

УДК 621.039.73
© 2008

ИММОБИЛИЗАЦИЯ СРЕДНЕ- И ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ЦЕМЕНТНУЮ МАТРИЦУ: ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗОВ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ

Б.Г. Ершов, Т.К. Юрик, Г.Л. Быков, А.В. Гордеев

Россия, г. Москва, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

П.В. Козлов, О.М. Слюнчев, С.И. Ровный, Ю.В. Глаголенко

Россия, г. Озерск, ФГУП "ПО "Маяк"

Изложены результаты изучения влияния γ -излучения ^{60}Co на физико-химические свойства матрицы на основе портландцемента с отвержденными жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) с активностью 1 Ки/л. Особое внимание уделено процессам выщелачивания цезия и радиолитическому газовыделению. Показано, что γ -облучение вплоть до поглощенной дозы 2 МГр практически не влияет на скорость выщелачивания цезия. Водород является основным газовым продуктом, образующихся при γ -радиолизе цементных матриц. Введение в цемент раствора нитратов (15 масс. % NaNO_3), имитирующего состав реальных ЖРО, приводит практически к полному подавлению образования водорода. Изучена возможность отверждения щелочного декантата емкостей-хранилищ ВАО в цементные матрицы (активность 0,6 Ки/кг). Испытания показали, что матрицы удовлетворяют нормативным требованиям по выщелачиванию радионуклидов, механической прочности и прочностной устойчивости к длительному пребыванию в воде.

Цементные материалы на основе портландцемента широко используются в качестве матриц для иммобилизации низкого и среднего уровня активности радиоактивных отходов (РАО), а также для создания емкостей и хранилищ для размещения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1]. Значительное содержание воды в цементных материалах (до 40 масс. %) предполагает эффективное протекание радиолитических процессов в воде с выделением водорода. Возможны также другие физико-химические превращения, инициированные действием ионизирующего излучения, которые могут существенно влиять на эксплуатационные свойства материала, в частности, на его механическую прочность и на скорость выщелачивания радионуклидов. Освоенная область применения технологии цементирования охватывает РАО с удельной активностью

до 10^{-4} – 10^{-3} Ки/л, для которых интегральная поглощенная доза незначительна (примерно 0,01–0,1 кГр). Поэтому радиационные эффекты не вносят существенного вклада в свойства материала [2, 3]. Повышение границы практической применимости метода цементирования РАО с более высокой удельной активностью (вплоть до 1 Ки/л) позволит сократить объем отходов, подлежащих хранению. При реализации такой технологии уже необходимо учитывать влияние излучения на свойства цементных материалов и, в первую очередь, образование водорода при разложении воды [4].

В настоящей работе представлены данные исследования радиолитического образования газов и выщелачивания цезия, кальция, натрия и других компонентов в цементных матрицах, изготовленных на основе цемента марки Portland M-500.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цементные пасты готовились при соотношении вода:цемент 0,40. Раствор, имитирующий жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), содержал NaNO_3 в количестве 340 г/л, и цементный материал при этом готовился в соотношении раствор:цемент примерно 0,6. Плотность полученной цементной пасты через месяц выдержки составляла 2,0–2,24 г/см³.

Образцы цементного компаунда изготавливались в форме кубиков (40×40×40 мм) и выдерживались в течение месяца для завершения процесса отверждения. Материал, использованный для проведения исследования образования газов, измельчался до порошка со средним размером частичек до 1 мм. Эта процедура была необходима для того, чтобы обеспечить наиболее полный выход образующихся при радиоллизе газов в свободный объем. Порошок (масса 10 г) помещался в стеклянный сосуд (свободный объем составлял 18,6 мл). Образец вакуумировался, далее наполнялся аргоном и вновь вакуумировался. После этого сосуд запаивался. Процедура наполнения аргоном и двойного вакуумирования использовалась для того, чтобы, по возможности, исключить присутствие в сосуде кислорода воздуха. Опыты подтвердили его практическое отсутствие при выбранной экспериментальной методике подготовки образца.

Облучение образцов проводилось на установке ГУГ-120 с источниками ⁶⁰Со. Мощность дозы в месте расположения образцов определялась с помощью бихроматного дозиметра и составляла 5,7 кГр/ч.

Для имитации активности ¹³⁷Cs в блоке в 1 Ки/л к раствору NaNO_3 добавляли нерадиоактивный изотоп цезия в виде соли $^{133}\text{CsNO}_3$, количество которого было рассчитано по формуле:

$$A = 1,13 \cdot 10^{13} m/M \cdot T_{1/2},$$

где A – активность изотопа ¹³⁷Cs в Ки/л;
 M – массовое число изотопа ¹³³Cs;
 $T_{1/2}$ – период полураспада ¹³⁷Cs в сек;
 m – масса нерадиоактивного изотопа ¹³³Cs, г.

Указанное уравнение позволяет рассчитать весовое количество изотопа ¹³³Cs в г, которое соответствует активности изотопа ¹³⁷Cs 1 Ки/л.

Эксперименты по выщелачиванию проводили на ортоцилиндрических образцах с $D=2,8$ см и $H=2,8$ см. Выщелачивание необлученных и облученных образцов проводили по стандартной методике МАГАТЭ [5] при 20 °С и по ГОСТу 29114–91 при 90 °С. При 20 °С выщелачивание проводили в течение 5 мес, а при 90 °С – 4 мес. Образцы помещали в полиэтиленовые стаканы и заливали 140 мл деионизованной воды. В соответствии с методикой пробы отбирались через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 дней и далее ежемесячно. Каждый раз заливалась новая порция воды. Концентрацию ионов (¹³³Cs⁺, Na⁺, Ca²⁺) измеряли на атомно-адсорбционном спектрофотометре фирмы “Perkin-Elmer”. В каждой серии опытов исследовались два образца.

Для определения механической прочности готовились кубики с гранью 4 см. Прочность определяли по методике ГОСТ 101180–90 (СТ СЭВ 3978–83).

Состав и количество образующегося газа определялся с помощью хроматографа “CHROM 5” на колонке, заполненной материалом Porapak type Q (80/100 mesh). В качестве газа-носителя использовался аргон высокой степени чистоты, детектор – катарометр с током 60 мА, скорость газа-носителя составляла 30 мл/мин. Исползованная методика анализа позволяла определить состав смеси газов, содержащей N₂, NO, NH₃, CO₂, CH₄, H₂, O₂.

Дифференциально-термический анализ цементных материалов проводили на приборе “Derivatograph Q – 1500 D”. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет поглощенных доз в цементной матрице с удельной активностью по ¹³⁷Cs, равной 1 Ки/л

Идея реализованного в настоящей работе подхода основывается на предположении, что в цементный материал иммобилизуются радиоактивные отходы с активностью 1 Ки/л по ¹³⁷Cs, который является основным радионуклидным компонентом ЖРО. Область поглощенных доз, при которых изучалось образование газов, изменение механической прочности и скорости

выщелачивания радионуклидов в облученном цементном компаунде, соответствовала дозам, которые накапливаются в материале при сроках его хранения вплоть до снижения исходной активности примерно в сто раз. Количественная оценка радиационного воздействия при других активностях при таком подходе легко рассчитывается из пропорционального отношения активности и поглощенной дозы. На рис. 1 показано изменение активности ^{137}Cs и соответствующее изменение поглощенной дозы γ -излучения в цементе от времени. Видно, что за период полураспада радионуклида (30,17 лет) поглощенная доза достигает очень высокой величины, примерно 1 МГр, а при практически полном выгорании активности за пять указанных временных отрезков времени – почти 2 МГр.

Таким образом, в цементной матрице с иммобилизованными РАО активностью 1 Ки/л с течением времени накапливаются значительные поглощенные дозы ионизирующего излу-

чения. Радиационное воздействие на материал способно повлиять на его физико-химические характеристики, в частности, вызвать образование газов.

Образование газов

При приготовлении образцов цементной пасты исходное весовое соотношение вода: цемент составляло примерно 0,40. В процессе созревания цемента часть воды теряется в результате испарения и ее выдавливания из массы материала при его твердении. Реальное количество воды после приготовления пасты измерялось методом дериватографии. Дифференциальные кривые нагревания цементного компаунда (рис. 2) имеют три выраженных эндотермических эффекта в интервале температур: 60–160 °С; 400–450 °С; 560–720 °С. Широкий первый пик имеет два максимума: при 80 °С и 91 °С и плечо 110–130 °С. Потеря массы в этом температурном интервале составляет примерно

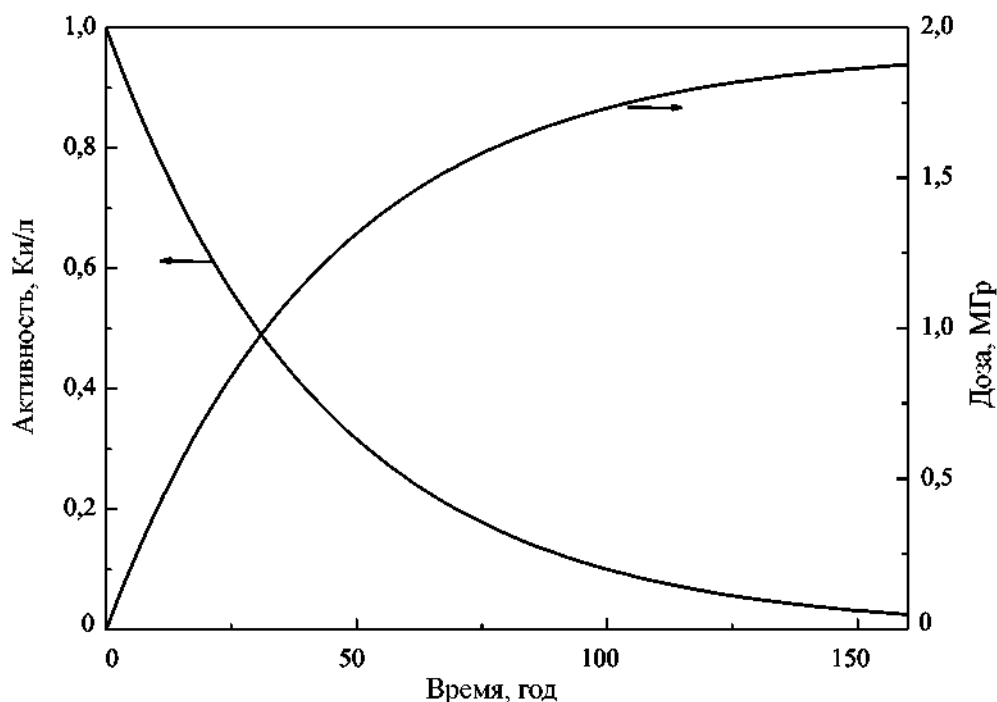


Рис. 1. Изменение активности ^{137}Cs и поглощенной дозы в цементной матрице (удельный вес $2,3 \text{ г/см}^3$) с начальной активностью 1 Ки/л. Энергия γ -кванта ^{137}Cs равна 0,66 Мэв, период полураспада 30,17 лет

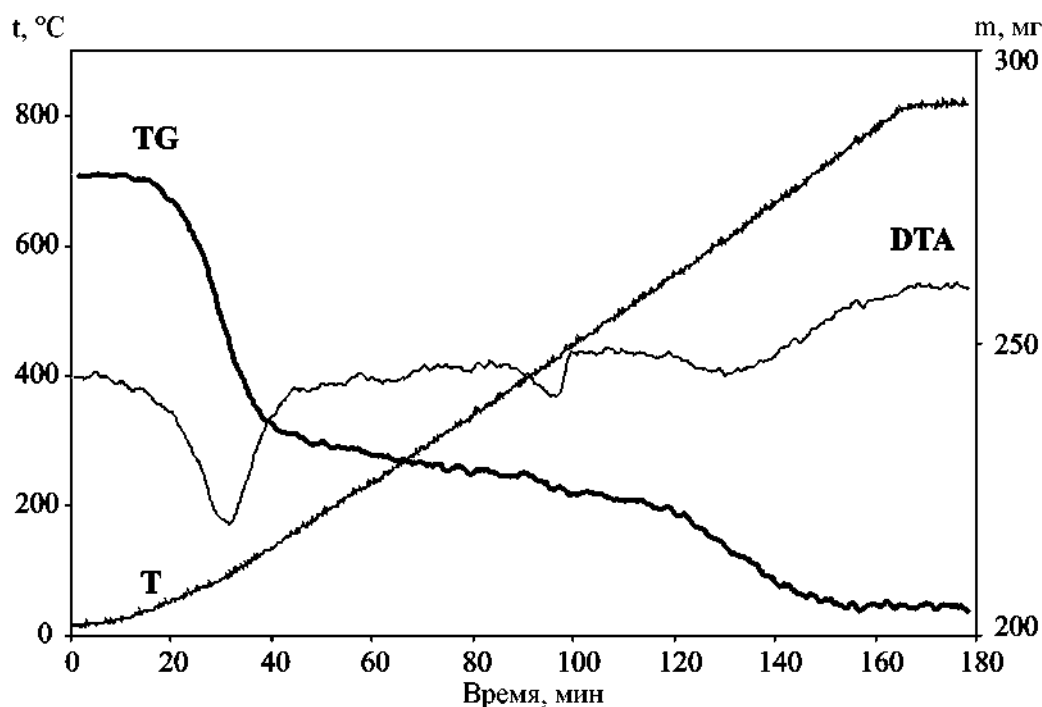
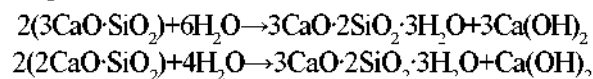
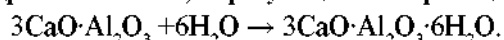


Рис. 2. Дериватограмма образца цементного материала

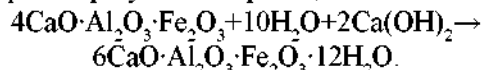
16,4 %. В этой области температур происходит удаление сорбированной и поровой воды, а при повышении температуры до 130–160 °С удаление межслоевой воды из силикатов типа C_2S , которые образуются при гидратации цемента по реакциям:



и начинается дегидратация гексагональных гидроалюминатов, образующихся по реакции:



Слабый эндотермический эффект в области около 200 °С соответствует удалению воды из гелей гидроксидов алюминия и железа [6], которые образуются по реакции:



Небольшое плечо в области 130–140 °С указывает на переход гидроалюмоферритов в кубические [7]. Увеличение растянутости первого эффекта с одновременной небольшой

потерей веса при дальнейшем повышении температуры говорит об упрочнении связи воды в гидросиликатах в результате изменения состава гидросиликата кальция.

Эндотермический эффект в области 400–450 °С соответствует переходу гелеобразных продуктов твердения цемента в кристаллические, а также о дальнейшей дегидратации гидроалюмосиликатов [8]. Растянутый эндотермический эффект при температурах выше 500 °С соответствует разложению гидроксида кальция [6, 9]. В этом же диапазоне температур происходит дальнейшая дегидратация гидроалюминатов или гидроалюмоферритов [6, 10, 11]. Потеря в весе и эндотермический эффект при дальнейшем повышении температуры соответствует разложению карбоната кальция, образующегося при взаимодействии с воздухом.

Кроме того, при температуре 830–840 °С происходит удаление химически связанной воды из кристаллической решетки тоберморита [6] и высокоосновного гидросиликата [9].

Облучение вплоть до большой поглощен-

ной дозы (2 МГр) не влияет заметным образом на дифференциальные кривые нагревания цементного компаунда. Общее содержание воды в исходном и облученном цементном материале равно 270 мг/г, а свободная вода при этом составляет примерно 150 мг/г. Сходные характеристики были получены также и для матрицы с включением нитратов (120–150 NaNO₃ г/кг). При воздействии ионизирующего излучения на цементную пасту именно эта вода является источником образования газов.

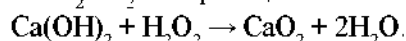
Было установлено, что γ -облучение цементного компаунда, приготовленного на чистой воде, приводит к образованию молекулярного водорода. Появления кислорода практически не наблюдалось вплоть до предельной дозы облучения, которая составляла 2 МГр.

Присутствие в компаунде соли NaNO₃ в количестве 340 г/л для имитации отходов АЭС с РБМК приводило к существенному снижению скорости образования водорода. Здесь вплоть до дозы примерно 0,3 МГр также не наблюдалось появления кислорода. При больших поглощенных дозах он возникает. Однако его выход не является существенным.

На рис. 3 показаны количественные закономерности радиолитического образования водорода в цементном компаунде, приготовленном на чистой воде и растворе нитратов. Видно, что вплоть до дозы примерно 1 МГр в обоих случаях имеет место линейное накопление газа с ростом поглощенной дозы. Выделение водорода в материале, приготовленном на воде, происходит с выходом примерно 0,2 молекулы на 100 эВ. Объем образующегося при этом газа при γ -облучении линейно увеличивается с увеличением поглощенной дозы. На один объем воды, использованной для приготовления цементного компаунда, при дозах 0,1, 0,5 и 1,0 МГр образуется примерно 0,2, 1,0 и 2,0 объема водорода, соответственно.

Важным практическим выводом является то, что внесение нитратов в цементную матрицу приводит к существенному снижению скорости радиолитического образования газа (почти в 30 раз) (рис. 3). С достаточным основанием можно говорить о практически полном подавлении его образования. Это вызвано тем, что ионы нитрата захватывают радикальные продукты радиолитического разложения воды (атомы водорода,

гидратированные электроны), рекомбинация которых приводит к образованию молекулярного водорода. В цементном компаунде, содержащем нитраты, существенно снижается скорость образования водорода. Это связано с тем, что вода в порах содержит высокие концентрации хорошо растворимой соли NaNO₃. Ионы нитрата имеют очень высокие значения констант скоростей реакций с гидратированными электронами и атомами водорода (порядка 10¹⁰ М⁻¹·с⁻¹). Вследствие этого подавляются реакции рекомбинации гидратированных электронов и атомов водорода в “шпорах”, которые являются источником радиолитического образования водорода. Было установлено [12, 13], что процесс радиационного газовыделения удовлетворительно описывается на основе модели радиолитического разложения воды [14] с учетом того, что продукт радиолитического разложения воды – H₂O₂ связывается с присутствующим в цементе Са(ОН)₂ с образованием малорастворимого гидрата перекиси кальция СаО₂·8Н₂О по реакции:



Результаты математического моделирования радиолитических превращений воды в цементе показывают [12, 13], что для цемента не характерны процессы переноса энергии ионизирующего излучения между водой и твердыми компонентами.

Механическая прочность и пористость цементной матрицы

Механическая прочность цементного материала практически не изменяется при облучении вплоть до поглощенной дозы 4,4 МГр (табл. 1).

Таблица 1

Изменение механической прочности образцов цементной матрицы в зависимости от поглощенной дозы

№ образца	Поглощенная доза, МГр	Механическая прочность, кгс/см ²
1	необлученный	142,9
2	0,3	143,0
3	1,3	138,6
4	2,5	143,5
5	4,4	139,5

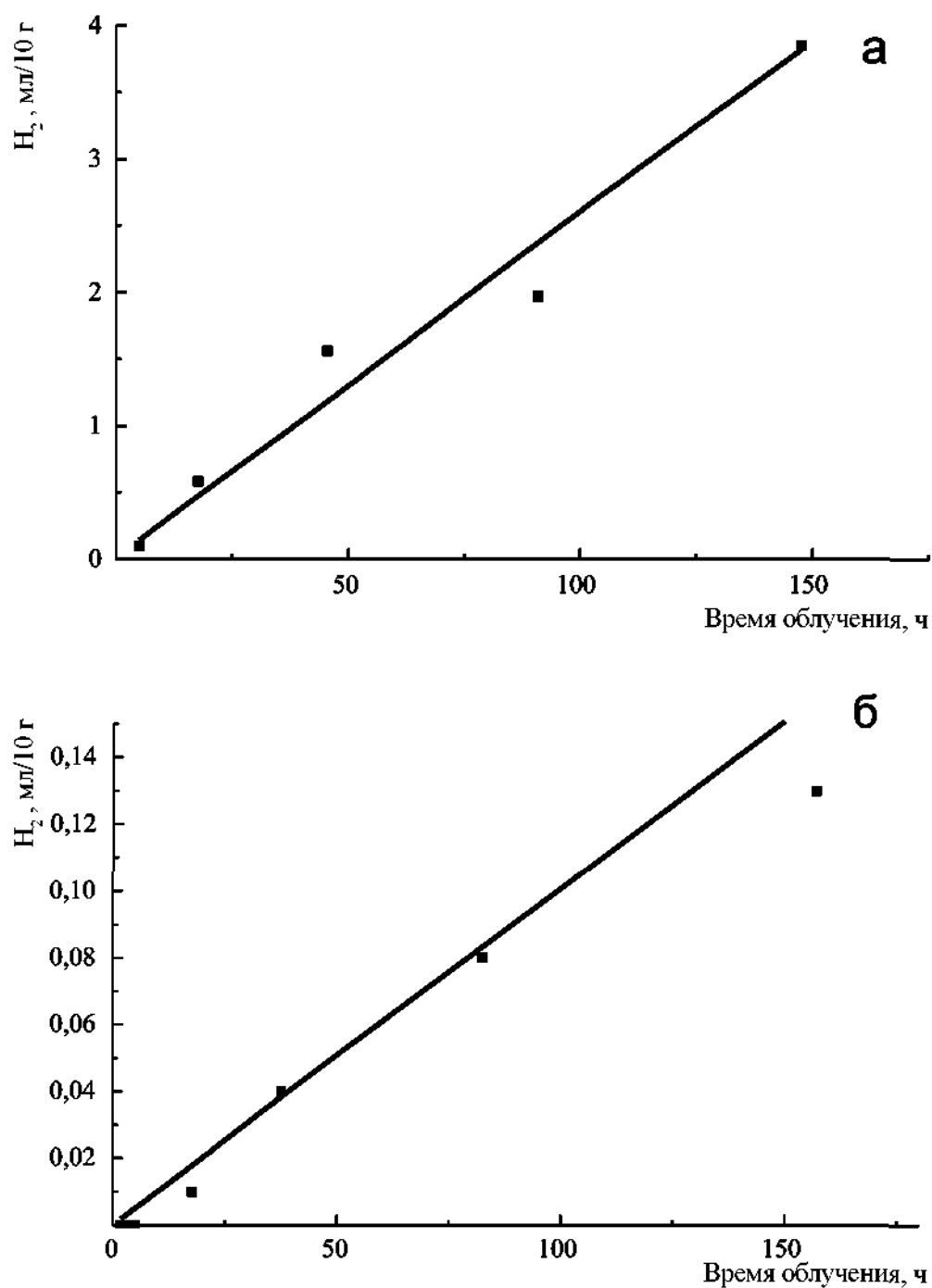


Рис. 3. Зависимость объема выделившегося H₂ от времени γ -облучения цементного компаунда (10 г), приготовленного на воде (27 масс. %) (а) и на водном растворе NaNO₃ (15 масс. % NaNO₃ и 25 масс. % воды) (б). Мощность дозы 5,7 кГр/ч

Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что после облучения пористость материала уменьшается, уменьшается также численное содержание пор в единице объема и максимальный диаметр пор. Так, например, пористость (%), численное содержание пор в единице объема ($1/\text{мм}^3$), число пор в плоскости шлифа составляют для исходного образца 3,63 %, 16,14 и 2651, а для облученного – 1,24, 2,43 и 495, соответственно. Следует отметить, что уменьшение пористости приводит к уменьшению вымываемости радионуклидов из отвержденных радиоактивных отходов. Однако, сомнительно, что уменьшение пористости связано с действием радиации на цементную пасту. На наш взгляд, уменьшение пористости вызвано тем, что при длительном γ -облучении происходит нагрев образцов почти до 60 °С. Методом ДТА показано, что при этой температуре происходит удаление значительного количества поровой воды. Можно также предположить, что в первую очередь поровая вода удаляется из пор большего размера. В результате происходит слипание пор, умень-

шение пористости и размера пор. Кроме того, повышение температуры может приводить к ускорению процессов гидратации, что также может уменьшать пористость.

Влияние облучения на выщелачивание ионов металлов из цементной матрицы

На рис. 4 показана зависимость доли вымытого в раствор цезия при температурах 20 и 90 °С. Скорость выщелачивания со временем выдерживания заметно снижается и уже спустя примерно 40 ч достигает примерно постоянных значений. Доля выщелоченного цезия возрастает почти в 3 раза при повышении температуры от 20 до 90 °С. Скорость выщелачивания спустя 4–5 мес практически достигала насыщения как при проведении экспериментов при 20 °С, так и при 90 °С (рис. 5). Она уменьшается с увеличением поглощенной дозы. Так, при 90 °С для необлученного образца скорость уменьшается от $3,9 \cdot 10^{-3}$ до $8,7 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут при времени выдерживания 1 и 150 сут, соответственно. В облученных образцах скорость в первые сутки

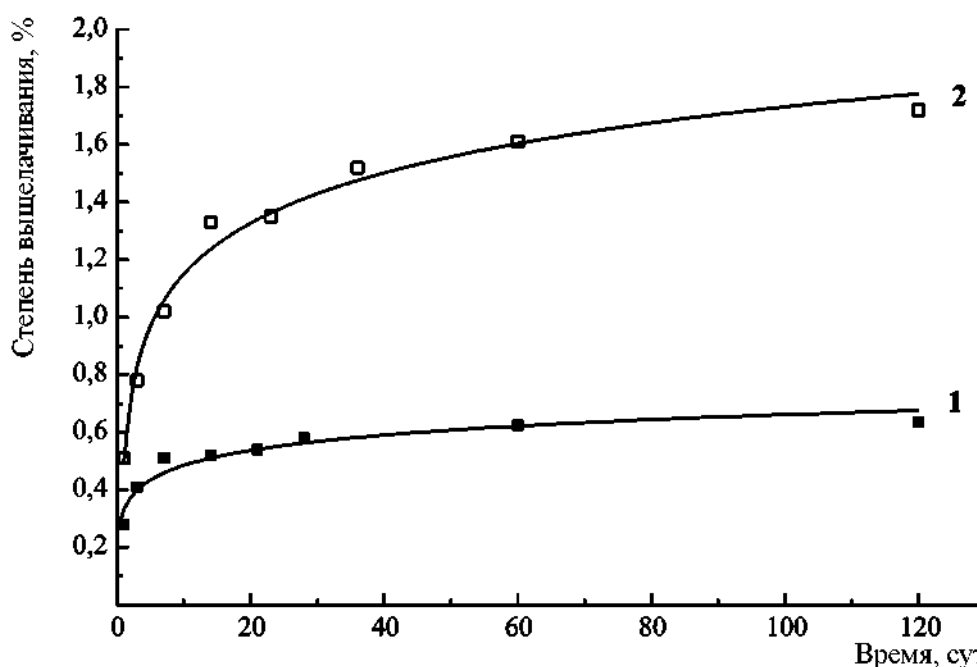


Рис. 4. Доля выщелачивания ^{133}Cs в деионизованную воду из необлученного образца в зависимости от времени выщелачивания при 20 °С (1) и при 90 °С (2)

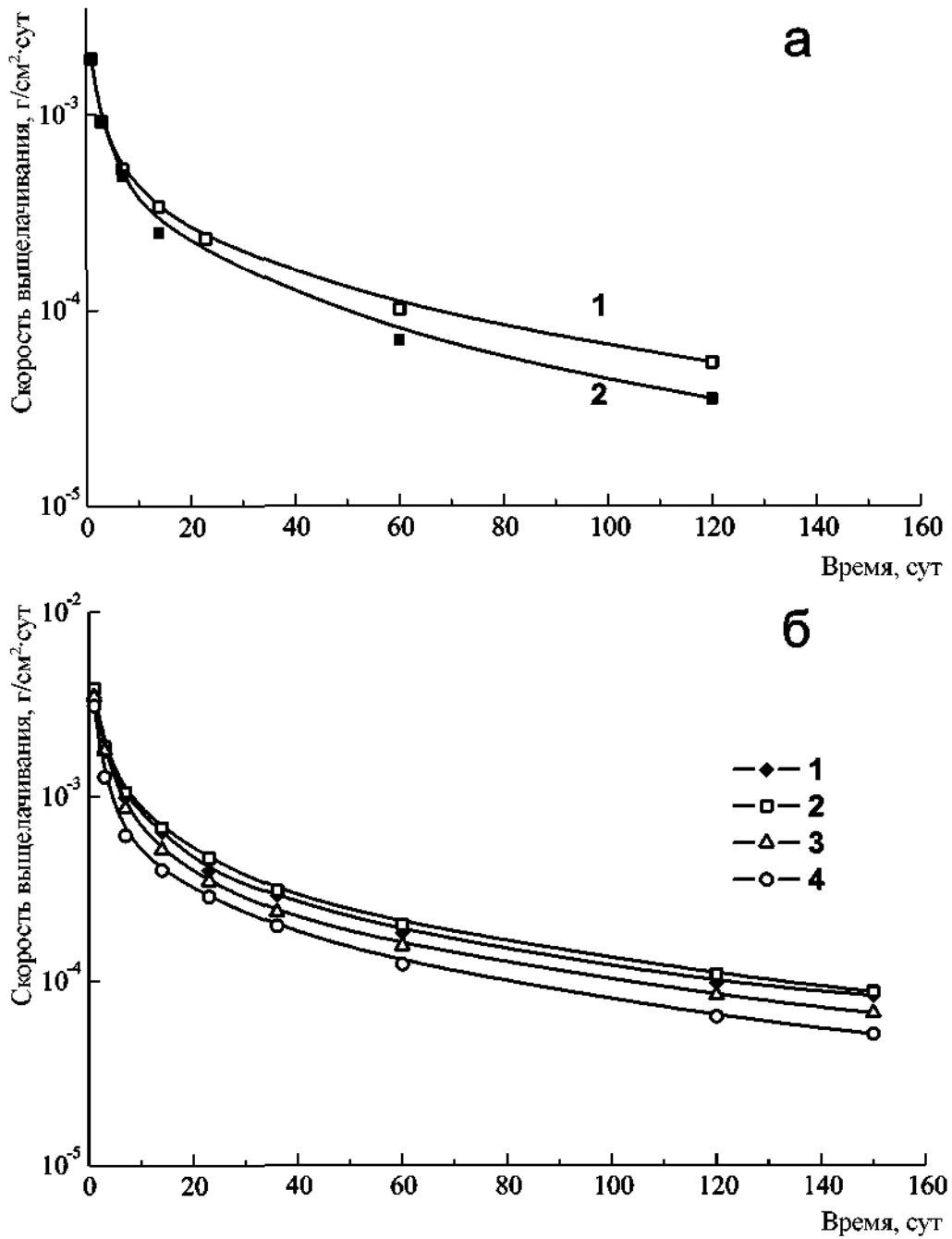


Рис. 5. Зависимость скорости выщелачивания ¹³³Cs при 20 °C (а) (1 – необлученный образец, 2 – облучен, доза 2200 кГр) и при 90 °C (б) (1 – необлученный образец, 2 – облучен, доза 55 кГр, 3 – облучен, доза 195 кГр, 4 – облучен, доза 2840 кГр.) от времени

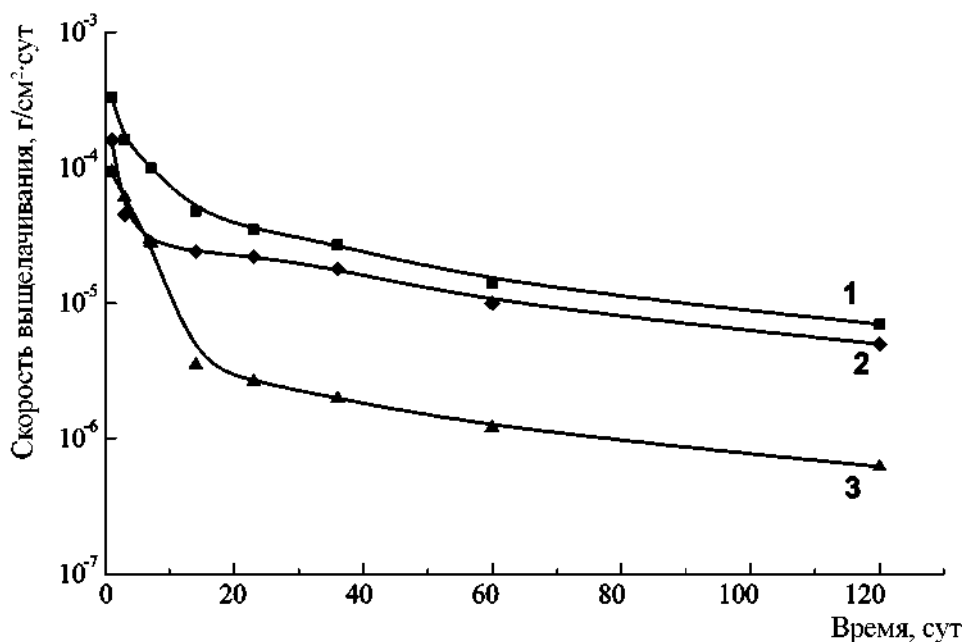


Рис. 6. Зависимость скорости выщелачивания кальция при 90 °С:
 1 – необлученный образец, 2 – облучен, доза 55 кГр, 3 – облучен, доза 195 кГр от времени

составила примерно $3,5 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут и достигла значений $6,6 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут и $5,1 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут в образцах, облученных дозой 195 и 2840 кГр, соответственно. Существенно больший эффект облучения наблюдается при выщелачивании кальция (рис. 6). Для необлученного образца скорость падает в течение 120 сут от $3,3 \cdot 10^{-4}$ до $7,0 \cdot 10^{-6}$ г/см²·сут, а для облученного дозой 195 кГр она уменьшается от примерно $9,2 \cdot 10^{-5}$ до $6,2 \cdot 10^{-7}$ г/см²·сут. Тенденция уменьшения скорости выщелачивания цезия и кальция при повышении поглощенной дозы связана, скорее всего, как мы указывали, с уменьшением пористости образцов и размеров пор при длительном облучении. Более выраженный эффект для кальция, вызван, возможно, образованием при облучении малорастворимого гидрата перекиси кальция $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, на что мы ранее указывали. Выведение в раствор цезия, а также и кальция, через 5 месяцев были почти на порядок меньше, чем натрия (сравните рис. 4 и 7). При этом сколь либо выраженного влияния облучения на скорость выщелачивания натрия не обнаруживается. Скорости выщелачивания

натрия и ионов нитрата были очень близкими по значению, что указывает на то, что из цементного компаунда вымывалась соль NaNO_3 .

Следует отметить, что полученные нами результаты по выщелачиванию цезия, кальция и натрия, а также ионов нитрата из цемента при 20 °С находятся в хорошем согласии с данными работы [15], в которой были использованы цемент той же марки и аналогичная процедура выщелачивания.

Таким образом, из проведенных экспериментов следует, что ионизирующее излучение не оказывает заметного влияния на выщелачивание ионов металлов из цементного компаунда. Скорее скорость выщелачивания при больших поглощенных дозах даже несколько уменьшается.

Иммобилизация в цементную матрицу высокоактивных отходов

В рамках работ по оптимизации обращения с радиоактивными отходами была проведена лабораторная проверка возможности отверждения

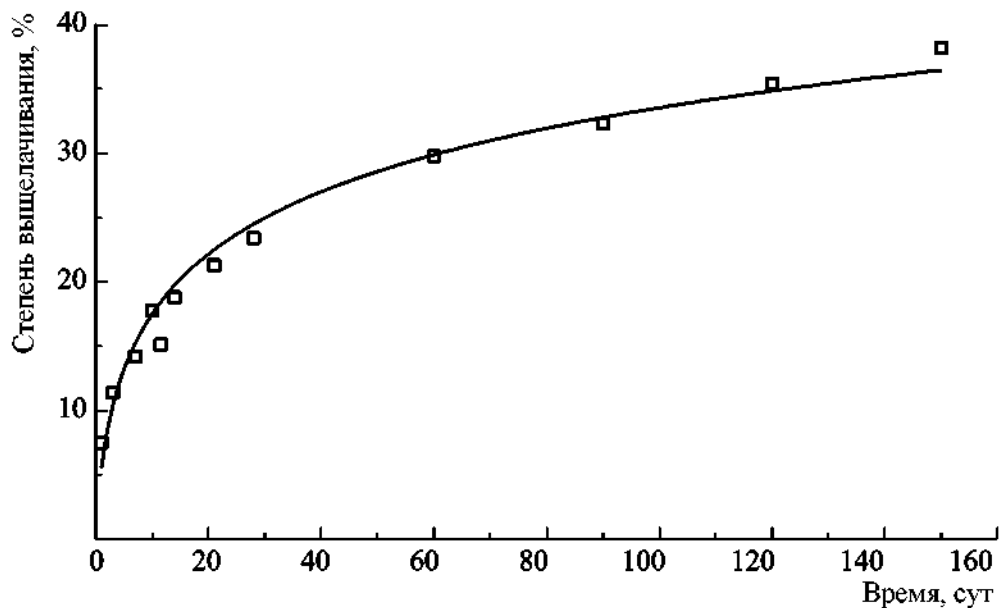


Рис. 7. Доля выщелоченного натрия в зависимости от времени при 20 °C

Таблица 2

Состав щелочного декантата емкостей-хранилищ ВАО

Концентрация компонентов, г/л								
NaOH	Na ⁺	Al ³⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	CrO ₄ ⁻	Сухой остаток
210	170	8	100	40	13	6	7	450
Объемная активность радионуклидов, Бк/л								
¹³⁷ Cs			¹³⁴ Cs		⁹⁰ Sr		Σα	
5,8·10 ¹⁰			3,4·10 ⁷		8,4·10 ⁷		2,0·10 ⁴	

щелочного декантата емкостей-хранилищ ВАО в цементные матрицы (на основе портландцемента марки 400). Содержание основных химических и радиохимических компонентов в отверждаемом декантате представлено в табл. 2.

Для улучшения фиксации отвержденных ЖРО в состав сухой смеси вводился бентонит (примерно 10 вес. %). Удельная активность изучаемых нами компаундов составила ~ 2,1·10¹⁰ Бк/кг (0,6 Ки/кг). Бентонит обладает ярко выраженными сорбционными свойствами по отношению к цезию. Известно [16], что вымываемость цезия из цементного блока при степени

наполнения его солями до 10 % уменьшалась в 80 раз после добавления 20 % бентонита.

Определение стойкости матриц к выщелачиванию иммобилизованных радионуклидов проводили согласно американскому тесту ANS 16.1. Изготовленные образцы выдерживали в формах 28 сут в воздушно-влажных условиях, после чего проводили их извлечение, измерение физических параметров и подготовку к испытаниям. Полученные образцы имели небольшой размер (~ 2 см³), что было обусловлено высокой активностью отверждаемого раствора, и, следовательно, необходимостью

минимизировать воздействие гамма-излучения на персонал.

В качестве среды выщелачивания в испытаниях использовали дистиллированную воду. Испытания проводились при температуре 20 °С. В среде выщелачивания, кроме активности цезия, контролировали содержание катионов (Na^+) и анионов (NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} и Cl^-). По результатам анализов рассчитывали скорость и степень выщелачивания компонентов. Взвешиванием образцов до и после испытаний определяли общую потерю массы за 90 сут.

Исследования показали, что цементная матрица позволяет весьма надежно локализовать ^{137}Cs . График зависимости степени выщелачивания ^{137}Cs от времени выдерживания представлен на рис. 8. Видно, что максимальное выщелачивание цезия для образцов из портландцемента составило примерно 1,8 %. В табл. 3 приведены данные по изменению скорости выщелачивания от времени проведения процесса. Скорость выщелачивания ^{137}Cs в ходе опыта изменялась от $1,7 \cdot 10^{-3}$ в первые часы проведения эксперимента до $5,1 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут спустя 90 сут.

Согласно полученным результатам, степень выщелачивания контролируемых компонентов увеличивалась в ряду: $^{137}\text{Cs} < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{NO}_2^- < \text{Na}^+$, достигая для Na^+ 60 %.

Обобщенные результаты по выщелачиванию цезия и химических компонентов из цементных матриц представлены в табл. 3. Установлено, что большая часть (50–70 %) химических компонентов отходов после выщелачивания осталась локализованной в матрице.

Следует отметить сходимость полученных результатов по выщелачиванию цезия из цементной матрицы, содержащей щелочной декантат емкости-хранилища ВАО, с данными, полученными в ходе аналогичных работ по локализации в цементные матрицы САО с содержанием ~ 300 г/л, образующихся в ходе переработки вод спецканализации промплощадки. Химический состав их несколько отличался от состава декантата, однако общим было преобладание среди макрокомпонентов нитрата натрия. Из состава на основе портландцемента и бентонита для этого вида отходов вымылось порядка 1,5 % цезия, что сопоставимо с 1,8 % для ВАО.

Из табл. 4 видно, что в результате

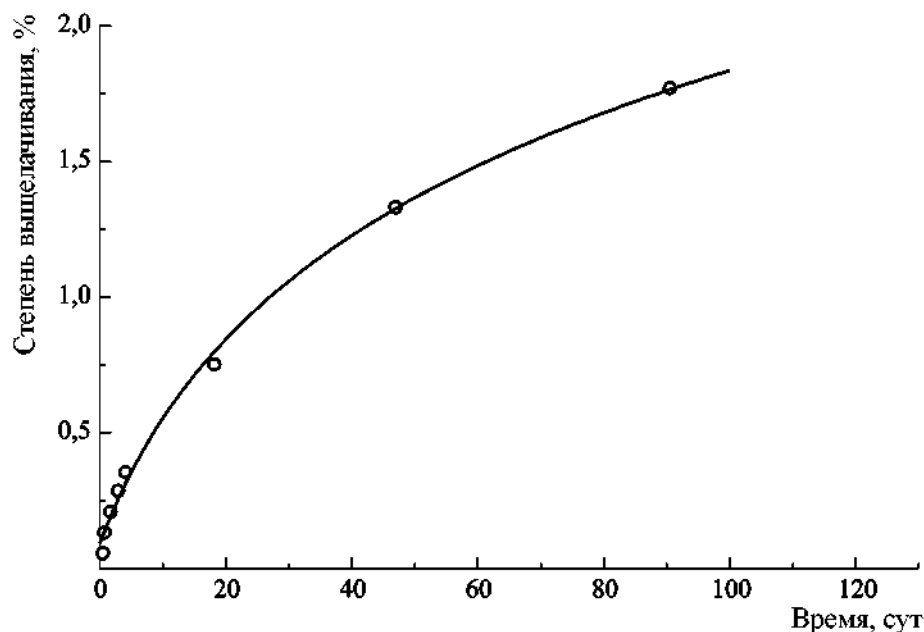


Рис. 8. Доля выщелоченного ^{137}Cs в зависимости от времени выщелачивания при 20 °С из цементной матрицы с отвержденным щелочным декантатом емкостей-хранилищ ВАО

Таблица 3

Зависимость скорости выщелачивания цезия и натрия из цементных матриц от времени

M ⁺	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)								
	2 ч	7 ч	1 сут	2 сут	3 сут	4 сут	18 сут	46 сут	89 сут
¹³⁷ Cs	1,66·10 ⁻³	7,44·10 ⁻⁴	5,61·10 ⁻⁴	2,28·10 ⁻⁴	3,56·10 ⁻⁴	3,13·10 ⁻⁴	1,41·10 ⁻⁴	1,00·10 ⁻⁴	5,14·10 ⁻⁵
Na	3,92·10 ⁻¹	1,19·10 ⁻¹	4,24·10 ⁻²	1,75·10 ⁻²	2,30·10 ⁻²	2,05·10 ⁻²	5,29·10 ⁻³	3,19·10 ⁻³	1,53·10 ⁻³

Таблица 4

Обобщенные результаты по выщелачиванию цезия и химических компонентов

Степень наполнения солями, %	Степень выщелачивания, %						Потеря массы, %
	¹³⁷ Cs ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
12,8	1,8	56,3	29,6	29,3	35,3	16,7	3,8

90-суточного выщелачивания потеря массы образцами составила всего около 4 % от исходной.

Исследования прочностных характеристик цементной матрицы на модельном неактивном растворе показали, что ее прочность (до и после выщелачивания) составила более 100 кг/см², что полностью удовлетворяет нормативным требованиям.

Таким образом, полученные результаты продемонстрировали принципиальную возможность отверждения высокоактивных растворов в цементную матрицу на основе портландцемента. Испытания показали, что матрицы удовлетворяют нормативным требованиям по выщелачиванию депонированных радионуклидов, механической прочности и прочностной устойчивости к длительному пребыванию в воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящей работы позволяют сделать следующие выводы по анализу условий безопасного цементирования РАО с активностью до 0,1–1,0 Ки/л:

1. Действие ионизирующего излучения на цементный компаунд, приготовленный на основе портландцемента и воды, приводит к образованию водорода с выходом примерно

0,2 молекулы H₂/100 эВ. Объем образующегося газа при γ-облучении цементного материала линейно возрастает с увеличением поглощенной дозы.

2. Включение в цементную матрицу водного раствора нитратов с содержанием примерно 15 масс. % NaNO₃, имитирующего жидкие радиоактивные отходы, приводит практически к полному подавлению образования водорода (скорость образования снижается примерно в 30 раз).

3. Имобилизация ЖРО в цементную матрицу с достижением суммарной активности в нем до 0,1–1,0 Ки/л не вызовет опасных последствий в отношении образования водорода.

4. Облучение вплоть до больших поглощенных доз не сказывается заметным образом на выщелачивании ¹³⁷Cs и других ионов металлов из цементной матрицы. Более того, прослеживается тенденция к некоторому снижению скорости выщелачивания цезия и кальция с увеличением поглощенной дозы.

5. Полученные результаты продемонстрировали принципиальную возможность отверждения высокоактивных растворов в цементную матрицу на основе портландцемента. Испытания показали, что матрицы удовлетворяют нормативным требованиям по выщелачиванию радионуклидов, механической прочности и прочностной устойчивости к длительному пребыванию в воде.

Цементный материал является термодинамически устойчивым и матрицы на его основе для иммобилизации РАО, по-видимому, способны сохранять свою стойкость на протяжении длительного времени. В рамках настоящей работы показано, что внутреннее облучение цементных паст с активностью 0,1–1,0 Ки/л не влияет существенно на их механическую и химическую стойкость, структурное состояние и скорость выщелачивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соболев И.А., Коренков И.П., Хомчик Л.М., Проказова Л.М. Охрана окружающей среды при обезвреживании радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 168 с.
2. Stone J.A. Studies of Concrete as a Host for Savannah River Plant Radioactive Waste / In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management. V. 1. Ed. J.McCarthy, Plenum Press. N.Y.-London. – 1979. – P. 444–452.
3. Roy D.M., Daimon M., Scheetz B.E., Wolfe-Confer D., and Asaga K. Role of Admixtures in Preparing Dense Concretes for Radioactive Waste Isolation. / In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management. V. 1. Ed. J.McCarthy, Plenum Press. N.Y.-London. – 1979. – P. 461–466.
4. Bouniol P., Thouvenot P. Aspects physico-chimiques du comportement des betons sous irradiation // J. Chim. Phys. – 1997. – V. 94. – P. 410–417.
5. Characteristics of solidified High-Level Waste Products / Technical reports series. – No 187. – Vienna: IAEA, 1979.
6. Горшков В.С. Термография строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1968. – 238 с.
7. Цементы из базальтов / Пашенко А.А., Мясникова Е.А., Мясников А.А. и др.; Под общ. ред. А.А. Пашенко. – Киев: Наук. Думка, 1983. – 192 с.
8. Englert C., Wittmann F., Nussbaum M. Studium der Bindungsverhältnisse aus Wassers in Zemenstein // Zement-Kalk-Gips. – 1971. – V. 60. – No 4. – P. 165–174.
9. Тихонов В.А., Клименко З.Г. Фазовый состав затвердевшего железистоглининого цемента. Научн. зап. // Льв. Политехн.ин-т. – 1962. – Т. 84. – № 2/3. – С. 3–9.
10. Тихонов В.А., Шпынова Л.Г. Модифицирование структуры трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита. Научн. зап. // Льв. Политехн.ин-т. – 1962. – Т. 84. – № 2/3. – С. 27–54.
11. Черных В.Ф., Азелицкая Р.Д., Пономарев И.Ф. Влияние щелочей на процессы минералобразования и гидратации силикатов кальция // Цемент. – 1963. – № 5. – С. 7–9.
12. Ershov B.G., Bykov G.L., Gordeev A.V., Yurik T.K. γ -Irradiation of the cementitious materials: formation of hydrogen // Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry. – 2006. – V. 2. – P. 75–77.
13. Быков Г.Л., Гордеев А.В., Юрик Т.К., Ершов Б.Г. Действие γ -излучения на цементный материал: образование газов. Химия высоких энергий (*в печати*).
14. Ершов Б.Г., Гордеев А.В. Диффузионно-кинетическая модель радиолиза воды и водных растворов / Кн: Современные проблемы физической химии. – М., 2005. – С. 520–541.
15. Ojovan N.V., Startseva I.V., Sobolev I.A. et al. Radioactive Cementitious Waste Form Behavior under Long-Term Field and Laboratory Test Conditions / WM'04 Conf., February 29-March 4, 2004, Tuscon, Arizona. WM'04-4090, CD-ROM.
16. Rudolph G., Köster R. Immobilisation of Strontium and Cesium in Intermediate-Level Liquid Wastes by Solidification in Cements / In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management. V. 1. Ed. J.McCarthy, Plenum Press. N.Y.-London. – 1979. – P. 467–470.