УДК 541.64.02

Г.И. КСАНДОПУЛО, А.Н. БАЙДЕЛЬДИНОВА,
О.С. БАЙРАКОВА, С. М. ГАССАН, С.С. КАРТКУЖАКОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

В мировой практике для утилизации радиоактивных отходов и обезвреживания зараженных материалов используют термические, химические и физико-химические методы. К термическим методам относят сжигание, газификацию и пиролиз. Сжигание – наиболее отработанный и используемый способ. Этот метод осуществляется при температурах не менее 1200°С в печах различных конструкций, которые оснащаются специальными нагревателями и дорогостоящими огнеупорными материалами. Однако проблематичной остается возможность закрепления опасных веществ в минеральных матрицах, подобных природным материалам непосредственно в природных условиях.

Зараженная почва не только не пригодна для обработки, но и представляет собой источник загрязнения всей местной экосистемы. Поэтому возникает необходимость в разработке технологии иммобилизации опасных компонентов зараженных грунтов.

Для решения проблемы выдвинуто предположение, что агломерация грунта в отдельные комплексы и дальнейшее его спекание в естественных условиях (без использования печей) позволит обезвреживать большие объемы зараженного материала. Это и стало основанием для начала разработки новой технологии. Она позволит закрепить находящиеся в почве радионуклиды или химически опасные вещества и предотвратить их миграцию по грунту, а также в сопредельные среды: атмосферу и гидросферу.

Иммобилизации радиоактивных компонентов, распространенных в грунте, обеспечивается путем агломерации сыпучего материала и закрепления его в прочной химически стойкой матрице – металлокерамическом материале, искусственно созданном методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для этого производится формирование механически устойчивых агломератов (частицы почвогрунта, скрепленных каким-либо связующим в форме шаров или параллелепипедов), засыпка или укладка их в естественные реакторы (ямы, траншеи) с заполнением свободного пространства между ними шихтой сварочного состава (горючей смеси, состоящей из оксидов металлов и восстановителя, например, порошкового алюминия) и инициировании горения в волновом режиме. В результате такого процесса, рассматриваемого как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), образуется металлокерамический материал, скрепляющий отдельные агломераты в единый блок. Структура агломератов при этом под воздействием высоких температур претерпевает изменения – происходит спекание, процесс подобный обжигу керамики. Параметры процесса горения сварочного состава определяют глубину прогрева агломератов и фазовый состав матрицы получаемого композиционного материала. Следовательно, механические и химические свойства готового блока также зависят от температурно-скоростных характеристик волны горения.

Поэтому ставится задача найти оптимальный состав сварочной шихты и минимизировать объемы его использования за счет уменьшения расхода тепла на спекание, которое может быть произведено только в поверхностных слоях агломератов.

В основе метода лежит решение следующих научных и технологических проблем:

1) Химическая обработка грунта с введением нейтронпоглощающих агентов и получение из него механически устойчивых агломератов.

2) Сварка агломератов в единый блок. Теплофизический расчет и экспериментальное определение условий сжигания СВС-шихты, которое обеспечит, во-первых, спекание грунта с образованием химических соединений, удерживающих радиоактивные компоненты, а, во-вторых, –

Таблица 1. **Адиабатическая температура реакций и температуры плавления компонентов [2]**

$X_1 + X_2 \rightarrow Z_1 + Z_2$	$T_{ад}$, К	$T_{пл}$, К			
		X_1	X_2	Z_1	Z_2
$3FeO + 2Al \rightarrow 3Fe + Al_2O_3$	2400	1640	930	1800	2320
$3Fe_3O_4 + 8Al \rightarrow 9Fe + 4Al_2O_3$	2900	1810	930	1800	2320
$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$	3200	1835	930	1800	2320
$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$	2100	2600	730	1890	2320

скрепление агломератов в единый блок и придание ему свойства водо- и кислотоустойчивости.

Таким образом, решение поставленной в работе задачи сводится к выбору мощности источника, нахождении оптимальных параметров агломератов и теплофизических данных основного агломерата.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Характерной чертой СВС является высокая экзотермичность, позволяющая создавать температуру в волне горения до 2000-4000 К [1]. К наиболее экзотермичным относятся системы на основе оксидов железа и хрома (таблица 1).

Поскольку специфика решаемой задачи требует больших объемов исходных реагентов, а степень чистоты играет второстепенную роль, в качестве окисляющего компонента сваривающей смеси выбраны отходы металлургического производства АО «МитталСтил Темиртау». По данным рентгенофазового анализа, основу их составляет магнетит Fe_3O_4 со следами Fe_2O_3. Использованы также следующие материалы:

- железорудные отходы состава: 84% Fe_2O_3; 5.25 % FeO; 2.0 %

CaO; 3.1 % SiO_2; 1.0% V_2O_5; 2.4 % MgO; 1.65 % Al_2O_3; 0.6% S

- черная окалина Fe_3O_4 из Темиртау,
- Актюбинский хромитовый концентрат, состава: 59.45 – 60 %

Cr_2O_3; 15.02–15 % FeO; 0.5 – 0.8 % SiO_2; 13.5 – 15.5 % MgO; до 0.08 % C.

В качестве восстановителя использовался порошковый алюминий различных марок: ПА-4, АПВ и алюминиевый порошок производства ТОО «Флога». Смесь рассчитывалась по стехиометрическим соотношениям для полного протекания всех окислительно-восстановительных реакций.

Кроме адиабатической температуры реакций при решении поставленной задачи важной характеристикой СВС-процесса является скорость волны горения, определяющая продолжительность воздействия температуры на поверхность агломератов грунта. Скорость горения блока определялась термопарным способом. Электрические сигналы от хромель-алюмелиевых и вольфрам-рениевых термопар, размещенных на определенном расстоянии в объеме сваривающего состава, поступал на многоканальный осциллограф.

По полученным данным рассчитывалась скорость горения системы:

$$U = l / t, \qquad (Ф.1)$$

где U – скорость горения, см/с; l – расстояние между термопарами, см; t – время прохождения волны горения, с.

С ростом коэффициентов теплоотвода стационарный режим горения переходит в пульсирующий, а затем горение становится невозможным [3].

Для получения численной характеристики прочности материалов, приготовленных на основе природных минералов и глинистых грунтов с различными видами связующего, использовалась стандартная методика трехточечного изгиба на гидравлическом прессе с подвижной нижней платформой.

В качестве связующего применялись вода и два водных раствора – 10-процентный раствор четырехводного тетраборнокислого натрия $Na_2B_2O_4 \cdot 4H_2O$ (буры) и 10-процентный раствор тетраборнокислого натрия и девятиводного моносиликата натрия $Na_2B_2O_4 \cdot 4H_2O + Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (буры с натриевым жидким стеклом).

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Зараженные грунты, подлежащие иммобилизации, могут иметь различные физические и химические свойства. В связи с этим необходимо, чтобы получение из них агломератов было процессом достаточно универсальным, а прочность самих агломератов должна обеспечивать возможность размещения между ними сварочного СВС-состава.

Методом рентгенофазового анализа определен фазовый состав пяти различных проб грунта (таблица 2).

Таблица 2. **Фазовый состав проб грунта**

№ пробы	$CaCO_3$	SiO_2	Альбит $Na_2AlSi_3O_8$
I	6,0	35,0	10,0
II	10,5	27,3	7,0
III	1,9	29,1	17,2
IV	1,0	23,0	26,0
V	0,8	32,1	24,0

В небольшом количестве имеется фаза $Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$, шамозит $(Fe,Mg,Mn,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}$ и остальное – рентгеноаморфная фаза.

В качестве моделей выбраны крайние варианты возможных составов грунта: глинистый (состава приведенного в таблице) и песчаный (состава SiO_2 с примесью альбита). Из них готовились агломераты шарообразной формы. Диаметры шаров рассчитывались исходя из теплофизических характеристик грунта и теплового эффекта реакции восстановления железа и хрома из исходных компонентов.

Рассеяние тепла, выделяющегося в очаге реакции, происходит через поверхность контакта сваривающей смеси с окружающей средой, т.е. с материалом агломератов, а именно, грунта. Количество теплопотерь существенно зависит от величины поверхности, через которую осуществляется отвод тепла, т.е. от диаметра шаровых агломератов. Основываясь на приведенных выше представлениях о свариваемости агломератов при проплавлении их поверхностного слоя на глубину l, выведена формула для расчета их оптимального размера

$$d_a = \frac{2l}{1-\left[1-\frac{q_{cc}\cdot\rho_{cc}\cdot(1-k)}{k\cdot\rho_a\cdot C_a(T_\phi-t_0)}\right]^{1/3}} \qquad (Ф.2)$$

где l – глубина слоя проплавления; k – коэффициент заполнения реактора грунтом; q – удельный тепловой эффект реакции восстановления металла их оксида; ρ_{cc} – плотность сварочного состава; ρ_a – плотность агломератов; C_a – удельная теплоемкость материала агломерата; T_ϕ – температура плавления или фазовой перекристаллизации материала агломератов.

Анализ формулы (Ф.2) показывает, что, чем выше плотность сваривающего состава и больше его удельное тепловыделение, тем мельче могут быть агломераты, приготовленные из зараженного грунта. И наоборот, если грунт имеет крупнофрагментарное сложение, то сваривающий состав может иметь более низкие теплофизические характеристики.

При загрузке реактора шарами одного диаметра заполнение его объема не превышает 74 % [4]. Свободное пространство между шарами заполняется сварочным составом. Высота реактора ограничена механической прочностью агломератов, испытывающих внутри него всесторонне сдавливание и ударную нагрузку при засыпке. С другой стороны, в металлургии при алюмотермических процессах существуют оптимальные соотношения, связывающие высоту реактора H_p и площадь его основания S_p [5]. Учет теплопотерь на нагрев стенок реактора производится после выбора объема и материала реактора.

Для прочного сваривания агломератов в блок необходимо сцепление их поверхности с продуктом горения сваривающего состава. Наиболее надежно это происходит в случае протекания фазовой перекристаллизации в поверхностном слое агломерата – частичном плавлении компонентов грунта с последующим спеканием или плавлении грунта с последующим затвердеванием. Концентрационно-температурные условия этих процессов при известном фазовом составе грунта с высокой степенью точности могут быть определены по тройной диаграмме состояния соответствующей системы. Для нашего случая (таблица 2) ею является системы SiO_2 – Al_2O_3 – CaO [6].

Максимальная температура, достигнутая во фронте волны горения, 1950 ^{0}C. Насыпная плотность сваривающего состава на основе Fe_3O_4 равна 2 г/см^3. Эти условия обеспечили надежное сваривание агломератов в блок (рисунок 1).

Необходимая глубина прогрева агломератов рассчитывалась из соображения прочного закрепления радиоактивных изотопов в агломерате. В таблицах 3 и 4 показано, как при изменении расчетной толщины поверхностного слоя перекристаллизации материала агломератов от 1 до 250 мм возрастают допустимые размеры шаров.

Теоретически коэффициент заполнения реактора k при одинаковых размерах всех агломера-

Рис. 1. Агломераты грунта, сваренные в блок по методу СВС составом на основе Fe_3O_4 и хромитового концентрата

тов в реакторе приближается к значению 0,74 и может достигать его при объеме реактора, существенно превышающем объем агломератов. Таким образом, значения d_a, приведенные в таблицах 3 и 4 являются предельными для данных сваривающих составов.

Полученные результаты расчетов проверены экспериментально. Шихта сварочной смеси состава ($Al + Fe_2O_3$) в стехиометрическом соотношении компонентов размещалась в пустотах между шаровыми агломератами диаметром 25 мм, приготовленных из модельного глинистого материала.

Заполнение реакторов шаровыми агломератами проводили по трем схемам, различающимся коэффициентами заполнения реактора грунтом $k = \frac{V_a}{V_p}$, равным 0,5; 0,6; 0,7, где V_a – общий объем агломератов в реакторе, V_p – объем реактора.

В проведенных экспериментах величина коэффициента заполнения характеризует не только соотношение объемов грунта и сваривающего состава, но также количество тепловой энергии, выделившейся в процессе горения. При постоянных адиабатической температуре и удельной теплоте реакции количество тепловой энергии в системе тем больше, чем ниже коэффициент заполнения:

$$Q = q_{cc} \bullet \rho_{cc} \bullet V_p (1 - k) \qquad (Ф.3)$$

где q_{cc} и ρ_{cc} – удельное тепловыделение и насыпная плотность сваривающей смеси, соответственно.

Горение, инициированное химическим способом в поверхностном слое сварочного состава, распространялось в волновом режиме от поверхности ко дну реактора. С ростом k средняя скорость перемещения фронта пламени уменьшалась от v_f =13, 8 до 9,0 мм/с.

После завершения процесса образец охлаждался на воздухе. Анализ выявил неоднородность состава матрицы полученного композиционного материала. Визуально наблюдается расслоение конечного продукта на металлическую и шлаковую фракции. Рентгенофазовый анализ показал наличие восстановленного железа и значительное количество корунда, продуктов полного про-

Таблица 3. **Оптимальные значения геометрических размеров агломератов грунта в случае сваривающей смеси состава ($Al + Fe_3O_4$)**

Исходные данные						Диаметр агломерата d_a, см при l, см			
k	q_{cc}, кал/г	ρ_{cc}, г/см^3	ρ_a, г/см^3	C_a, кал/г•град	$T_ф$, ^{0}C	0,1	0,5	1,0	2,5
0,74	798	2,0	1,88	0,25	1520	0,48	2,42	4,84	12,11
0,5	798	2,0	1,88	0,25	1520	0,17	0,84	1,7	4,9

Таблица 4. **Оптимальные значения геометрических размеров агломератов грунта в случае сваривающей смеси состава ($Al + Fe_2O_3$)**

Исходные данные						Диаметр агломерата d_a, см при l, см			
k	q_{cc}, кал/г	ρ_{cc}, г/см^3	ρ_a, г/см^3	C_a, кал/г•град	$T_ф$, ^{0}C	0,1	0,5	1,0	2,5
0,74	953	0,55	1,88	0,25	1520	2,08	10,42	20,8	52,08
0,5	953	0,55	1,88	0,25	1520	0,39	1,97	3,9	9,86

текания окислительно-восстановительной реакции. Вместе с тем отмечены области недогорания, характеризующиеся присутствием исходных реагентов, не вступивших в реакцию, что указывает на затухание процесса горения на промежуточной стадии распространения фронта.

Полученные результаты свидетельствуют о нестационарном течении процесса. К нарушению стационарности привело превышение скорости тепловыделения над скоростью теплоотвода. Основной причиной неполного завершения реакции является низкая насыпная плотность сварочной смеси, затрудняющая теплоотвод из зоны горения, равномерный прогрев смеси до температуры самовоспламенения и угасание реакции в области точек соприкосновения шаровых агломератов.

Показано, что стационарному режиму горения соответствует скорость распространения фронта в пределах от 2 до 10 мм/с. При расчете изменения скорости горения СВС-систем следует учитывать, что реакция синтеза дает неравновесные продукты, которые затем кристаллизуются. Выделяющееся тепло может подогревать зону реакции, так что скорость горения повышается, по сравнению с вычисленной без учета кристаллизации. Необходимо учитывать также, что кристаллизация может произойти, если температура плавления продуктов $T_{пл}$ превышает температуру горения. Если разность $T_{пл} - T_{ад}$ ($T_{ад}$ — адиабатическая температура реакции) относительно невелика, то зависимостью скорости кристаллизации от температуры можно пренебречь.

Обнаруженные с помощью рентгенофазового анализа включения восстановленного метала и оксид алюминия в виде корунда свидетельствуют об образовании в ходе горения, по крайней мере, двух жидких фаз. В связи с этим в расчетные значения оптимального размера агломератов, соответствующих сварочному составу на основе Fe_2O_3, необходимо ввести поправку, коэффициент, учитывающий скорость волны горения.

Для замедления скорости горения и повышения насыпной плотности смеси исходных реагентов в шихту сварочного состава (26%Al + 74%Fe_2O_3) вводилась стехиометрическая смесь хромитового концентрата с алюминием. Агломераты размещались в реакторах.

Выделившаяся тепловая энергия расходуется в нашем случае на нагрев реактора (теплопотери), разогрев шихты сваривающего состава до температуры воспламенения и нагрев агломератов. При постоянной массе грунта в реакторе (*k = const)* температура нагрева поверхности агломератов растет с увеличением их диаметра, т. к. при этом уменьшается площадь поверхности теплоотвода. Рост температуры в системе сказывается на процессах фазообразования в матрице блока и фазовой перекристаллизации в поверхностном слое агломератов грунта. Полученные образцы отличаются фазовым составом, который определяется глубиной протекания СВС-процесса по реакциям восстановления металлов из оксида Fe_2O_3 и хромита $FeO \cdot Cr_2O_3$

$$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$$

$$3FeO \cdot Cr_2O_3 + 8Al \rightarrow 3Fe + 6Cr + 4Al_2O_3$$

Из сваренных в блок агломератов и различных частей керамической матрицы приготовлены порошки дисперсностью d<63 мкм для рентгенофазового анализа (РФА). Результаты РФА матрицы блока, сваренного составом на основе красной окалины и хромитового концентрата, приведены ниже (таблица 5).

Данные таблицы показывают, что теплофизические расчеты, проведенные ранее для данного процесса, подтверждены экспериментально: окислительно-восстановительная реакция (6) в условиях интенсивного теплоотвода на нагрев

Таблица 5. **Изменение фазового состава матрицы блока при различных коэффициентах заполнения реактора (%)**

Коэффициент заполнения	Шпинель	Корунд	Твердый раствор на основе железа*	Кварц	Рентгеноаморфная фаза
0,5	71,0	15,2	2,4	1,4	10,0
0,6	74,6	14,3	4,1	2,0	5,0
0,7	67,5	12,4	8,0	4,8	7,3

* *Твердый раствор на основе железа с незначительной растворимостью хрома*

агломератов грунта протекает не до конца. Образование промежуточного продукта – шпинели, благоприятно для формирования химически стойкой матрицы блока. В тех областях реактора, где процесс полностью завершен, обнаружено присутствие корунда и металлического железа. Корунд, как и шпинель, обладает высокой кислотостойкостью. Образование железа снижает устойчивость материала матрицы к воздействию агрессивных сред. Однако восстановленный хром, растворяясь в железе, образует химически стойкий сплав, подобный легированной стали.

Разрабатываемый метод иммобилизации опасных веществ, распространенных в грунте, основан на агломерации зараженного материала и самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. СВС-процесс инициируется химическим способом или с помощью электрического импульса в экзотермической смеси, используемой для сварки отдельных агломератов в единый блок. Выбор сварочного состава для формирования химически устойчивого блока основан на теплофизических расчетах системы. Установлена зависимость между тепловым эффектом реакции горения и оптимальными размерами агломератов. Разработаны сварочные составы на основе оксидов железа, являющиеся отходами металлургического производства. Конечным продуктом технологического процесса является композиционный материал, представляющий собой распределенные в шпинельной матрице компактные агломераты грунта с обожженным поверхностным слоем. Минеральная матрица и керамическая поверхность агломератов создают двойную защиту от распространения вредных веществ из грунта в воздух и внутренние воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В.Самсонова, М. Металлургия, 1969. 306 с.

2. Физико-химические свойства элементов /Под ред. Г.В.Самсонова. Киев, Наукова думка, 1965. 473 с.

3. *Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И.* Влияние теплопотерь на распростронение фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе / Горение и взрыв: Сборник научных трудов III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., 1972. С. 104-109.

4. *Конвэй Дж., Слоэн Н.* «Упаковки шаров, решётки и группы». русск.пер.1990 М.: Мир, в 2-х т.

5. *Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л.* Алюмотермия. М., Металлургия, 1978. 424 с.

6. Диаграммы двойных металлических систем //Под. ред. Н.П. Лякишева. 1996. Т.1-3.

7. *Плинер Ю.Л., Сучильников С.И., Рубинштейн Е.А.* Алюмотермическое производство ферросплавов и лигатур. Москва. Металлургиздат, 1962. 175 с.

8. *Коробова Н.Е., Головченко М.В., Исайкина О.Я.,* Байдельдинова А.Н., Ксандопуло Г.И. Горение многослойных неорганических систем, содержащих соединения бора / / Труды Алматинского технического института. Алматы, 1999. Вып. 7. С. 47–49.

9. *Коробова Н.Е., Дмитровская М.В., Исайкина О.Я.,* Байдельдинова А.Н., Ксандопуло Г.И. Синтез соединений бора в условиях многослойных систем // Научно-технический сборник Новости науки Казахстана. Алматы, 1999. №3.

10.А.с. №1544 Шихта для изготовления формованных керамических изделий / Байдельдинова А.Н., Мофа Н.Н., Шарипова Н.С. и др. 24.03.93.

11.Заявка №2006/0963,1 от 25.08.06 г. Способ отверждения радиоактивных отходов, распространенных в грунте / Ксандопуло Г.И., Байдельдинова А.Н., Байракова О.С., Гассан Н.В., Жотабаев Ж.Р.

Резюме

Радиоактивті және химиялық жағынан қауіпті қалдықтармен байланысты өзекті мәселесін шешу үшін пайдалану мүмкін әдіс қарастырылып, зерттеулерге қатысты негізгі мағлұмат және әдістің ерекшеліктері ұсынылады, өзі таралатын жоғары температуралық синтездің көрсеткіштеріне қатысты кейбір есептер жазылған.

Институт проблем горения,
КазНУ имени Аль-Фараби,
г. Алматы

Поступила 29.06.2007 г.