонентов (*Mn, Fe, Ni*) снизилась, а содержание соединений алюминия и кремния возросло. Так, доля соединений алюминия и кремния в твердой фазе пульпы достигла 98,7 % масс. По химической природе и, следовательно, своим химическим свойствам твердая фаза исследованной пробы пульпы алюмосиликатная.

По действующей технологии обращения с жидкими отходами невозможно удалить содержащиеся в пульпах соединения кремния.

В ПИ СФУ г. Красноярска доцентом кафедры инженерной экологии к.т.н. Кулагиной Т.А. и аспирантом Козыным О.А. предложена технология извлечения и растворения осадков химическими реагентами, приготовленные на основе воды, активированной при помощи гидродинамической кавитации.

В последние десятилетия при помощи различных физических воздействий стало возможным получать воду с новыми физикохимическими свойствами, способную сохраняться достаточно долгое время для практического применения. Изменение физикохимических свойств воды под влиянием внешних воздействий является экспериментально установленным фактом. Целый ряд методов обработки воды основан только на физическом воздействии, т.е. без использования химических реагентов.

Как показывают исследования, под действием кавитации в воде и водных системах происходят сложные физикохимические процессы, классифицируемые следующим образом :

- окислительновосстановительные реакции, которые происходят между растворенными веществами и продуктами расщепления воды, возникающие в кавитационных пузырьках и переходящие в раствор после их схлопывания;
- реакции между растворенными газами внутри кавитационных пузырьков;
- цепные реакции в растворе, инициируемые продуктами расщепления в кавитационных пузырьках примесных веществ;
- деструкция молекул и инициирование ею полимеризация.

Пульсационные эффекты кавитации превращают каждый пузырек в кавитационногидродинамический микрореактор, в котором создаются условия для протекания механохимических реакций (Рис.2). Одновременно происходит изменение структуры воды с образованием свободных водородных связей, что обуславливает ее повышенную активность и реагентную способность.

Модифицированная в результате гидродинамической обработки (так называемая активированная) вода способна интенсифицировать примерно на 30% ряд технологических процессов .

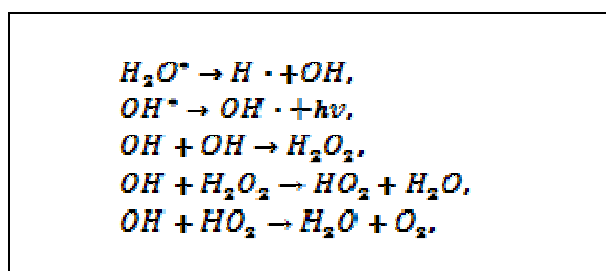
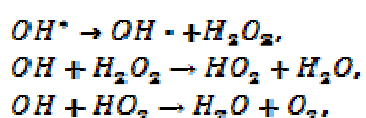


Рис. 2 - Деструкция несущей фазы в результате кавитационного воздействия и вызванных им механо-химических реакций

Под термином «активированная вода» понимается общепринятое понятие активной среды, т.е. вещества, в котором распределение частиц (атомов, молекул, ионов) по энергетическим состояниям не является равновесным и хотя бы для одной пары уровней энергии осуществляется инверсия населенности.

Исследование гидромеханической обработки показали, что последующая активность воды проявляется как в макромасштабе, так и на микроуровнях (молекулярном и субмолекулярном). Суть гидродинамического воздействия может быть сведена к действию двух механизмов: распространению ударных волн вблизи схлопывающегося кавитационного микропузырька и ударному действию кумулятивных микроструек при несимметричном коллапсе кавитационных микропузырьков. Этим механизмам сопутствует повышение температуры и давления вблизи пузырька, делая локальную область около него уникальным реактором для проведения различных реакций и процессов.

За счет механолиза воды на $H \cdot$ и OH в результате кавитационного воздействия происходит увеличение концентрации O_2 при протекании в процессе механохимических реакций типа:



Одновременно происходит изменение структуры воды с образованием свободных водородных связей, обуславливает ее повышенную активность реагентную способность. Активация, кроме механолиза воды, заключается в изменении степени равномерности распределения примесей по объему системы, агрегации и дезагрегации (диспергации) примесей, а также в изменении активного состояния.

Наличие в растворе химически активных газов O_2 , N_2 делает более разнообразными химические превращения в кавитирующей жидкости. Эти газы в кавитационной полости участвуют в процессах передачи энергии возбуждения и перезарядки ионов, которые могут протекать также между молекулами кислорода и азота. Кроме того, в кавитационной полости возможны реакции образования оксидов азота, протекающие с участием возбужденных молекул N_2^* и ионов N_2 и приводящие к фиксации азота . Изменение pH воды в результате обработки в кавитационном поле происходит за счет образования различных химических соединений, выход которых зависит от режима обработки, наличия в воде примесей, ее газосодержания.

Разложение молекул воды на радикалы $H\bullet$ и $OH\bullet$ приводит в дальнейшем к синтезу перекиси водорода, наличие которой способствует понижению pH воды. Например, кавитационное воздействие на воду в среде азота со возбуждается образованием HNO_2 и HNO_3 , повышающих кислотность системы.

Полученные экспериментальные результаты, позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Обработка воды в ГДКреакторе приводит к росту концентрации молекулярного кислорода, одним из механизмов образования которого являются химические процессы, инициируемые кавитацией и связан с разложением молекулы H_2O на радикалы в кавитационной полости;

2. При кавитационной обработке воды в условиях контакта с воздухом основным механизмом повышения ее кислородосодержания является растворение O_2 в процессе кавитационного аэрирования;

3. С увеличением концентрации O_2 в необработанной воде роль химического действия кавитации в процессе повышения кислородосодержания возрастает;

4. Качественное сходство в зависимости процессов образования O_2 и H_2O_2 от присутствующих газов указывает на параллельность их протекания;

5. Изменение pH водного раствора в результате его обработки в ГДКреакторе при прочих равных условиях зависит от концентрации в растворе CO_2 и от газовой среды, в которой производилась кавитационная обработка.

В итоге процесс механолиза воды при ее гидро динамической обработке позволяет создавать и использовать кавитационную технологию для интенсификации различных технологических процессов .

Поэтому есть все основания предполагать, что ^пользование активированной воды в качестве несущей фазы для приготовления растворов, предназначенных для растворения твердых осадков, позволит более равномерно извлекать и эффективно растворять осадки без изменения или даже со снижением концентрации активных реагентов, что в свою очередь снижает коррозионную нагрузку на стенки хранилищ и снижает риск проникновения жидких радиоактивных отходов в окружающую среду.