

Керамические блоки из пульп, получаемых при коагуляции радиоактивных сточных вод

ВИКТ. И. СПИЦЫН, В. Д. БАЛУКОВА, А. В. ВОЛКОВА

УДК 621.039.714

В существующей технологии переработки высокообъемных низкоактивных сточных вод одним из участков является коагуляция, приводящая к появлению нового сбросного продукта — шлама, концентрирующего значительную часть радиоактивных загрязнений и требующего определенных условий хранения. Средняя радиоактивность таких шламов 10^{-2} — 10^{-4} *кюри/л*; они занимают значительную долю в общей сумме отходов производства. Большие объемы шламов определяются главным образом высоким содержанием воды (до 98%), что в свою очередь приводит к недостаточно прочному удержанию радиоактивных загрязнений. Уменьшение объема шламов (перевод радиоактивности в монолитные, не содержащие влаги блоки) имеет важное экономическое значение.

В настоящем сообщении рассматривается переработка шламов от коагуляции сточных вод в керамические блоки с применением алюмофосфатного связывания, а также некоторые свойства полученных материалов.

Исходные продукты

Работа относится к шламам, являющимся результатом проведения коагуляции в суммарном сбросе обмывочных, душевых, прачечных и других деконтаминационных вод с использованием в качестве коагулянтов сернокислых солей железа и фосфата натрия.

Состав шлама определяется присутствием в сбросных водах больших количеств органических и поверхностно-активных моющих веществ (сульфаноловые кислоты, гексаметафосфат, мыла, жиры, керосиновый контакт, неионогенные препараты и др.), а также реагентами, применяемыми для коагуляции [1, 2]. Содержание органических веществ может меняться в широком диапазоне при равновесном содержании их в жидкой фазе, соответствующей растворимости соединений при $pH = 8 \div 9$.

Радиохимическими составляющими шлама являются Sr^{90} , Sr^{89} , Ba^{140} , Cs^{137} , редкоземельные элементы, Zr^{95} , Nb^{95} , Ru^{103} , Ru^{106} и другие радиоактивные изотопы общей активностью 10^{-2} — 10^{-4} *кюри/л*.

Полученный после коагуляции шлам содержит 2% твердого вещества.

Физико-химическое обоснование процесса получения алюмофосфатной керамики

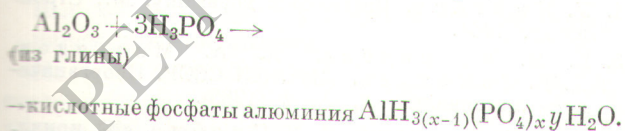
Образование керамического материала из шлама, полученного в результате коагуляции, можно осуществить связыванием частичек шлама фосфатом алюминия. Пульпа (шлам) в основном содержит фосфаты кальция и магния и гидроокись железа. Известно, что вяжущими свойствами обладают только фосфаты слабоосновных металлов, имеющих ионный радиус средней величины (магний, алюминий и др.) [3]. Обычно в огнеупорной промышленности в качестве связки применяют кислый гидрофосфат алюминия переменного состава, который, схватываясь на холоду подобно цементу, дает прочный керамический материал. Шлам, полученный после коагуляции, не содержит фосфата алюминия и веществ, способных его образовать при взаимодействии с фосфорной кислотой. Количество образующегося в массе фосфата магния, имеющего связующие свойства, недостаточно, а фосфат кальция и гидроокись железа такими свойствами не обладают. Таким образом, компоненты шлама сами по себе не могут образовать связку в керамическом материале и создать тем самым вещество с необходимой механической прочностью.

Следовательно, для получения керамического блока необходимо ввести в шлам связку, которая позволила бы придать материалу необходимую прочность. Введение одной фосфорной кислоты нецелесообразно. Использование готовой связки — кислого фосфата алюминия — неэффективно из-за разрушения в процессе термообработки (улетучивание органических веществ и потеря механической прочности).

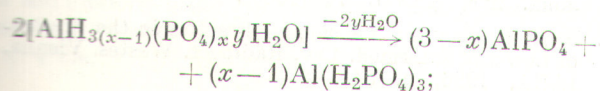
В рассматриваемой системе необходимая химическая стойкость и механическая прочность могут быть достигнуты добавкой в массу двух компонентов: огнеупорной глины или каолина и свободной фосфорной кислоты. Увеличение химической стойкости массы под влиянием введенной в нее глины объясняется тем, что при температуре обжига массы между глиной и частицами шлама происходит взаимодействие на границе поверхности раздела фаз. При этом катионы шлама (железо, кальций, а также микрокомпоненты) могут входить в структурную

решетку глины и закрепляться в ней, переходя в нерастворимое состояние. Проведенные эксперименты показали, что при использовании различных алюмосодержащих минеральных материалов лучшие результаты получаются в случае введения огнеупорной глины. Это объясняется следующими причинами: во-первых, огнеупорная глина содержит лишь незначительные количества железа и кальция, а во-вторых, в ней имеется достаточное количество Al_2O_3 , необходимой для фосфатного связывания. Кроме того, при введении такой глины получается дополнительное связывание за счет образования при обжиге связи из фосфатосиликатов. Глина вводится в массу после предварительного обжига при температуре $750-800^\circ C$, в процессе которого происходит ее дегидратация и разрушение каолинитового ядра, что способствует повышению химической активности компонентов глины и образованию фосфатосиликатов, а также закреплению радиоактивных изотопов. Эти процессы улучшают связывание массы и ее химическую стойкость.

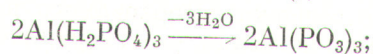
Введение в массу фосфорной кислоты вызывает образование фосфатосиликатов, имеющих вяжущие свойства. Для полноты завершения реакции образования связи количество фосфорной кислоты в массах, не содержащих гидроокись железа, должно составлять $15-20\%$, а там где гидроокиси железа много [$1-2\%$ $Fe(OH)_3$ в исходной пульве] количество фосфорной кислоты должно быть увеличено до 30% , так как часть ее, взаимодействуя с гидроокисью железа, расходуется на образование фосфата железа. Процесс образования алюмофосфатной связи идет следующим образом: после добавления фосфорной кислоты в массу происходит образование кислого фосфата алюминия $Al(H_2PO_4)_3$ и она схватывается и твердеет на холоду. Однако образовавшийся фосфат до некоторой степени растворим в воде, и для придания массе водостойкости необходимо перевести фосфат алюминия в нерастворимую форму. Процесс протекает таким образом:



При нагревании до $180-200^\circ C$ происходит следующее:



при дальнейшем нагревании (до $400-500^\circ C$)



в результате образуется нерастворимый продукт — метафосфат алюминия, имеющий огнеупорность около $1900^\circ C$ и являющийся связкой [4—6]. При этом стойкость массы к гидратации становится удовлетворительной.

Концентрирование шлама

Отстоем и декантацией можно достигнуть уплотнения исходного шлама до соотношения $t : ж = 1 : 50$. Для получения керамического материала с достаточной механической прочностью необходимо осуществить дальнейшее концентрирование шлама. Концентрирование может быть выполнено двумя способами: высушиванием или вымораживанием [7, 8]. Высушивание можно проводить при температуре $80^\circ C$ с верхним обогревом. Концентрирование вымораживанием возможно осуществлять в естественных условиях (на воздухе) при температурах от -5 до $-20^\circ C$ в течение 3 ч или с применением искусственного холода. В результате оттаивания замороженного шлама происходит дальнейшее разделение твердой и жидкой фаз и надпульпенная жидкость (40%) легко декантируется. Вторичное вымораживание дает дополнительное уменьшение объема шлама на $8-10\%$. Шлам просушивается без подогрева при температуре $15-25^\circ C$. В результате получается мелкокристаллический сыпучий порошок, готовый для шихтовки.

Проведение замораживания первичного, неотстоявшегося шлама при температуре от -25 до $-35^\circ C$ позволяет уплотнить шлам в восемь—десять раз, снизив его влажность до 91% . При этом частицы шлама, как показали измерения их размеров под микроскопом, увеличиваются в десять раз, что облегчает их дальнейшее отделение от жидкой фазы (высушивание, фильтрация и т. п.)

Приготовление керамических блоков

Для изготовления керамических блоков была разработана специальная технологическая схема. По этой схеме к подсушенному шламу добавляется $30-40\%$ огнеупорной каолинитовой глины или каолина. В качестве связки используется концентрированная фосфорная кислота ($15-30\%$ от веса сухого шлама). Кроме того, для создания необходимой консистенции

массы добавляется примерно 8% воды, если пульпа не содержит необходимого количества воды. Опыты показали, что к керамической массе, содержащей высушенный шлак с остаточной влажностью 25%, можно добавлять только концентрированную фосфорную кислоту—без добавления воды. Применение шлама с более высоким исходным влагосодержанием снижает конечную механическую прочность материала и удлиняет время схватывания. Полученная масса формуются в виде блоков любой удобной формы по пластичной технологии. Сформованные блоки схватываются и твердеют на холоду в течение 4—6 ч, а затем медленно в течение 8—10 ч обжигаются до температуры 500°С. В процессе нагревания блоки приобретают необходимую химическую и термическую устойчивость и направляются непосредственно на захоронение. Захоронение блоков может осуществляться в простых траншеях и ямах без принудительного охлаждения. Возможное повышение температуры внутри блока — его разогрев под действием продуктов деления — не ведет к снижению химической и механической прочности, так как алюмофосфатная керамика не теряет стойкости при температурах до 1900°С. Получаемый керамический материал удерживает в своем составе 65—80% отходов (в пересчете на сухое вещество), что дает сокращение первоначального объема 2%-ного шлама в 40 раз.

Результаты испытаний керамического материала

Испытывались стандартные образцы (размером 1×1 и 2×2 см), полученные из реальных шламов при отношении $\frac{V}{S} = 7,4$, где V — объем растворителя, $см^3$; S — площадь образца, $см^2$. Механическая прочность керамики для большинства образцов различного исходного состава была равна $75 \text{ кг}/см^2$ и лишь для тех, которые получали из шлама с повышенным содержанием органических компонентов, — $50—75 \text{ кг}/см^2$. Отдельные опыты по проведению формования с дополнительным уплотнением или вибрационной упаковкой показали, что можно достигнуть механической прочности $200 \text{ кг}/см^2$.

Испытания на прочность закрепления радиоактивных элементов в блоках проводились в водной среде в статических и динамических условиях. Использовалась артезианская вода с общей минерализацией до $400 \text{ мг}/л$, а также дистиллированная вода. Установлено, что в

процессе обработки водой (динамические условия) при соотношении $\tau : \text{ж} = 1 : 50$ в течение 500—750 ч десорбция радиоактивных изотопов изменяется в следующих пределах: в начальной стадии для первых 100 объемов она составляет $2 \cdot 10^{-4}—1 \cdot 10^{-4} \text{ г}/см^2 \cdot \text{сутки}$, для следующих 100 и 150 объемов — соответственно $8,2 \cdot 10^{-5}—1 \cdot 10^{-5}$ и $8,6 \cdot 10^{-6}—0,9 \times 10^{-6} \text{ г}/см^2 \cdot \text{сутки}$ и в дальнейшем снижается до $1 \cdot 10^{-7} \text{ г}/см^2 \cdot \text{сутки}$.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Существует возможность переработки шлама от коагуляции сточных вод в керамический материал с применением алюмофосфатного связывания.

2. Физико-химической основой процесса образования керамики является получение нерастворимой керамической массы в результате взаимодействия глины и фосфорной кислоты.

3. Получение керамического материала — схватывание и твердение образцов — происходит без нагревания.

4. Медленный обжиг (8—10 ч) до температуры 500°С позволяет получить химически и термически стойкую керамику, пригодную к длительному захоронению.

5. Закрепление радиоактивных элементов в керамической массе проходит достаточно надежно, средняя постоянная скорость выщелачивания составляет до $1 \cdot 10^{-7} \text{ г}/см^2 \cdot \text{сутки}$.

Поступила в Редакцию 28/III 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Вознесенский и др. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958)». Докл. советских ученых. Т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 189.
2. А. А. Хоникевич. Дезактивация сбросных вод радиохимических лабораторий и экспериментальных реакторов. М., Атомиздат, 1964.
3. W. Kingeri. J. Amer. Ceram. Soc., No. 3 (1952).
4. У. Кингери. Введение в керамику. М., Стройиздат, 1964.
5. В. М. Медведева, А. А. Медведев, А. В. Тананаев. «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1, № 2 (1965).
6. Я. В. Ключарев, Л. И. Скобло. «Ж. прикл. хим.», XXXVIII, вып. 3 (1965).
7. В. В. Вольхин, Е. И. Пономарев. «Коллоид. ж.», XXVII, 14 (1965).
8. В. Д. Балукова и др. Practics in the Treatment of Low and Intermed. Lev. Radioact. Wastes. Vienna, IAEA, 1966, p. 841.