

В.А.ЛЕБЕДЕВ, канд. техн. наук, профессор, lvaram@rambltr.ru

В.М.ПISKУНОВ, аспирант, vlamarz@mail.ru

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

V.A.LEBEDEV, *PhD. in eng. sc., professor, lvaram@rambltr.ru*

V.M.PISCOUNOV, *postgraduate student, vlamarz@mail.ru*

National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

АНАЛИЗ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И РАЗРАБОТКА МАТРИЧНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ В КОМПАУНД НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

В предлагаемой работе выполнен анализ кубовых остатков жидких радиоактивных отходов и представлены типовые матричные схемы смесей кубовых остатков жидких радиоактивных отходов для их эффективной иммобилизации. Приведены значения, характеризующие степень наполнения омоноличенных (цементируемых) радиоактивных отходов, полученных в результате экспериментов, и достигнутые в мировой практике (желаемые).

Ключевые слова: портландцемент, кубовые остатки, жидкие радиоактивные отходы, машинные радиоактивные масла, иммобилизация, отверждение.

ANALYSIS OF THE VAT RESIDUE OF RADIOACTIVE WASTE AND THE DEVELOPMENT OF MATRIX MIXTURES FOR IMMOBILIZATION OF THE COMPOUND ON THE BASIS OF MINERAL BINDERS NANOMODIFIED

In this paper we analyzed the vat residue of liquid radioactive waste and matrix schemes are typical of mixtures of still bottom liquid radioactive waste for effective immobilization. Shows the values that characterize the degree of filling omonolichennyh (cemented) radioactive waste, resulting from the experiments and achievements in the world (desirable).

Key words: portland cement, still bottoms, liquid radioactinium waste engine oil radioactive, immobilization, solidification.

Применение цемента в качестве матричного материала для включения в него радиоактивных отходов (РАО) насчитывает не один десяток лет и до сих пор его использование актуально в связи с возможностью получения механически прочных и негорючих отвержденных продуктов. В основе процесса цементирования с химической точки зрения лежит процесс гидратации вяжущих, составляющих цемент (в основном силикатов и алюминатов кальция). Наряду с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО)

в цементную матрицу включались и твердые радиоактивные отходы (ТРО), представленные измельченной металлической обрезью, осколками стекла, строительным мусором и т.п. С целью сокращения общих объемов РАО, размещаемых в хранилищах, на объектах использования атомной энергии проводится упаривание ЖРО и сжигание ТРО.

Первичными отходами атомной промышленности являются ЖРО, образующиеся на АЭС с реакторами типа ВВЭР и РБМК, а также спецпрачечных, в том числе:

- пульпы ионообменных материалов, представляющие собой смесь различных ионообменных смол и других фильтрующих материалов, осадки в емкостях-хранилищах ЖРО и пульпа (ил) бассейнов;

- смеси масел, экстрагентов с органическими жидкостями, солевыми концентратами и поверхностно-активными веществами;

- концентрированные щелочные растворы от переработки натриевого теплоносителя и щелочные растворы, полученные при отмывке от остатков натрия оборудования 1-го контура;

- тритий и тритийсодержащие соединения;

Вторичные отходы переработки РАО:

- кубовые остатки (КО) и отработавшие ионообменные смолы (ОИС);

- спецхимводоочистки (СХВО), машинные масла (ММ);

- зольный остаток (ЗО) от установки сжигания РАО;

- шлаки от переплавки радиоактивного металла.

Все перечисленные РАО применительно к реализации способа цементирования являются проблемными: одни считаются нецементируемыми (КО и ММ), другие – трудноцементируемыми (ОИС, ЗО). Технология цементирования ЖРО предусматривает включение в цементы различных по химическому составу солевых растворов, которые неблагоприятно сказываются на механических свойствах компаунда. Эти отрицательные свойства могут быть устранены регулированием соотношения раствор:цемент.

При высоких соотношениях количество потребляемого цемента может быть сокращено, что повысит экономичность метода. Однако высокое значение соотношения раствор:цемент снижает механическую прочность компаунда и вызывает нежелательное отделение жидкой фазы при твердении.

Низкие соотношения раствор:цемент увеличивают расход цемента и значительно увеличивают объем отвержденных ЖРО. Кроме того, раствор не будет обладать высокой подвижностью, необходимой при заполнении специальных форм или хранилищ. Уплотнение цементного теста, получаемого при низком соотношении раствор:цемент,

усложняет технологический процесс цементирования, так как требует проведения деактивации вибрационного оборудования.

Минимально допустимая российскими нормативными документами прочность радиоактивного компаунда 5 МПа, что определяет предельную концентрацию солей в ЖРО при их цементировании. Предельная концентрация NaNO_3 (главная составляющая солевого состава ЖРО российских АЭС), обеспечивающая нормативную прочность компаунда 150 г/л, выше которой происходит резкое падение его прочности. Допустимые концентрации соединений, позволяющих использовать технологию цементирования, приведены в табл.1. Как видно из табл.1, метод цементирования не может применяться для иммобилизации ЖРО, содержащих органику и поверхностные активные вещества (ПАВ).

Таблица 1

Допустимые концентрации соединений, обеспечивающие нормативную прочность цементных компаундов

Соединение	Концентрация, г/л
Нитрат кальция	10
Нитрат натрия	150
Хлорид натрия	30
Хромат натрия	25
Мыло	1
Этилендиаминтетрауксусная кислота	0,5
Синтетические ПАВ	1

Однако, из литературных источников* и строительной практики известно, что путем введения в цементные растворы различных добавок можно изменять характеристики образовавшегося цементного камня. Используя различные минеральные, органические и природные вещества в качестве добавок, можно регулировать свойства цементов в желаемом направлении и создавать наномодифицированный материал с желаемыми свойствами.

* Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. М., 1981.

Ребиндер П.А. Физико-химические основы гидратации вяжущих веществ / П.А.Ребиндер, Е.С.Сегалова // 6-й Международный конгресс по химии цемента. М., 1976.

Akhverdov I.N. Fundamentals of Physics concrete. Moscow, 1981.

Rehbinder P.A. Physico-chemical principles of hydration of binders. / P.A.Rehbinder, H.H.Segalova // 6th International Congress on Chemistry of Cement. М., 1976.

Используя в качестве добавок различные вещества, вступающие в физико-химические реакции с компонентами РАО, а также сорбенты, сорбирующие радионуклиды, возможно добиться отверждения трудно цементируемых и нецементируемых отходов.

Экспериментальные исследования, в основном, выполняли на имитаторах РАО, используя в качестве матричного материала портландцемент марки М-400 Белгородского завода. Подбирали и испытывали цементные компаунды с требуемыми механическими параметрами: прочностью на сжатие не менее 50 кг/см^2 в месячном возрасте, а также после трехмесячного хранения их в воде и циклов многократного замораживания-оттаивания.

Негативное влияние на процесс отверждения цементного раствора оказывают соли фосфорной кислоты, ПАВ и соли органических кислот, которые в совокупности составляют более 60 % от общего количества солей. При таком количестве этих агентов цементно-солевая смесь практически не отверждается. Для придания ей способности к отверждению в КО вводили порошковый CaCl_2 , который приводил к образованию нерастворимых кальциевых фосфатов и вызывал коагуляцию ПАВ. В результате в отделившейся воде получался пастообразный сгусток, который при смешивании с цементом отверждался достаточно быстро.

Золу от сжигания РАО имитировал ЗО с плотностью $0,7 \text{ г/см}^3$, полученный от сжигания картона, бумаги и деревянных ящиков. Золоцементная смесь получалась мало подвижной и требовались значительные механические усилия для ее перемешивания.

В качестве имитаторов ОИС использовали ионообменные смолы КУ-2 (катионит) и АВ-17 (анионит). Смолы смешивали в объемном соотношении 1:1. В сухом состоянии смесь имела объемную плотность $0,7 \text{ г/см}^3$. При замачивании смолы водой получалась густая зернистая суспензия плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$, в которую вводили порошковую гашеную известь или смесь извести с CaCl_2 . В процессе перемешивания сначала наблюдалось загустевание смеси, затем некоторое снижение ее вязкости.

Известно, что маслоцементные смеси не отверждаются или отверждаются очень медленно с получением компаундов с неудовлетворительными механическими и физико-химическими показателями. Поэтому в масло предварительно вводили минеральные порошковые сорбенты, а затем воду и цемент, которые перемешивали и заливали в формы.

Замечено, что у образцов, имеющих в месячном возрасте механическую прочность при сжатии менее 5 МПа, не соответствующую требованиям ГОСТ Р 51883-2002 «Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования», при многократных циклах замораживания-оттаивания прочность снижалась, а в отдельных случаях происходило разрушение образцов. Образцы с прочностью 50 кг/см^2 и выше в результате циклов замораживания-оттаивания сохраняли механическую прочность на исходном уровне или даже повышали ее.

Механическая прочность большинства образцов после 90-суточной выдержки в воде возрастала. Этот факт свидетельствует о том, что при дополнительном влагонасыщении гидратация цемента протекает более полно, и процесс отверждения завершается ростом прочности кристаллической структуры.

В значительной степени свойства компаунда зависят от количества содержащихся в нем РАО (степени наполнения), избыток которых приводит к изменению его структуры, а, следовательно, к снижению его физико-химических характеристик.

При определении максимальной степени наполнения приходится учитывать как количество воды, требуемой для гидратации цемента (25-30 % от массы цемента) и придания смеси подвижности, необходимой для ее перемешивания с РАО, так и объем вводимых добавок (сорбенты, пластификаторы и др.)

Повышение степени наполнения компаундов отходами и упрощение процесса цементирования РАО возможно при введении в компаунд двух-трех различных типов РАО. По результатам проведенных экспериментальных исследований установлено, что эффективным способом повышения степени наполнения компаундов отходами являются такие комбинации смесей РАО:

- КО спецпрачечных, содержащие до 30 % органических веществ с ионообменной смолой (КО с ИОС);

- КО спецпрачечных с зольными остатками (КО с ЗО);

- зольные остатки и индустриальные масла (ЗО с ММ).

Как отмечалось выше, матричные смеси с использованием золы получают мало подвижными. Такие смеси сложно перемешивать, разжижение их водой нежелательно, так как при этом снижается механическая прочность компаунда. Поэтому приготовление комбинированных смесей, например, ЗО с КО или ЗО с ММ является целесообразным, поскольку обеспечивается жидко-пластичное состояние смеси без добавки воды и повышение степени наполнения матриц отходами.

Приготовление комбинированных матричных смесей осуществлялось в следующей последовательности: в отмеренный объем КО засыпали порцию CaCl_2 и перемешивали до образования студнеобразного сгустка. Затем вводили ЗО и вновь перемешивали. Далее добавляли цемент, тщательно перемешивали и образовавшейся смесью заполняли формы для формования образцов. Смесь получалась пластичной, способной к течению.

В табл.2 приведены значения, характеризующие степень наполнения омоноличенных (цементируемых) РАО, полученные в результате экспериментов и достигнутые в мировой практике (желаемые).

Таблица 2

Степень наполнения цементных компаундов РАО

Тип РАО	Степень наполнения, % по массе	
	Полученная	Желаемая
Соли КО	22	30-35
ИОС	20-25	30
ЗО	30	30

Степень наполнения отходами можно рассчитать по трем показателям: по массе сухих солей (где это возможно), по общей массе и по объему отходов. Указанные три показателя позволяют более объективно оценить получаемые компаунды. Например, при цементировании кубовых остатков с концентрацией солей 200 г/л степень наполнения по массе сухих солей составляет

7,4 %, по общей массе ЖРО – 41 %, а по объему – 71 %. При цементировании 1 м³ КО (200 г/л) образуется компаунд объемом 1,4 м³. При цементировании КО с содержанием солей 400 г/л степень наполнения по сухим солям достигает 14 %, а по общей массе отходов 44 %.

Степень наполнения компаундов золой составляет 30-3 % по массе или 80-95 % по объему, что является высоким показателем. При цементировании золы объем компаунда возрастет не более чем в 1,25 раза.

Степень наполнения ионообменной смолой (в сухом состоянии) составляет 20-25 %, по общей массе 38-45 %, по объему 53-61 %, что соответствует лучшим показателям.

При введении в матричный состав двух типов отходов степень наполнения повышается. Например, в случае, когда наполнителями являются кубовый остаток и зола (КО+ЗО), степень наполнения повышается до 48-51 %, а при ведении в компаунд кубового остатка и ионообменной смолы (КО+ИОС), этот показатель находится на уровне 43 %.

Аппаратурное оформление процесса цементирования за период его существования развивалось в целом в направлении оптимизации простоты, надежности и безопасности. Наиболее широкое распространение нашла технологическая схема, использующая стандартные металлические бочки объемом 200 л как в качестве формообразующей упаковки, так и в качестве смесителя. При такой технологической схеме можно использовать мешалки простой конструкции, одноразового использования, что позволяет избежать необходимых работ по их дезактивации и очистке от остатков цементного компаунда. Ускоренные испытания по разделному цементированию КО и ИОС были проведены на подобном стенде и подтвердили правильность выбора концентрационных соотношений основных компонентов и различных добавок в матричных составах, разработанных в лабораторных условиях.

Таким образом, доказана эффективность модификации портландцемента путем включения различных добавок для отверждения нецементируемых ЖРО.