

# ОСТЕКЛЫВАНИЕ ИМИТАТОРА ЖЕЛЕЗОАЛЮМИНАТНЫХ ВАО: РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

## VITRIFICATION OF SIMULATED IRON-ALUMINIUM HIGH-LEVEL RADWASTE: EXPERIMENTAL RESULTS

А.П. КОБЕЛЕВ, А.Р. КОБЕЛЕВ,  
С.В. СТЕФАНОВСКИЙ, д.х.н., С.В. STEFANOVSKY, Doctor of Chemical Science,  
В.В. ЛЕБЕДЕВ, В.В. LEVEDEB,  
М.А. ПОЛКАНОВ, М.А. POLKANOV,  
А.Г. ПТАШКИН, к.х.н. (ГУП МосНПО «Радон») А.Г. PTASHKIN, Candidate of Chemical Science (Radon Moscow)  
Дж.С. МАРРА (Национальная лаборатория Savannah River (SRNL)) Дж.С. MARRA (Savannah River National Laboratory (SRNL))

■ **Остекловывание – признанный в мировой практике метод обращения с РАО высокой активности. Его использование позволяет значительно сократить объем отходов и получить форму РАО, устойчивую к воздействию факторов окружающей среды и пригодную для длительного хранения.**

На ГУП МосНПО «Радон» накоплен большой опыт по остекловыванию низко- и среднеактивных РАО. В России этим методом сегодня также перерабатывают жидкие ВАО в ФГУП «ПО «Маяк». Его можно применять и для переработки широкого спектра жидких и твердых РАО, токсичных отходов.

Интенсивная разработка технологии и оборудования для остекловывания ВАО ведется в Национальной лаборатории в Саванна Ривер (SRNL, США). Специалисты ГУП МосНПО «Радон» совместно с коллегами из SRNL провели укрупненные эксперименты по остекловыванию имитатора жидких ВАО с высоким содержанием железа и алюминия.

В качестве имитатора ВАО использовали имитатор ЖРО, приготовленный по процедуре, предложенной SRNL. Содержание  $Fe_2O_3$  в имитаторах отходов по массе составляло до 29 %,  $Al_2O_3$  – до 26 %,  $Cs_2O$  – 0,6%. Расчетное содержание оксидов ЖРО в стекле составляло 50 мас.%. В качестве стеклообразующей добавки использовали разработанную в SRNL фритту 503-R4, ее состав (мас.%) – 8  $Li_2O$ , 16  $B_2O_3$ , 76  $SiO_2$ .

Эксперимент включал следующие этапы:

- создание стартового расплава и выход установки на рабочий режим (2 ч.25 мин.);
- остекловывание шлама из имитатора ЖРО в виде смеси солей и фритты (29 ч. 40 мин.);
- остекловывание шлама из имитатора ЖРО, приготовленного по процедуре, предложенной SRNL, и фритты (32 ч. 50 мин.);
- остановка процесса и охлаждение плавителя (1 ч.).

■ **Vitrification is an internationally acknowledged method of high-level waste management. This method helps to considerably reduce the amount of radwaste and obtain a waste product that is resistant to environmental factors and suitable for long-term storage.**

Radon Moscow has vast experience with vitrification of low and medium-level radwaste. This method is now also used in Russia to process high-level liquid radwaste generated at Mayak Chemical Plant. It can also be applied to process a wide range of liquid and solid radioactive and toxic waste.

Extensive work to develop vitrification technologies and equipment for high-level radwaste processing is on-going in the Savannah River national Laboratory (SRNL) of the United States. Specialists from Radon Moscow together with their SRNL counterparts have recently conducted

large-scale experiments to vitrify simulated liquid high-level waste with high iron and aluminium content.

Used as high-level waste simulator was a liquid batch produced to an SRNL-proposed procedure. The content of  $Fe_2O_3$  in the simulated waste was up to 29% by weight,  $Al_2O_3$  – up to 26%,  $Cs_2O$  – 0.6%. The calculated content of liquid waste oxides in the vitrification product was 50 weight %. Used as the vitrifying agent was the SRNL-developed frit 503-R4, containing (by weight) 8% of  $Li_2O$ , 16% of  $B_2O_3$ , and 76% of  $SiO_2$ .

The experiment included the following stages:

- melting to create the initial glass bath and achieve process parameters (duration: 2 hours and 25 minutes);
  - vitrification of the sludge material obtained by mixing the frit with simulated mixture of salts (29 hours 40 minutes);
  - vitrification of the sludge material obtained by mixing the frit with the simulated product made using the SRNL process (32 hours 50 minutes);
  - stopping the process and cooling of the melter (1 hour).
- Vitrification was performed on the “cold crucible” induction melter designed by Radon and installed at the

**Метод ИПХТ особенно эффективен при использовании тиглей большого диаметра: повышается производительность, снижаются энергозатраты.**

*The “cold crucible” method is especially effective with large-diameter melting pots, as they help achieve higher productivity and lower energy consumption.*

Остекловывание проводили на промышленной установке остекловывания опытного завода ГУП МосНПО «Радон» на базе индукционного плавителя типа «холодный тигель» (ИПХТ), разработанного специалистами предприятия. Использование такого аппарата позволяет вести процесс в широком температурном интервале (до 2000°C) и получать материалы различного химического состава. Особенностью плавителя является образование между расплавом и водоохлаждаемой стенкой слоя частично расплавленной шихты (гарниссажа), что защищает конструкцию от коррозионного воздействия расплава. Активный гидродинамический режим за счет интенсивного конвективного перемешивания обеспечивает быструю гомогенизацию расплава и высокую производительность процесса.

Удельная производительность установки (по конечному продукту) достигала 2450 кг (м<sup>2</sup>/сут) при удельных энергозатратах – 9-10 кВт·ч/кг. Из результатов эксперимента следует, что метод ИПХТ особенно эффективен при использовании тиглей большого диаметра: повышается производительность, снижаются энергозатраты.

Для исследования отходящих газов использовали газоанализатор «Каскад-512», а также химический и весовой анализ. Согласно их результатам, концентрация компонентов ВАО в отходящих газах составила: NO и NO<sub>2</sub> – до 3000 мг/м<sup>3</sup>, CO – до 50 мг/м<sup>3</sup>, HCl – 262 (26,2-846) мг/м<sup>3</sup>, F – 1,32 (0,67-3,44) мг/м<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> – 132 (2,5-271) мг/м<sup>3</sup>. Потери Cs<sub>2</sub>O оказались 50-60 % по массе.

За время работы тигли не подверглись заметной коррозии и после испытаний были пригодны для дальнейшей эксплуатации.

Конечный продукт переработки ВАО в «холодном тигле» представлял собой боросиликатную матрицу без сульфатно-хлоридных включений, содержащую по объ-

**ТАБЛИЦА 1. СОДЕРЖАНИЕ КОМПОНЕНТОВ В ИМИТАТОРЕ ВАО И СТЕКЛЕ (МАС.%)**

TABLE 1. CONTENTS OF INDIVIDUAL COMPONENTS IN SIMULATED HIGH-LEVEL WASTE AND GLASS (% BY WEIGHT)

Оксиды Oxides	ВАО SB4 High-level waste SB4	Валовый Total	Стеклофаза Glass phase
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,49	13,90	14,24
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	7,16	6,74 <sup>2</sup>
BaO	0,07	0,10	0,00
CaO	2,77	1,52	1,68
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	0,00	0,20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,11	0,09
Cs <sub>2</sub> O	0,00	0,31 <sup>1</sup>	0,39
CuO	0,05	0,03	0,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,99	10,85	6,98
K <sub>2</sub> O	0,07	0,09	0,21
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,00	0,14
Li <sub>2</sub> O	0,00	3,53	- <sup>2</sup>
MgO	2,77	1,44	1,42
MnO	5,78	2,85	2,73
Na <sub>2</sub> O	18,71	9,76	9,81
NiO	1,66	2,19	1,00
PbO	0,38	0,16	0,30
SO <sub>3</sub>	0,87	0,06	0,12
SiO <sub>2</sub>	2,71	43,00	43,54
ThO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	0,03	-	-
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,05	0,03
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>1</sup>	9,03	-	-
ZnO	0,05	2,42	3,38
ZrO <sub>2</sub>	0,09	0,07	0,12
<b>Сумма Total</b>	<b>100,00</b>	<b>99,60</b>	<b>93,18</b>

<sup>1</sup> Добавлен сверх 100 мас.% как метка для определения потерь при варке; расчетное содержание Cs<sub>2</sub>O в стекле – 0,64 мас.%. Added above 100 weight % as reference for measurement of loss during melting; calculated content of Cs<sub>2</sub>O in the glass – 0.64 weight %.

<sup>2</sup> Li и B рентгеноспектральным методом не определяются; В в стеклофазе определяли потенциометрическим титрованием. Li and B are not detectable X-ray spectrum analysis; B in the glass phase were measured by potentiometric titration.

Radon Moscow experimental processing plant. This facility can operate within a wide range of temperatures (up to 2000°C) and obtain materials of varying chemical compositions. A particular feature of this melter is that it forms a partially-melted layer (“scull”) between the liquid melt and the water-cooled walls of the crucible, thus protecting the structure from the corrosive impact of the melt. Active hydrodynamic properties, achieved by intense convection mixing, ensure quick homogenisation of the melt and high productivity of the process.

Specific production rate of the facility (in terms of end product) was as high as 2,450 kg (m<sup>2</sup>/day) with specific energy consumption of 9-10 kW-h/kg. It follows from the experimental results that the “cold crucible” method is especially effective with large-diameter melting pots, as they help achieve higher productivity and lower energy consumption.

Exhaust gases were monitored using the Kaskad-512 gas analyser; chemical and weight analysis was also performed. According to the results, concentrations of elements originating in the high-level waste in exhaust gases were as follow: NO and NO<sub>2</sub> – up to 3,000 mg/m<sup>3</sup>, CO – up to 50 mg/m<sup>3</sup>, HCl – 262 (26.2-846) mg/m<sup>3</sup>, F – 1.32 (0.67-3.44) mg/m<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> – 132 (2.5-271) mg/m<sup>3</sup>. Cs<sub>2</sub>O losses equalled 50-60 % by weight.

Over the course of the tests, the crucibles did not experience any noticeable corrosion and were ready for further operation on completion.

The end product of high-level waste processing in “cold crucibles” emerged as borosilicate glass matrix with no sulphate-chloride inclusions, containing up to 10 volumetric % of crystalline spinel. Skeleton crystals of the glass are similar to trevorite (Mg<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,07</sub>Fe<sub>0,05</sub>Ni<sub>0,76</sub>Zn<sub>0,09</sub>)<sup>2+</sup>(Fe<sub>1,76</sub>Al<sub>0,19</sub>Cr<sub>0,05</sub>)<sup>3+</sup>O<sub>4</sub>. Individual crystals range from similar to trevorite ((Mg<sub>0,04</sub>Mn<sub>0,07</sub>Fe<sub>0,07</sub>Ni<sub>0,73</sub>Zn<sub>0,09</sub>)<sup>2+</sup>(Fe<sub>1,81</sub>Al<sub>0,16</sub>Cr<sub>0,04</sub>)<sup>3+</sup>O<sub>4</sub>) to its hard

ему до 10 % кристаллической фазы шпинели. Скелетные кристаллы стекла близки к тревориту  $(Mg_{0,03}Mn_{0,07}Fe_{0,05}Ni_{0,76}Zn_{0,09})^{2+}(Fe_{1,76}Al_{0,19}Cr_{0,05})^{3+}O_4$ . Индивидуальные – от близкого к тревориту  $((Mg_{0,04}Mn_{0,07}Fe_{0,07}Ni_{0,73}Zn_{0,09})^{2+}(Fe_{1,81}Al_{0,16}Cr_{0,04})^{3+}O_4)$  до его твердого раствора с зинкохромитом  $((Mg_{0,02}Mn_{0,08}Fe_{0,11}Ni_{0,62}Zn_{0,17})^{2+}(Fe_{1,31}Al_{0,17}Cr_{0,52})^{3+}O_4)$  или  $(Mg_{0,02}Mn_{0,08}Fe_{0,11}Ni_{0,62}Zn_{0,17})^{2+}(Fe_{1,31}Al_{0,17}Cr_{0,52})^{3+}O_4$ .

Скорость выщелачивания компонентов (B, Li, Na, Si) по методике РСТ-А из стекломатериалов оказалась в 10-30 раз ниже, чем из стекла, рекомендованного Агентством по защите окружающей среды США (таблица 2).

Таким образом, проведенные исследования подтвердили эффективность метода остекловывания, разработанного на ГУП МосНПО «Радон», для переработки железоалюминатных ВАО. Основной недостаток предложенной технологии – значительные потери цезия при уносе, которые можно снизить, если будет найден способ стабилизации «холодной шапки» на поверхности стекломассы в тигле.

**ТАБЛИЦА 2. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ**  
**TABLE 2. COMPARATIVE CHEMICAL STABILITY OF BOROSILICATE GLASSES**

Стекло Glass	Нормированный выход (г/л) Rated leaching (g/l)			
	B	Li	Na	Si
SB4-50-Л (лабораторная печь) SB4-50-L (laboratory oven)	0,55	0,68	0,53	0,34
SB4-50-П («холодный тигель») SB4-50-P ('cold crucible')	1,00	0,90	0,60	0,34
Стекло, рекомендованное Агентством по защите окружающей среды США Vitrified glass recommended by the US Environmental Protection Agency	18,57	9,91	13,73	3,92

solution with zincochromite  $((Mg_{0,02}Mn_{0,08}Fe_{0,11}Ni_{0,62}Zn_{0,17})^{2+}(Fe_{1,31}Al_{0,17}Cr_{0,52})^{3+}O_4)$  or  $(Mg_{0,02}Mn_{0,08}Fe_{0,11}Ni_{0,62}Zn_{0,17})^{2+}(Fe_{1,31}Al_{0,17}Cr_{0,52})^{3+}O_4$ .

The leaching rate for individual components (B, Li, Na, Si) from the vitrified material as measured by RST-A method was 10-30 times less that that of glass recommended by the US Environmental Protection Agency (Table 2).

Therefore, the research has confirmed that the vitrification method developed by Radon Moscow can be effectively used for processing of iron and aluminium containing high-level waste. The main drawback of this proposed process is significant losses of caesium as a result of carrying-over, which may, however, be reduced if a method is found to stabilise a "cold top" on the surface of the glass melt in the crucible.

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ ФОРУМ В АЛМАТЫ

**21-23 мая  
2008**

**Казахстан, Алматы  
Выставочный Центр "Атакент"**

# "POWER-KAZINDUSTRY"

IX МЕЖДУНАРОДНАЯ ПРОМЫШЛЕННАЯ ВЫСТАВКА ЭНЕРГЕТИКИ И ЭЛЕКТРОТЕХНИКИ

**POWER  
KAZ  
INDUSTRY**



### ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ:

- Промышленная энергетика; атомная энергетика; гидро-, тепло-, электроэнергетика; нетрадиционная и малая энергетика; коммунально-бытовая энергетика.
- Оборудование и технологии для использования нетрадиционных и возобновляемых источников электроэнергии (энергии ветра, солнца), энергетическое оборудование и технологии.
- Средства передачи электро- и теплоэнергии, управление режимами электрических и теплоснабжающих систем.
- Промышленная автоматизация; приборы и средства измерения, контроля, управления и автоматического регулирования, программное обеспечение.
- Энерго- и ресурсосберегающее оборудование и технологии.

ОРГАНИЗАТОР:  
  
KAZINT-EXPO

ОФИЦИАЛЬНАЯ ПОДДЕРЖКА:  
МИНИСТЕРСТВО ЭНЕРГЕТИКИ И  
МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

  
МИНИСТЕРСТВО  
ИНДУСТРИИ И ТОРГОВЛИ  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

  
**KEGOC**

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ  
ИНТЕРНЕТ - ПАРТНЕР:

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА:  
  
РЫНОК  
ЭЛЕКТРОТЕХНИКИ

  
RusCable.Ru  
Русский Кабель

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР В РОССИИ:

  
NERGO

ИНТЕРНЕТ - ПАРТНЕР:

  
elec.ru

  
CELEC.RU

МВК "Атакент-Экспо"  
Республика Казахстан  
050057 Алматы, ул. Тимирязева, 42  
Тел./факс: (727) 2747926, 2582535  
E-mail: power@exhibitions.kz www.exhibitions.kz