

УДК 621.039.73  
© 2008

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЖРО В МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ЗОЛЫ УНОСА ТЭЦ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ФИКСАЦИИ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

*П.В. Козлов, Е.А. Беланова, О.М. Слюнчев, Г.М. Медведев, С.И. Ровный  
Россия, г. Озерск, ФГУП "ПО "Маяк"*

Изучено влияние различных параметров процесса отверждения нитратсодержащих ЖРО на прочность фиксации цезия и стронция в матрицы на основе портландцемента и золы уноса ТЭЦ. В качестве основных параметров рассматривалось соленаполнение компаунда, состав сухой композиции, а также тип и концентрация твердой фазы вещества-носителя на стадии предварительной подготовки отверждаемого раствора осадительными и сорбционными методами. Определена эффективность захвата и удержания радионуклидов твердой фазой при предварительной обработке раствора. Проведена оценка соответствия полученных компаундов нормативным требованиям по прочности фиксации радионуклидов цезия, стронция и америция, а также по прочности на сжатие и прочностной устойчивости к длительному пребыванию в воде. Установлены параметры процесса отверждения, обеспечивающие соответствие цементного компаунда перечисленным требованиям.

Важной проблемой ЯТЦ является обращение с жидкими отходами среднего уровня активности. Существуют различные способы отверждения подобного типа отходов, такие как цементирование, битумирование, включение в кристаллические минералоподобные матрицы, остекловывание. На ФГУП "ПО "Маяк" была принята концепция отверждения САО методом цементирования после предварительного концентрирования [1]. Цементные компаунды предполагается заливать в отсеки большого объема (350 м<sup>3</sup>). В больших массивах за счет затрудненного теплоотвода происходит нагрев компаунда в ходе твердения до высоких температур (более 100 °С) [2], приводящих к разрушению его структуры, а, следовательно, нарушению условий изоляции радионуклидов.

Одним из путей решения данной проблемы является организация принудительного отвода тепла различными техническими средствами. Однако такой подход усложняет конструкцию хранилища и его эксплуатацию, увеличивая экономические затраты на реализацию проекта комплекса цементирования.

Другим способом снижения нагрева це-

ментного компаунда в отсеке хранилища является модификация состава цементной композиции введением добавок с целью регулирования тепловыделения при твердении. Необходимым требованием к подобным добавкам является влияние на нормируемые свойства компаунда таким образом, чтобы полученные цементированные РАО соответствовали требованиям нормативных документов. Подобными добавками могут являться низкокальциевые золы уноса ТЭЦ, в частности Аргаяшской ТЭЦ. Как показали результаты проведенной ранее работы [2], применение указанного материала в составе цементной композиции позволяет существенно снизить температуру компаунда в отсеке хранилища. Полученный компаунд, как показали проведенные ранее работы, удовлетворяет нормативным требованиям по прочностным характеристикам, а также по скорости выщелачивания радионуклидов <sup>137</sup>Cs и <sup>241</sup>Am, однако характеризуется повышенным выщелачиванием <sup>90</sup>Sr. Целями проведенной работы являлись оптимизация параметров отверждения ЖРО и получение компаунда, соответствующего требованиям нормативных документов как по

прочности, так и по химической стойкости.

Среди параметров отверждения, существенным образом влияющих на прочность фиксации радионуклидов при включении отходов в цементные матрицы, можно отметить следующие:

- степень наполнения компаунда макрокомпонентами отходов;
- раствороцементное отношение;
- наличие сорбционных и гидроизолирующих компонентов в составе сухой смеси;
- предварительная обработка отходов осадительными и сорбционными методами.

Оптимальное раствороцементное отношение для изучаемых смесей, как показали ранее проведенные нами исследования, лежит в весьма узком интервале значений от 0,40 до 0,55 мл/г, поэтому влияние данного фактора в работе не рассматривалось. Влияние остальных параметров на свойства компаундов стало предметом нашего изучения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве имитатора жидких САО использовали растворы с концентрацией нитрата натрия от 300 до 600 г/л с введенными метками  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и, в ряде опытов,  $^{241}\text{Am}$ . Объемная активность указанных выше радионуклидов составляла порядка 106 Бк/л по  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{241}\text{Am}$  и 105 Бк/л по  $^{90}\text{Sr}$ .

Эффективность предварительной обработки растворов осадительными и сорбционными методами изучали, проводя осаждение в модельном растворе карбонатов кальция и стабильного стронция, сульфатов кальция и бария, а также диоксида марганца. Концентрация твердой фазы составляла от 0,5 до 20 г/л при величине рН от 7 до 10. Разделение фаз осуществляли центрифугированием. Прочность фиксации радионуклидов осадками определяли, проводя выщелачивание их дистиллированной водой при температуре 25 °С в течение 7 сут со сменой среды выщелачивания через 1, 3 и 7 сут с момента начала опыта. Степень осаждения радионуклидов, а также скорость и степень их выщелачивания вычисляли на основании результатов измерений активности осветленных растворов. Удельную поверхность осадков определяли методом газовой адсор-

бции, кристаллическую структуру – методом рентгенофазового анализа.

Для тестирования цементных компаундов различного состава на прочность и химическую стойкость готовили образцы размером 2×2×2 см. Образцы перед испытаниями твердели в воздушно-влажных условиях в течение 28 сут при температуре 25 °С.

Прочность образцов на сжатие определяли на гидравлическом прессе согласно [3]. Испытания по выщелачиванию радионуклидов проводили согласно [4] в течение 90 сут с периодической сменой среды выщелачивания. На основании результатов измерений активности среды выщелачивания вычисляли скорость и степень выщелачивания радионуклидов.

В качестве составляющих сухой композиции использовали портландцемент марки 400 (как вяжущее вещество), золу уноса Аргаяшской ТЭЦ (как минеральную добавку-наполнитель, снижающую тепловыделение при твердении компаунда), бентонит, клиноптилолит, каолин и диоксид марганца (как сорбционные добавки), кальматрон (как гидроизолирующую добавку), пластифицирующую добавку для улучшения консистенции цементного теста.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по отверждению раствора-имитатора с радиоактивными метками демонстрируют высокую прочность фиксации  $^{241}\text{Am}$ . Потери америция за счет выщелачивания из компаунда на основе композиции, содержащей 75 % золы, 20 % портландцемента и 5 % бентонита, при отверждении раствора нитрата натрия (600 г/л) за 90 сут составили всего 0,5 %. Интегральная скорость выщелачивания америция за все время испытаний составила  $2,8 \cdot 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), что полностью удовлетворяет требованиям нормативных документов [5].

Увеличение концентрации нитрата натрия в растворе с 300 до 600 г/л при отверждении его композицией, содержащей 75 % золы, 20 % портландцемента, 5 % бентонита и 10 % каолина, приводит к некоторому снижению прочности фиксации радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Степень выщелачивания для  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  составляет 3 и 10 %, а скорость –  $3 \cdot 10^{-4}$  и  $6 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), соответственно.

В табл. 1 приведены результаты опытов по отверждению раствора-имитатора с радиоактивными метками сухими смесями, содержащими различные сорбционные и гидроизолирующие добавки.

Во всех случаях концентрация нитрата натрия в отвержденных растворах составляла 300 г/л, раствороцементное отношение (РЦО) – от 0,41 до 0,50 мл/г, соленасыщение – от 8,4 до 9,4 %, удельная активность по  $^{90}\text{Sr}$  – 75–85 Бк/г, по  $^{137}\text{Cs}$  – 290–330 Бк/г, плотность – 1,43–1,53 г/см<sup>3</sup>. Для всех составов содержание пластифицирующей добавки составляло 0,3 % от массы сухой композиции.

Использование диоксида марганца, кальматрона и каолина в составе цементной композиции в количестве 10 % позволило на приемлемом уровне зафиксировать  $^{90}\text{Sr}$  (интегральная скорость выщелачивания за 90 сут составила от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут)). При этом прочность фиксации  $^{137}\text{Cs}$  являлась недостаточной: скорость выщелачивания составляла от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), превышая нормативно установленный уровень в 3–4 раза, степень выщелачивания находилась в пределах от 50 до 70 %.

Использование бентонита и клиноптилолита в количестве около 10 %, а также их сочетания обеспечивает скорости выщелачивания обоих радионуклидов от  $7 \cdot 10^{-5}$  до  $6 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут),

удовлетворяющие нормативным требованиям. При этом бентонит обеспечивает фиксацию цезия, а клиноптилолит – стронция. Графики зависимости скорости выщелачивания от времени для составов с указанными добавками представлены на рис. 1. Степень выщелачивания стронция при этом составляет от 6,4 до 10,5 %, а цезия – от 1,3 до 8,1 %. Среди рассмотренных вариантов комбинация бентонита и клиноптилолита является наиболее оптимальной для фиксации обоих радионуклидов.

Практически все рассмотренные составы соответствуют нормативным требованиям по прочности отвержденных отходов на сжатие и прочностной устойчивости к длительному пребыванию в воде. Исключение составляет композиция с диоксидом марганца – введение данного компонента в мелкодисперсном состоянии существенно снижает прочность компаунда ( $\sigma^{28}$ –45 кг/см<sup>2</sup>).

Низкую прочность демонстрирует также состав с клиноптилолитом ( $\sigma^{28}$ –51 кг/см<sup>2</sup>), однако при введении его совместно с бентонитом этот показатель существенно возрастает ( $\sigma^{28}$ –до 87 кг/см<sup>2</sup>). Данный факт является дополнительным аргументом в пользу совместного применения данных сорбционных добавок в составе композиции.

Иммерсионные испытания различным образом сказываются на прочности компаундов:

Таблица 1

Параметры отверждения и характеристики цементных компаундов в зависимости от количества и вида введенных в композицию добавок

Вид СГД	Состав композиции, %			$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>		Степень выщелачивания, %		Скорость выщелачивания, г/(см <sup>2</sup> ·сут)	
	Зола	ПЦ-400	СГД	$\sigma^{28}$	$\sigma^{90}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$
Каолин	69,7	20	10	102	112	6,5	50,6	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Кальматрон	69,7	20	10	86	69	9,2	50,2	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Клиноптилолит	69,7	20	10	51	72	6,4	8,1	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Бентонит	69,7	20	10	105	85	10,5	2,3	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Бентонит Клиноптилолит	61,7	20	8 10	87	80	8,6	1,3	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
MnO <sub>2</sub>	69,7	20	10	45	47	3,5	69,2	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$

Примечание: СГД – сорбционная/гидроизолирующая добавка;  $\sigma$  – прочность компаунда на сжатие, кг/см<sup>2</sup> ( $\sigma^{28}$  – после 28 сут твердения,  $\sigma^{90}$  – после 90 сут выщелачивания); в таблице представлены интегральные значения скорости и степени выщелачивания за все время испытаний (90 сут).

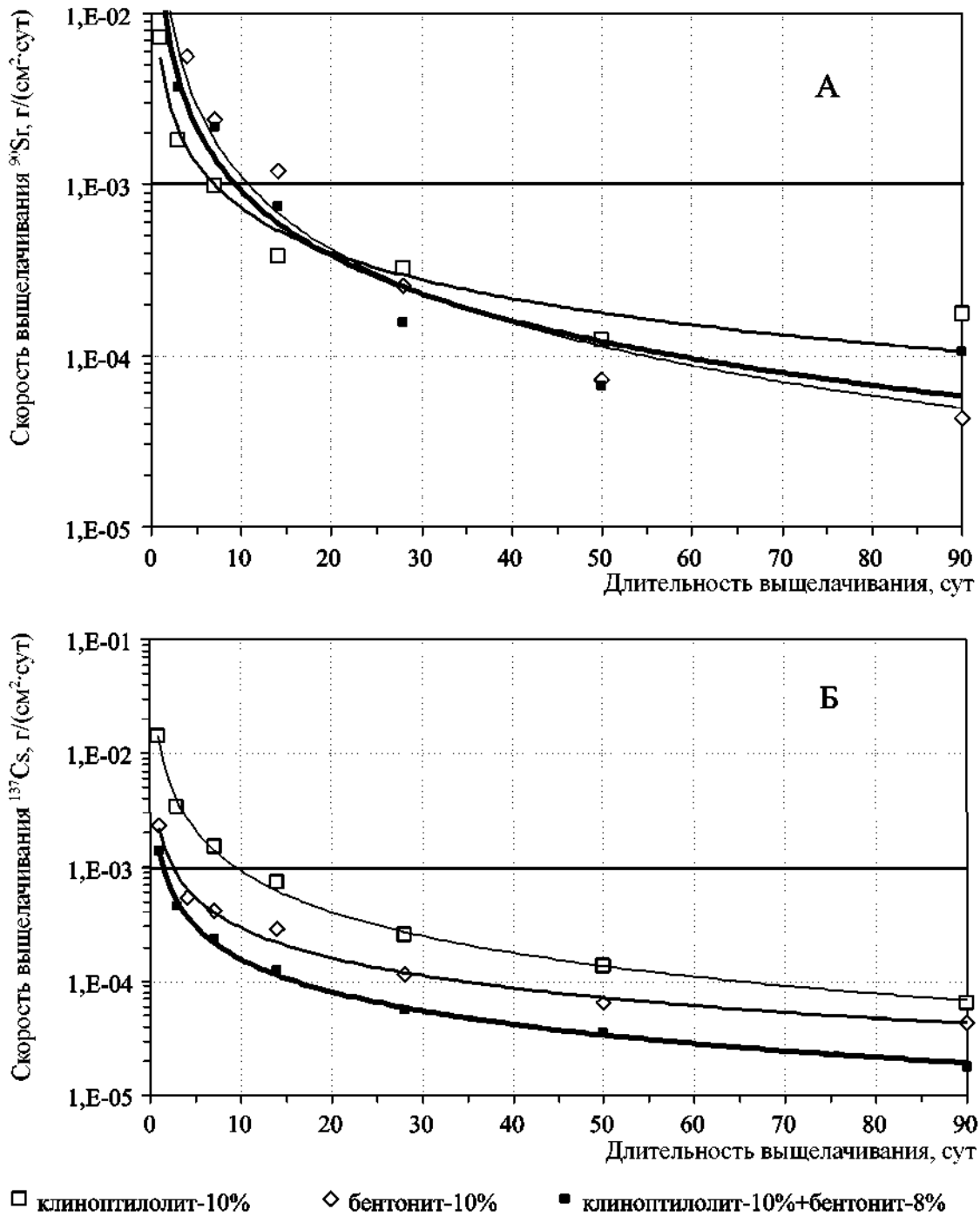


Рис. 1. Зависимость скорости выщелачивания  $^{90}\text{Sr}$  (А) и  $^{137}\text{Cs}$  (Б) от времени из компандов с различными сорбционными добавками

для составов с каолином и клиноптилолитом наблюдается рост прочности на 10–40 %, с кальмавроном и бентонитом – снижение на 20 %, с диоксидом марганца – изменения отсутствуют. Однако во всех случаях, кроме последнего, нормативные требования по прочностной устойчивости к длительному пребыванию в воде соблюдаются.

Условия проведения и результаты экспериментов по определению эффективности связывания и прочности фиксации радионуклидов различными видами носителей представлены в табл. 2. Степень сорбции  $^{137}\text{Cs}$  в ходе экспериментов была незначительна и не превышала 24 %.

Лучшие результаты по сорбции  $^{90}\text{Sr}$  (96,2–99,6 %) были достигнуты при величине дозирования диоксида марганца 5 г/л и pH 10, карбоната кальция и смешанного карбоната кальция и стронция – 10 г/л и pH 7, сульфата кальция – 20 г/л и pH 7. При введении в раствор 0,5 г/л сульфата бария степень сорбции  $^{90}\text{Sr}$  составляла около 90 % при pH 7. Следует отметить, что для всех рассмотренных носителей наблюдается некоторый рост степени сорбции  $^{90}\text{Sr}$  при увеличении дозировки носителя. Однако значительное увеличение количества осадков нежелательно, так

как это может усложнить операции передачи и дозирования раствора на стадию отверждения.

Степень выщелачивания  $^{90}\text{Sr}$  из осадков за 7 сут составила от 0,8 до 3,0 %, скорость выщелачивания за весь промежуток испытаний находилась в пределах от  $8,2 \cdot 10^{-9}$  до  $4,6 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Наилучшая фиксация  $^{90}\text{Sr}$  наблюдалась в случае использования диоксида марганца, при этом с увеличением количества твердой фазы отмечено снижение выщелачивания  $^{90}\text{Sr}$  в 1,5–2,0 раза.

Сопоставляя полученные данные, можно сделать вывод, что по совокупности параметров (степень сорбции и необходимая для ее достижения дозировка носителя) наиболее эффективным носителем для  $^{90}\text{Sr}$  является сульфат бария. Однако остальные носители представляют не меньший интерес, прежде всего, с практической точки зрения, т. к. они либо образуются в соответствии с проектируемой схемой переработки САО (диоксид марганца), либо способны участвовать в реакциях твердения цемента (карбонат и сульфат кальция).

Рентгенофазовый анализ осадков показал, что дифрактограммы смешанного карбоната кальция и стронция и чистого карбоната

Таблица 2

 Результаты сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на различных носителях

Вид носителя	Содержание носителя, г/л	Степень сорбции, %		Степень выщелачивания $^{90}\text{Sr}$ за 7 сут, %	Интегральная за 7 сут скорость выщелачивания $^{90}\text{Sr}$ , г/(см <sup>2</sup> ·сут)
		$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$		
$\text{MnO}_2$	0,5	8,2	65,2	1,5	$1,5 \cdot 10^{-8}$
	1,0	18,4	93,8	1,4	$1,3 \cdot 10^{-8}$
	5,0	22,1	99,6	0,9	$8,2 \cdot 10^{-9}$
$\text{CaCO}_3$	2,5	20,7	71,7	1,8	$1,2 \cdot 10^{-7}$
	5,0	18,3	82,0	0,9	$5,9 \cdot 10^{-8}$
	10,0	19,9	96,2	1,4	$2,7 \cdot 10^{-8}$
90 % $\text{CaCO}_3$ + 10 % $\text{SrCO}_3$	2,5	20,5	74,5	1,9	$1,4 \cdot 10^{-7}$
	5,0	23,7	86,9	1,4	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	10,0	17,9	97,1	0,8	$6,1 \cdot 10^{-8}$
$\text{CaSO}_4$	10,0	12,8	74,3	3,0	$4,6 \cdot 10^{-7}$
	15,0	16,3	86,6	2,7	$4,2 \cdot 10^{-7}$
	20,0	13,9	96,2	1,9	$2,9 \cdot 10^{-7}$
$\text{BaSO}_4$	0,5	10,0	90,5	1,4	$6,6 \cdot 10^{-8}$

кальция практически идентичны, и данные соединения имеют модификацию кальцита, что является подтверждением изоморфного включения стронция в кристаллическую структуру карбоната кальция. Сульфат кальция находится в осадке в модификации гипса (двуводного сульфата кальция), сульфат бария – в модификации барита. Осадок диоксида марганца является рентгеноаморфным соединением.

Условия проведения и результаты экспериментов по отверждению раствора-имитатора, предварительно обработанного введением различных носителей, представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Во всех случаях концентрация нитрата натрия в отвержденных растворах составляла 300 г/л, РЦО – от 0,43 до 0,46 мл/г, соленасыщение – от 8,6 до 9,0 %, удельная активность по  $^{90}\text{Sr}$  – 75–80 Бк/г, по  $^{137}\text{Cs}$  – 300–310 Бк/г, плотность – 1,46–1,50 г/см<sup>3</sup>. Композиция, используемая для отверждения обработанного раствора, содержала 69,7 % золы АТЭЦ, 20 % портландцемента, 10 % бентонита и 0,3 % пластифицирующей добавки.

Отверждение раствора-имитатора САО, обработанного рассмотренными носителями (за исключением сульфата бария) в указанных дозировках, позволило получить компаунды с интегральной скоростью выщелачивания  $^{90}\text{Sr}$  за 90 сут  $(2,3\text{--}3,6)\cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) и степенью выщелачивания от 4,0 до 6,5 %. Соот-

ветствующие величины по  $^{137}\text{Cs}$  составляют  $(1,7\text{--}3,5)\cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) и 2,8–6,2 %, что удовлетворяет требованиям нормативных документов [5].

Следует отметить, что осаждение смешанного карбоната кальция и стронция менее эффективно, чем чистого карбоната кальция. В отсутствие обработки, как и при осаждении 0,5 г/л сульфата бария, скорость и степень выщелачивания  $^{90}\text{Sr}$  несколько выше  $(6,0\cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) и 10,5 %) а  $^{137}\text{Cs}$  – ниже  $(1,3\cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) и 2,3 %).

### ВЫВОДЫ

Результаты проведенных экспериментов показали, что изученные композиции на основе портландцемента и низкокальциевой золы уноса ТЭЦ с введением сорбционных добавок позволяют надежно фиксировать радионуклиды  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  при отверждении высокосолевых нитратсодержащих растворов.

Увеличение степени наполнения компаунда солями приводит к некоторому снижению прочности фиксации  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

Установлено, что из рассмотренных сорбционных добавок в составе композиции наиболее эффективным вариантом является сочетание бентонита и клиноптилолита.

Осаждение карбонатов кальция и стронция, сульфата кальция и диоксида марганца

Таблица 3

Результаты экспериментов по выщелачиванию радионуклидов из цементных компаундов с отвержденными имитаторами ЖРО, обработанными сорбционными и осадительными методами

Содержание и тип носителя в имитаторе ЖРО	Степень выщелачивания, %		Скорость выщелачивания, г/(см <sup>2</sup> ·сут)	
	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$
отсутствует	2,3	10,5	$1,3\cdot 10^{-4}$	$6,0\cdot 10^{-4}$
0,5 г/л BaSO <sub>4</sub>	2,3	10,5	$1,3\cdot 10^{-4}$	$5,9\cdot 10^{-4}$
1 г/л MnO <sub>2</sub>	3,3	6,5	$1,8\cdot 10^{-4}$	$3,6\cdot 10^{-4}$
5 г/л CaCO <sub>3</sub>	2,8	4,0	$1,6\cdot 10^{-4}$	$2,3\cdot 10^{-4}$
4,5 г/л CaCO <sub>3</sub> + 0,5 г/л SrCO <sub>3</sub>	3,0	4,7	$1,7\cdot 10^{-4}$	$2,6\cdot 10^{-4}$
15 г/л CaSO <sub>4</sub>	6,2	5,1	$3,5\cdot 10^{-4}$	$2,8\cdot 10^{-4}$

Примечание. В таблице представлены интегральные значения скорости и степени выщелачивания за все время испытаний (90 сут).

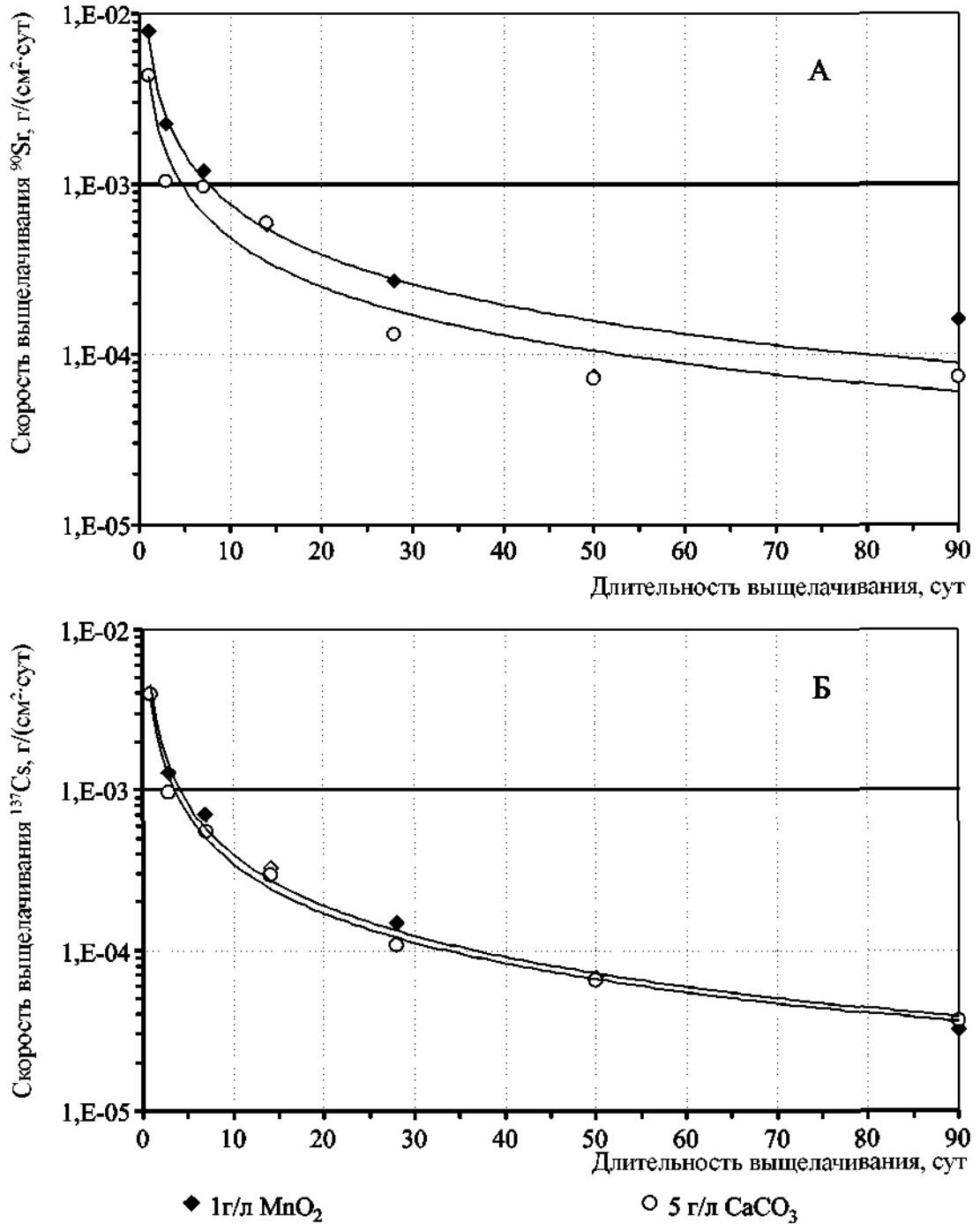


Рис. 2. Зависимость скорости выщелачивания  $^{90}\text{Sr}$  (А) и  $^{137}\text{Cs}$  (Б) от времени из компаундов с предварительно обработанными имитаторами ЖРО

в отверждаемом растворе в концентрациях 5, 15 и 1 г/л, соответственно, позволяет снизить скорость выщелачивания  $^{90}\text{Sr}$  из компаунда на порядок, обеспечив соответствие его нормативным требованиям. Осаждение сульфата бария в отверждаемом растворе в концентрации 0,5 г/л не приводит к заметному улучшению фиксации  $^{90}\text{Sr}$ .

Совместное применение отработанных подходов по снижению выщелачивания радионуклидов – введение в состав композиции бентонита и клиноптилолита в количестве около 10 % и предварительная обработка отверждаемого раствора карбонатом кальция либо диоксидом марганца с дозировкой ~ 5 и 1 г/л, соответственно, позволит дополнительно увеличить прочность фиксации радионуклидов в компаунде.

Все исследованные составы, за исключением композиции, содержащей диоксид марганца, соответствовали нормативным требованиям по прочности на сжатие и прочностной устойчивости к длительному пребыванию в воде.

На основании полученных результатов можно предложить следующие параметры отверждения САО на комплексе цементирования. Состав композиции, % масс.: портландцемент марки 400 – 20–30; бентонит – 5–10; клиноптилолит – 5–10; низкокальциевая зола уноса ТЭЦ – 50–70; пластифицирующая добавка – 0,3–0,5. Концентрация нитрата натрия в отверждаемом

растворе – от 300 до 600 г/л, растворцементное отношение – от 0,40 до 0,55 мл/г.

Указанные параметры отверждения САО обеспечивают соответствие компаунда существующим нормативным требованиям к цементированным радиоактивным отходам при соблюдении приемлемого температурного режима в отсеках хранилища.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Глаголенко Ю.В., Дрожко Е.Г., Ровный С.И. Основные направления решения экологических проблем, связанных с текущей и прошлой деятельностью ФГУП “ПО “Маяк” // Вопросы радиац. безопасности. – 2006. – № 1. – С. 23–34.
2. Козлов П.В., Слюнчев О.М., Бобров П.А. и др. Теплофизические свойства цементного компаунда как фактор технологии цементирования ЖРО. // Вопросы радиац. безопасности. – 2008. – № 1. – С. 37–47.
3. ГОСТ 310.4–81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – Введ. 1983-07-01.
4. ГОСТ Р 52126–2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – Введ. 2004-07-01.
5. ГОСТ Р 51883–2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. – Введ. 2003-01-01.