

К. т. н. **В. И. Уваров**, д. т. н. **В. Э. Лорян** (✉), д. х. н. **И. П. Боровинская**,
к. ф.-м. н. **М. А. Пономарёв**, к. т. н. **А. Р. Качин**

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Российской академии наук (ИСМАН)», г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 661.879.002.68.091

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ, БЫТОВЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Способом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены материалы для футеровки шахты реактора пиролиза и материал фильтров окончательной очистки выхлопных газов. На модельных смесях показана возможность объединения стадии СВС литого фторфлогопита и связывания в нем слаборадиоактивных отходов. Разработан макет устройства переработки отходов, в том числе и слаборадиоактивных (рециклинг отходов), путем их пиролиза с одновременным синтезом СВС-фторфлогопита для связывания и консервации радионуклидов.

Ключевые слова: футеровка реактора пиролиза, материал фильтра, СВС, литой фторфлогопит, связывание слаборадиоактивных отходов.

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературный процесс плазменной газификации отходов с жидким шлакоудалением привлекает внимание специалистов своей универсальностью, так как обеспечивает эффективную переработку многих отходов сложного морфологического состава, как органических, так и минеральных. В процессе переработки достигается высокотемпературная деструкция органических компонентов с образованием горючих газов и последующим их эффективным сжиганием [1–4].

Одним из ответственных узлов предлагаемой модели устройства переработки отходов, характеризующего ее эффективность (сохранение тепла), является реактор пиролиза низкокалорийного сырья и низкорадиоактивных отходов АЭС. Футеровка шахты реактора должна быть выполнена из огнеупорных, радиационно-стойких, теплоизолирующих, термостойких, коррозионно-стойких в шлаковых расплавах до 1500 °С материалов. Способ СВС при высоких давлениях реагирующего газа — азота позволяет объединить стадии синтеза материала и спекания из него изделия в одну стадию прямого синтеза плотных огнеупорных коррозионно-

стойких материалов. СВС, проводимый при пониженных давлениях, позволяет синтезировать высокопористые материалы с низкой теплопроводностью.

Проведена работа по получению материалов для футеровки шахты реактора пиролиза и материала фильтров окончательной очистки выхлопных газов. Выполнены модельные исследования переработки низкорадиоактивных отходов АЭС, морфологические и физико-механические характеристики которых близки к характеристикам твердых бытовых отходов. Модельные эксперименты проводили с использованием СВС-фторфлогопитов для связывания и консервации радионуклидов (из-за изоморфизма (вне слоя): гомо- и гетеровалентной замены иона K^+ на ионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+})). СВС фторфлогопитов позволяет получать продукт синтеза в виде плотного литого материала с высокой механической прочностью и химической стойкостью, устойчивого к длительному воздействию природной среды.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза плотных огнеупорных материалов проводили в СВС-газостате [4, 5], размеры которого позволяют получать изделия диаметром до 75 и высотой до 250 мм. Высокопористые СВС-изделия получали при пониженных давлениях в вакуумных печах типа



В. Э. Лорян
E-mail: loryan@ism.ac.ru

электропечь сопротивления шахтная вакуумная СШВЭ-1,2,5/25И2.

Огнеупорность определяли методом 20-мин выдержки образцов при 2096 К в атмосфере гелия, коррозионную стойкость образцов — методом вращающегося электрода при 1873 К. По стандартной методике измеряли предел прочности материалов при сжатии. Особенности микроструктуры и фазовый состав материалов изучали при помощи микроскопа «Неофот-30» и рентгеновского дифрактометра «ДРОН-2». Химический анализ продуктов проводили по стандартным методикам. Точность измерения теплопроводности соответствовала ГОСТ 8.140.

В экспериментах в качестве исходных компонентов использовали порошки бора аморфного черного марки Б-99А, СВС-порошок нитрида бора, порошок алюминия марки АСД-1 или АСД-4, порошки магния марки МПФ-3 и оксида магния, сажу, порошок криолита Na_3AlF_6 , порошок титана марки ПТОМ, СВС-порошки нитрида алюминия и диборида титана, порошки кремния разных марок, СВС-нитрид кремния, порошки оксида кремния и кварцевого песка. Исходные компоненты смесей смешивали в шаровых мельницах. Исходные заготовки диаметром 30–80 и высотой 20–300 мм получали одноосным прессованием в стальных пресс-формах и изостатическим прессованием в резиновых оболочках (газостатически или гидростатически). Общая пористость исходных образцов составляла 40–50 %. Эксперименты проводили в СВС-газостате. Синтез проходил в атмосфере азота при давлениях 10–300 МПа. Фторфлогопиты синтезировали на воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предлагаемая схема модифицированной технологической линии (рис. 1) переработки и утилизации промышленных, бытовых и слабора-

диоактивных отходов, в том числе отходов АЭС, позволяет применять пирогаз двумя способами:

— с подачей на газовую турбину и генератор с выработкой электроэнергии для подпитки плазмотрона;

— с подачей в печь дожига, далее в систему охлаждения через нагрев воды для коммунального хозяйства, выброс через дымовую трубу.

Проведены исследования СВС-материалов для футеровки реактора пиролиза твердых бытовых отходов и для фильтра в системе газоочистки. Предлагается применить 3-слойную футеровку реактора пиролиза низкокалорийного сырья и низкорadioактивных отходов АЭС из СВС-керамики: 1-й (внутренний) слой из шлакоустойчивого композиционного СВС-материала SiAlON-SiC-BN , 2-й слой из радиационно-стойкой СВС-керамики на основе нитрида бора BN-MgO-B и 3-й (внешний) слой из высокопористого, теплоизолирующего материала на основе СВС-карбида кремния.

Изделия для 1-го слоя изготавливали следующим образом. К исходной шихте $x\text{Al} + y\text{SiO}_2 + z\text{Si}$, рассчитанной на синтез $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$, добавляли 6 % В и 47 % SiC. Из шихты изостатически прессовали заготовку в форме требуемого изделия общей пористостью около 35 %. Заготовку помещали в СВС-газостат [5] и далее под давлением азота 100 МПа инициировалась реакция горения. Продукт горения — материал кажущейся пористостью около 10 % с фазовым составом, %: 57 $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$, 38 SiC, 5 BN. Исследование физико-механических свойств этого материала показало, что его предел прочности при изгибе 250–300 МПа при комнатной температуре и 100 МПа при 1673 К. Исследованием огнеупорности материала установлено, что при нагреве до 1813 К в течение 4 ч в аргоне потеря массы составила ≤ 1 %. Результаты испытаний материала на коррозионную стойкость в агрессивном металлургическом шлаке представле-

ны на рис. 2. Коррозионную стойкость определяли способом погружения и вращения испытываемых образцов в расплав стали и шлака. Размеры образцов 12,5×12,5×150 мм. Состав шлака, %: SiO_2 35, CaO 38, Al_2O_3 3, Na_2O 5, F₂ 11, MnO 5, Fe_2O_3 3. Продолжительность испытания 48 мин, температура 1873 К.

Материал для 2-го слоя футеровки должен обладать радиационной стойкостью. Для этого слоя был разработан материал на основе нитрида бора с

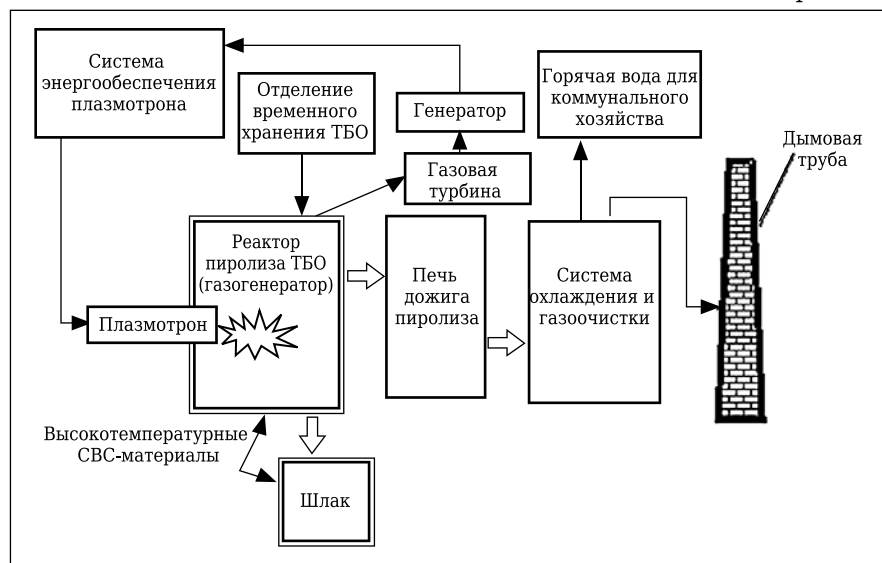


Рис. 1. Схема технологической линии переработки твердых бытовых отходов (ТБО)

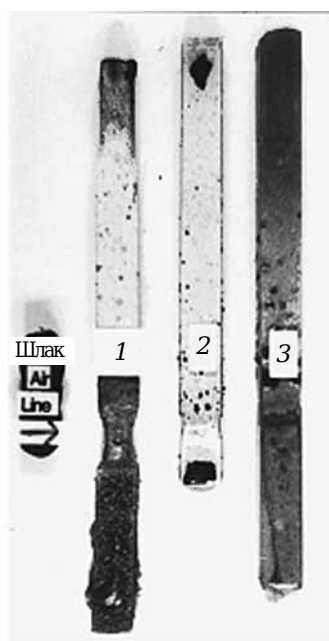


Рис. 2. Коррозионная стойкость СВС-материалов в шлаке: 1 — ZrO_2-C ; 2 — $BN-SiO_2$; 3 — $SiAlON-SiC-BN$. Стойкость $3 > 2 >>> 1$ (ZrO_2-C — стандартный)

добавкой оксида магния, концентрация бора в котором 1 г/см^3 . Изделия для 2-го слоя синтезировали следующим образом. Готовили исходную смесь $40\% \text{ B} + 7\% \text{ MgO} + 53\% \text{ BN}$, затем из нее изостатически прессовали заготовку общей пористостью около 40% , которую помещали в СВС-газостат, затем под давлением азота 100 МПа инициировалась реакция горения. Продукт горения — материал кажущейся пористостью около 10% с фазовым составом $BN + MgO + B$. Содержание свободного бора в этом материале может достигать 15% , что соответствует концентрации бора в единице объема $\geq 1 \text{ г/см}^3$. При этом теплопроводность материала составляет 30 Вт/(м·К) при 373 К и 10 Вт/(м·К) при 873 К .

Материал изделий для 3-го слоя футеровки должен обладать низкой теплопроводностью, поэтому для этого слоя был выбран пористый карбид кремния. При получении из него изделий способом СВС синтезировали порошок $\beta-SiC$, из которого прессовали заготовки. Спекание заготовок проводили в вакуумной шахтной электропечи сопротивления СШВЭ-1,2,5/25И2 при 1573 К . Пористость спеченных изделий $\leq 60\%$, теплопроводность $2,5 \text{ Вт/(м·К)}$, предел прочности при сжатии $>100 \text{ МПа}$. Изделия показаны на рис. 3.

Для окончательной очистки выхлопных газов установок изготовлены СВС-фильтры с высокой ионообменной способностью, удерживанием положительно заряженных ионов и эффективностью $E = 99,99$. СВС-фильтры были разработаны и изготовлены на основе системы $Ti-C$. Использовали порошок Ti марки ПТОМ с величиной частиц $45-60 \text{ мкм}$ и графит с раз-

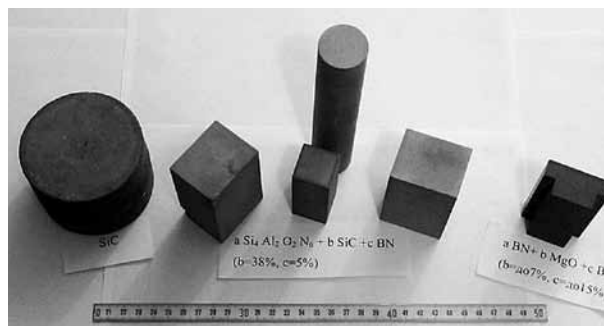


Рис. 3. СВС-изделия для футеровки шахты реактора

мером частиц $35-50 \text{ мкм}$ в стехиометрическом соотношении. Порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из Al_2O_3 в течение 1 ч . Готовую шихту засыпали в графитовую пресс-форму, которую помещали в вакуумную печь. Затем температуру шихты доводили до температуры самовоспламенения, далее происходило самопроизвольное горение шихты. Характеристики изготовленных фильтров: рабочая температура до 1273 К , кажущаяся пористость $>60\%$, из нее до 98% открытая пористость, величина пор в зависимости от технологических схем и режимов от $0,1$ до 20 мкм , производительность ультрафильтрации газов при перепаде давления на фильтре 2 кПа 40 л/см^2 в час.

Средний размер открытых пор (эквивалентного гидравлического диаметра канала, по которому движется газ или жидкость), измеренный по ГОСТ 13523, составлял, мкм : по объему $16,73$, по поверхности $15,4$; усредненный размер пор ($4V/A$, где V — объем ртути, вдавленной в поры испытываемого образца; A — наружная поверхность испытываемого образца, покрытая ртутью) $16,2$. Кажущаяся пористость образцов, оцененная методом гидростатического взвешивания, 62% , из нее 95% открытой пористости. Большая удельная поверхность образца, измеренная методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), которая характеризует сорбционные свойства образца, составляла $31 \text{ м}^2/\text{г}$.

На базе плазмотрона «PrestigePlasma 34» был собран макет мобильного модуля для экологически чистой переработки и утилизации промышленных, бытовых и радиоактивных отходов. Экспериментальные образцы прессовали из шихты для синтеза СВС-флогопитов, содержащей фрагменты хлопчатобумажных тканей, имитирующих слаборадиоактивные отходы рабочей одежды обслуживающего персонала АЭС. В спрессованном образце, представленном на рис. 4, а, видны фрагменты включений ткани. На рис. 4, б–г показаны стадии процесса плазменной переработки экспериментальных образцов. На завершающей стадии (рис. 4, д) виден конечный продукт процесса утилизации в виде

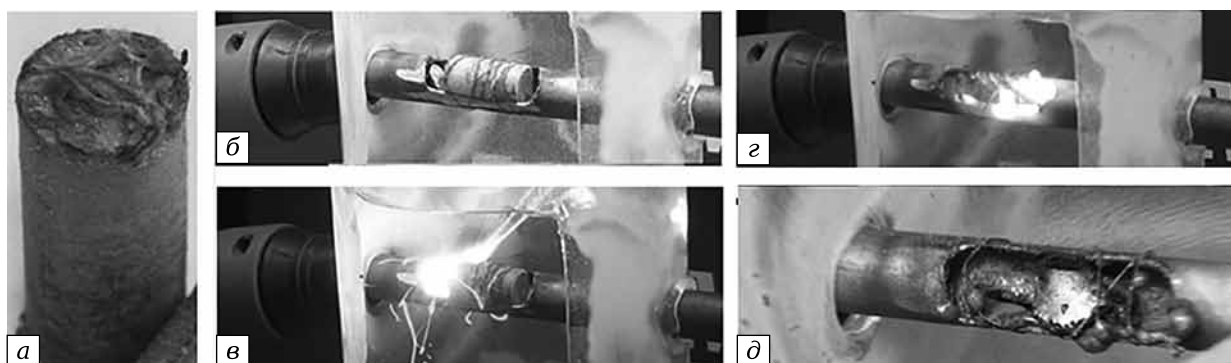


Рис. 4. Стадии процесса плазменной переработки экспериментальных образцов

застывших плавленных капель. На рис. 5, а показана микроструктура капель, приведены показатели микротвердости фаз. Видно, что в ходе процесса СВС произошла переработка исходных материалов с изменением агрегатного состояния вещества во фронте горения с дальнейшей кристаллизацией продуктов горения в плотный литой материал в виде капель. Рентгенофазовый анализ этого материала представлен на рис. 5, б.

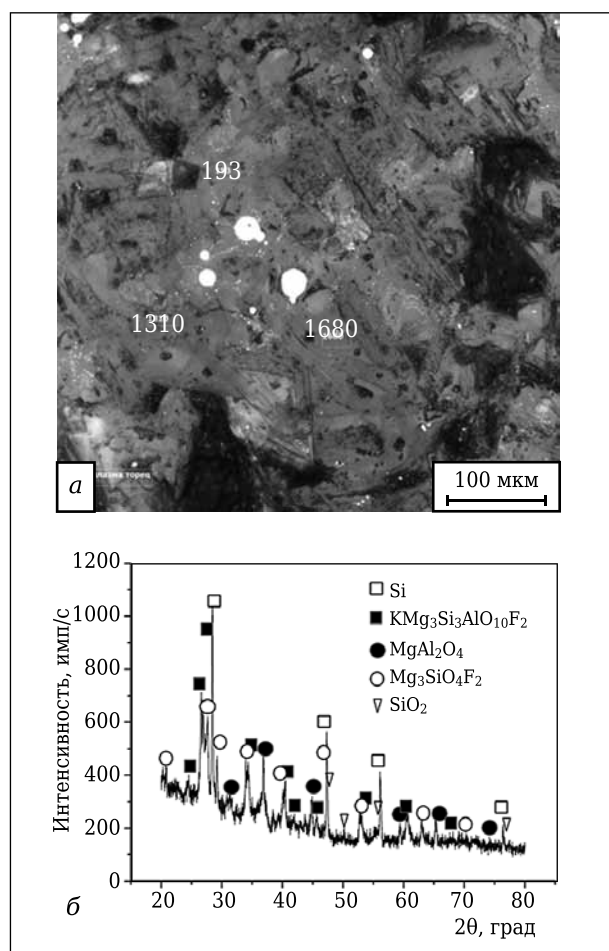


Рис. 5. Микроструктура и рентгенограмма капель: а — микроструктура капель, образец — фторфлогопит, эксперимент проводили с применением плазмотрона, показан вид с торца образца, указана микротвердость фаз, кг/мм²; б — рентгенограмма материала капель

Калорийность пиролизных газов составляла 1200 ккал/м³, что позволяет использовать их для получения тепла для хозяйственных нужд или для выработки электрической энергии. Например, можно использовать горючие газы в газовой турбине, соединенной с электрогенератором.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Переработка отходов способом высокотемпературной плазменной газификации с жидким шлакоудалением диктует определенные требования к свойствам материалов футеровки реактора пиролиза: они должны обладать определенными огнеупорными, термостабильными, шлакоустойчивыми, радиационно-стойкими, теплоизолирующими характеристиками. Для трехслойной футеровки реактора пиролиза были разработаны три материала. Каждый из слоев имеет те или иные требуемые свойства. Как показано в работе, материал 1-го слоя термостабильный, шлакоустойчивый огнеупор, 2-го слоя — радиационно-стойкий материал, 3-го слоя — высокопористый теплоизоляционный.

Для переработки низкорadioактивных отходов в работе был предложен СВС фторфлогопитов с одновременной консервацией радионуклидов. В работе [6] показано, что при получении фторфлогопитов вследствие изоморфизма (вне слоя), гомо- и гетероаллотропной замены иона K⁺ на ионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na⁺, Cs⁺, Sr²⁺, Ba²⁺), возможно внедрение радионуклидов в структуру фторфлогопита. В работе [7] показано, что при синтезе СВС-фторфлогопитов можно получать как пористые, так и литые материалы с высокой механической прочностью, устойчивые к длительному воздействию природной среды. Как показали эксперименты на модельных смесях, в предлагаемой работе удалось объединить в одну стадию синтез материала, основной фазой которого является литой фторфлогопит, его компактирование и связывание в нем веществ, имитирующих слабо-radioактивные отходы.

Для характеристики современных фильтров для тонкой очистки воздуха и технологических газов от дисперсных микропримесей и радиоактивных аэрозолей кроме измерения величины пор и их распределения применяют тестирование по модельным аэрозольным частицам. Обычно при выборе мембран необходимо знать эффективность пористого материала E , сопротивление газовому потоку (перепад давления на мембране) Δp в стандартных условиях. Величину Δp выражают в миллиметрах водяного столба* при скорости течения газа через мембрану $v = 1$ см/с.

При этом качество пористого материала характеризует фильтрационный показатель $\gamma = -\frac{\lg K}{\Delta p}$, который не зависит от толщины материала, а определяется совершенством организации структуры порового пространства. K — коэффициент проскока частиц, т. е. отношение концентрации модельных частиц после фильтра N и до него N_0 . Эффективность пористого материала $E = (1 - N / N_0) \cdot 100$ %. В результате предварительных исследований для керамического СВС-фильтра на основе TiC были получены значения $E = 99,99$ %, $\Delta p = 100$ Па, $\gamma = 0,061$. В таблице приведены сравнительные характеристики керамических мембранных фильтров известных ведущих фирм для фильтрации жидкостей и газов. Видно, что в представленной работе получены фильтры, характеристики которых находятся на уровне показателей лучших керамических мембран.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан макет устройства переработки отходов, в том числе и слаборадиоактивных (ре-

* 1 мм вод. ст. $\approx 9,8$ Па.

Библиографический список

1. **Суриц А. Л.** Термодинамика высокотемпературных процессов : справочник / А. Л. Суриц. — М. : Metallurgia, 1985. — 568 с.
2. **Suris, A. L.** Handbook of thermodynamic high temperature process data / A. L. Suris. — Berlin – New York – London – Paris – Tokyo : Hemisphere Publishing Corporation, 1987. — 600 p.
3. **Суриц, А. Л.** Плазмохимические процессы и аппараты / А. Л. Суриц. — М. : Химия, 1989. — 304 с.
4. **Суриц, А. Л.** Термодинамические и теплофизические свойства продуктов горения и газификации топлив и органических отходов : справочник / А. Л. Суриц. — М. : ЛАТАРД, 2002. — 328 с.
5. **А. с. 761744 СССР.** Компрессорная установка с гидравлическим приводом / В. И. Ратников, В. К. Энман. — № 2106248 ; заявл. 16.05.80, Бюл. № 33. — 1980.

Сравнительные характеристики керамических мембранных фильтров ведущих фирм

Показатели	ИСМАН, Россия	Millipore, США	Sartorius, ФРГ	Seitz, ФРГ	Whatmen, Англия
Размер пор, мкм	0,1	0,22	0,45	0,2	0,19
K , 10^{-6}	1	5	5	1	5
Δp , мм вод. ст.	100	160	100	125	184
γ	0,061	0,033	0,053	0,048	0,029

циклинг отходов) путем их пиролиза с одновременным синтезом СВС-фторфлогопита для связывания и консервации радионуклидов. На модельных смесях показана возможность объединения стадии СВС литого фторфлогопита и связывания в нем слаборадиоактивных отходов.

Методом СВС для футеровки реактора пиролиза отходов получены плотные и высокопористые теплоизоляционные, коррозионно-стойкие материалы: высокопористый карбид кремния β -SiC, плотный коррозионно-стойкий композиционный материал SiAlON + SiC + BN, плотный композиционный радиационно-стойкий материал на основе гексагонального нитрида бора BN + MgO + V.

Изготовлены СВС-фильтры на основе TiC с высокой ионообменной способностью, удерживанием положительно заряженных ионов и эффективностью по модельным аэрозолям $E = 99,99$ %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН по программе фундаментальных научных исследований Президиума РАН № 26 «Горение и взрыв».

6. **Тресвятский, С. Г.** Исследования в области получения микрокристаллических материалов слюдоподобной структуры / С. Г. Тресвятский, М. А. Пархоменко, А. Д. Кондратенко // Неорганические материалы. — 1965. — Т. 1, № 4. — С. 449–459.
7. **Лорян, В. Э.** Влияние содержания энергетической добавки в исходной смеси на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композиционных материалов на основе фторфлогопитов с использованием минерального сырья и отходов алюминиевого производства / В. Э. Лорян, А. Р. Качин, И. П. Боровинская // Сб. науч. тр. ФТИ НАН Беларуси. — 2013. — Т. 1. — С. 144–149. ■

Получено 29.04.14

© В. И. Уваров, В. Э. Лорян, И. П. Боровинская, М. А. Пономарёв, А. Р. Качин, 2014 г.