

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

В.М.ПИСКУНОВ, 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

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

На основании проведенных экспериментальных исследований разработан метод иммобилизации проблемных жидких радиоактивных отходов и токсичных отходов в компаунд из магниезиальных вяжущих со степенью включения сухих радиоактивных солей 37 % (технология цементирования на основании цемента позволяет вводить не более 7 % солей из кубовых остатков жидких радиоактивных отходов), при этом качество компаунда соответствует требованиям нормативно-технической документации.

Ключевые слова: иммобилизация, отверждение, матричные материалы, минеральные селективные сорбенты, наноструктура, наполнитель, компаунд.

IMPROVING THE EFFICIENCY OF IMMOBILIZATION OF RADIOACTIVE WASTE

On the basis of experimental research developed a method for immobilization of problematic radioactive waste in the compound of magnesium binding to the degree of inclusion of dried radioactive salts, 37 % (based on the technology of cement concrete can not enter more than 7 % of the salts of the still bottoms), and the quality of the compound corresponds to the specifications and technical documentation requirements.

Key words: immobilization, solidification, matrix materials, mineral selective sorbents, nanostructure, filler, compound.

В основополагающих документах РФ указано, что исследование влияния различных отходов на экологическую обстановку в стране и нахождение путей ограничения этого влияния являются неотложными и приоритетными задачами.

Проблема охраны окружающей среды и населения от воздействия токсичных отходов (ТО), накопленных в лито- и гидросфере в результате деятельности отечественных промышленных объектов, а также защита от ионизирующих излучений радиоактивных отходов (РАО) атомной отрасли экономики сложна и многопланова. Она включает не только чисто научные аспекты, но и экономические, социальные, политические, пра-

вовые, эстетические стороны жизнедеятельности человека и общества. РАО образуются практически во всех отраслях народного хозяйства, в том числе на предприятиях минерально-сырьевого комплекса, однако большая часть РАО образуется на предприятиях атомной отрасли.

Сегодняшняя ситуация с РАО в России достаточно напряженная. На ее территории накопилось почти половина всех РАО мира (см.таблицу). Накопленные объемы РАО размещены на 69 предприятиях в 33 регионах России в 1170 хранилищах различного типа. В европейской части России отходы накоплены в 21 субъекте на 42 предприятиях, на Урале – в трех субъектах на 10 пред-

Таблица 1

Объемы накопленных в России жидких (ЖРО) и твердых (ТРО) радиоактивных отходов

Вид и тип РАО		Росатом	Другие отрасли	Всего
ЖРО, м ³	BAO	$3,66 \cdot 10^4$	–	$3,66 \cdot 10^4$
	CAO	$2,04 \cdot 10^6$	$3,37 \cdot 10^3$	$2,04 \cdot 10^6$
	HAO	$4,13 \cdot 10^8$	$8,32 \cdot 10^3$	$4,13 \cdot 10^8$
ТРО, т	BAO	$5,24 \cdot 10^4$	$5,93 \cdot 10^3$	$5,83 \cdot 10^4$
	CAO	$6,12 \cdot 10^5$	$6,57 \cdot 10^4$	$6,77 \cdot 10^5$
	HAO	$7,25 \cdot 10^7$	$2,36 \cdot 10^5$	$7,8 \cdot 10^7$

приятиях, в Сибири – в пяти субъектах на 10 предприятиях. Сравнительно небольшие объемы отходов находятся на семи предприятиях Дальневосточного региона*.

По данным системы государственного учета и контроля радиоактивных веществ (РВ) и РАО, на предприятиях различных министерств и ведомств их активность превысила $5,96 \cdot 10^{19}$ Бк. Около 99 % РАО сосредоточено на предприятиях Росатома, в том числе все высокоактивные (BAO) и подавляющая часть среднеактивных (CAO) отходов.

Накопленные и производимые в настоящее время РАО – неизбежный результат работы оружейного ядерного комплекса, эксплуатации АЭС, атомных подводных лодок (АПЛ), кораблей и судов с ядерными энергетическими установками (ЯЭУ), использования РВ и источников ионизирующего излучения (ИИИ) в науке, медицине и различных отраслях промышленности**. Наряду с РАО скопился огромный объем токсичных, опасных и смешанных отходов. В результате деятельности предприятий минерально-сырьевого комплекса на территории РФ образуются промышленные отходы, в которых содержатся тяжелые металлы, их оксиды и соли, чрезвычайно токсичные вещества.

Хранящиеся в основной массе в открытом виде и ежегодно прирастающие в значительных объемах, РАО и ТО являются

главными причинами серьезного нарушения экологического равновесия в биосфере, как в региональном, так и в республиканском масштабах. В связи с этим важные первоочередные задачи в области обращения и утилизации промышленных отходов различной степени опасности требуют безотлагательного и своевременного решения.

Обеспечение инертности, максимальное ограничение перемещения радионуклидов и токсичных веществ из мест их локализации осуществляется путем создания различного рода инженерных барьеров и резервуаров, строительства могильников и спецхранилищ, удерживающих и ограничивающих их влияние на окружающую среду. В настоящее время при обращении с РАО и ТО в качестве материала стабилизирующей и иммобилизирующей (связывающей) матрицы наиболее широко применяются цементы и битумы. Степень надежности таких барьеров оценивается по возможной скорости выщелачивания радионуклидов и тяжелых металлов при взаимодействии с природными водами, характерными для участков захоронения.

Недостатком этих материалов являются невысокая механическая прочность, высокая скорость выщелачивания радионуклидов из компаундов и др.

Для иммобилизации РАО применяются также и стекольные матрицы (боросиликатные и алюмофосфатные стекла). Скорость выщелачивания радионуклидов из остеклованных форм на два порядка ниже, чем из цементных или битумных, также они позволяют загружать больше отходов. Радиационное воздействие разрушает структуру стекол, превращая монолит в порошок, а малая теплопроводность требует принудительного охлаждения. Таким образом, невы-

* Тихонов М.Н. Радиационная география России // Экологическая экспертиза. М., 2007. № 3. С. 62-71.

Tikhonov M.N. Radiation geography of Russia // Ecological assessment. Moscow, 2007. № 3. P. 62-71.

** Емельяненко А. Одним наследством связаны // Российская газета. 2007, 19 июля. С. 16-17.

Yemelyanenko A. Linked inheritance // Rossiyskaya Gazeta. 2007, July 19. P. 16-17.

сокая стабильность физико-механических свойств стекольных матриц в течение длительного времени не отвечает требованиям их долгосрочного безопасного хранения.

Поисковые исследования по разработке еще более устойчивых материалов матрицы для иммобилизации опасных отходов продолжаются, и результаты таких изысканий являются актуальными при решении экологических проблем.

В период с 2009 по 2011 г. в ГОУ ВПО «Северо-Западный государственный заочный технический университет» проводились поисковые научно-исследовательские работы по направлению «Атомная энергетика, ядерный топливный цикл, безопасное обращение с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом» (ГК № П1582 от 10.10.2009 г.), тема проекта «Разработка процессов иммобилизации радиоактивных отходов с использованием наноструктурных материалов на основе минерального сырья». Данная работа являлась продолжением исследований, начатых в 2003 г. по созданию минеральных матриц из магнезиальных вяжущих для омоноличивания РАО.

Исходя из результатов, полученных в результате выполнения вышеуказанного контракта, становятся возможными новые направления утилизации РАО и ТО: это иммобилизация и инкапсуляция радиоактивных, токсичных и опасных отходов горнодобывающих и перерабатывающих предприятий с разработкой материалов со специальными и улучшенными свойствами с применением магнезиальных вяжущих и селективных сорбентов специального назначения. Вопросы создания таких материалов представляют несомненный практический и экологический интерес, поскольку проблемы кондиционирования, транспортировки, хранения и захоронения РАО и ТО остаются нерешенными из-за неудовлетворения возрастающих потребностей в относительно дешевых, механически прочных с гидроизолирующими свойствами материалах.

Переработка ЖРО заключается в концентрировании радионуклидов с последующим отверждением концентратов и их кондиционированием. Кондиционирование является суммой операций, конечной целью

которых является перевод РАО в форму, обеспечивающую их безопасное транспортирование, хранение и (или) захоронение. Для отверждения низко- и среднеактивных ЖРО наибольшее распространение получили такие методы переработки, как цементирование, битумирование, упаривание до солевого плава. Почти все они направлены на переработку солевых ЖРО типового состава, образующихся на предприятиях в значительных количествах. Это ЖРО, образующиеся на АЭС с реакторами типа ВВЭР и РБМК, а также спецпрачечных.

Тритий и тритийсодержащие соединения представляют собой чрезвычайно сложный вид РАО, который практически бессмысленно отверждать без сорбционных добавок, так как матрицы, полученные как на основе магнезиальных вяжущих, так и портландцементов, не являются барьером для трития, цезия-134, цезия-137 и некоторых других радионуклидов. Способность цементов удерживать радионуклиды, кроме трития, полностью определяется сорбционными характеристиками введенных природных или синтезированных сорбентов.

Гашеная известь, в составе которой присутствует тритированная вода, может быть включена в битумный компаунд или механически введена в петролатум, но степень включения трития в эти вяжущие окажется незначительной.

Кондиционирование тритийсодержащих ЖРО сводится к очистке тритированной воды от солей, затем концентрированию воды до активности 109-1010 Бк/л (по тритию). В дальнейшем эти отходы либо хранятся в емкостях из нержавеющей стали в течение около 100 лет для снижения первоначальной активности до безопасной, либо подвергаются электролизу, а образовавшийся водород связывают с титаном с образованием его гидрида по разработанной технологической схеме.

В 2010 г. было исследовано отверждение имитаторов высокоактивных КО АЭС, содержащих, главным образом, нитрат натрия, с помощью магнезиального, вяжущего представляющего собой гидратированный оксохлорид магния с общей формулой $(\text{MgO})_{(2-4)}(\text{MgCl}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_{(10-18)}$. С использова-

нием КО, содержащих 600 г/л нитрата натрия, были получены отвержденные компаунды, содержащие от 0 до 29 % солей, имеющих прочность при двухстороннем сжатии от 20 до 40 МПа.

Показано, что при выщелачивании ^{137}Cs из отвержденных образцов магнезиальных компаундов любого состава за первые 10 дней выщелачивания теряется более 90 % активности. С помощью селективных сорбентов на цезий удастся снизить скорость выщелачивания цезия-137 до $1,5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-4}$ г/см²·сут.

По результатам исследований сделан вывод о том, что отвержденный компаунд на основе магнезиального вяжущего, содержащий сорбент на цезий и около 20 % солей (кроме боратов), удовлетворяет требованиям по безопасному хранению ТРО в бетонных блоках-контейнерах. Композиционный материал на основе магнезиального вяжущего может быть использован в качестве более эффективной замены портландцемента.

На заключительном этапе работы были проведены экспериментальные исследования по омоноличиванию КО спецпрачечных, содержащих до 30 % органических веществ (наиболее сложного для переработки вида ЖРО), с помощью композиционного материала на основе магнезиального вяжущего с достижением такой степени включения солей в состав компаунда, которая могла быть сопоставима с этим показателем для процесса битумирования. Была достигнута степень включения солей в состав магнезиальных компаундов для КО 35 ± 5 %.

Следует отметить, что технология им-

мобилизации РАО посредством нанострук-

турных материалов на основе магнезиального вяжущего не требует высоких энергетических затрат, осуществляется при любых положительных температурах на оборудовании, применяемом при обычном цементировании.

В результате проведенных экспериментальных исследований при магнезиальном отверждении КО, содержащих до 30 % органических соединений была достигнута степень наполнения компаунда сухими радиоактивными солями, равная 37 %, т.е. эффективность процесса отверждения с использованием наномодифицированной ММСК по этому показателю практически достигла нижнего предела для процесса битумирования (40-60 %).

По разработанной технологии также проводилось отверждение шламов. При общем содержании примесей около 150 г/л в сухом остатке содержалось около 40 % органических веществ, которые выгорели при 600 °С. Образцы, омоноличенные по разработанной технологии, затвердели через сутки. После сушки в течение двух недель они были помещены в дистиллированную воду, в которой простояли пять недель и незначительно уменьшили свою начальную массу.

На разработанный в результате выполнения исследований материал и технологию его применения для отверждения ЖРО сложного химического состава подана заявка на получение патента на изобретение.

Разработанный материал на основе магнезиального вяжущего может быть включен в реестр матричных составов для омоноличивания жидких и твердых РАО низкого и среднего уровня активности.