

ЦЕМЕНТНО-МАГНЕТИТОВЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ИЛОВЫХ ОТХОДОВ АЭС

В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, И.И. Кирияк

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Россия, E-mail: www.bstu.ru, тел/факс (4722)54-96-04*

Разработана технология кондиционирования низкоактивных радиоактивных иловых отходов АЭС с различной радиоактивностью в цементные и цементно-магнетитовые матрицы, обеспечивающая эффективную радиационную защиту и безопасную изоляцию радионуклидов. Получен конструкционный мелкозернистый прессованный бетон, наполненный ТРО с высокими физико-техническими и эксплуатационными характеристиками. Разработан упаковочно-защитный комплект в форме пустотелого конструкционного строительного блока на основе тяжелого радиационно-защитного бетона для консервации в нем отвержденных иловых ТРО с повышенной радиоактивности.

Использование атомной энергии и применение радиоактивных материалов в различных отраслях народного хозяйства неизбежно связано с образованием радиоактивных отходов (РАО), представляющих потенциальную опасность для человека и окружающей природной среды.

Существует актуальная проблема, имеющая экологическое, социальное и экономическое значение, – проблема обращения с РАО, накопленными в результате многолетней эксплуатации АЭС. В настоящее время эта проблема усугубляется в связи с начавшимся выводом из эксплуатации и реконструкцией отдельных блоков АЭС, промышленных реакторов, что прямо связано с дополнительным образованием больших количеств РАО.

Главной причиной сегодняшних проблем обращения с РАО является существовавшая в течение последних 50-ти лет практика минимизации затрат, предназначенных на создание современных технологий по консервации, переработке и хранению РАО, особенно твердых низкоактивных радиоактивных отходов (НАО). Существующая сегодня в России система обращения с твердыми НАО предусматривает в основном временное хранение в различного рода наземных хранилищах на территории промышленных площадок АЭС. Технологии переработки, хранения твердых НАО в большинстве устарели и не соответствуют современным нормативным требованиям.

В последнее десятилетие на АЭС начинают внедряться отдельные технологии кондиционирования РАО, так как простое хранение твердых и жидких РАО может рассматриваться только как временная мера.

Требуется разработка и внедрение целостной концепция обращения с РАО, основанной на том, что отходы должны перерабатываться, храниться, транспортироваться и захораниваться таким образом, чтобы на протяжении всего срока потенциальной опасности они не оказывали вредного влияния на человека и окружающую среду.

Выбор технологий и оборудования обращения с РАО определяется уровнем радиоактивности отходов, их агрегатного состояния, а также количеством отходов и, в конечном счете, зависит от того, где и как образуются РАО.

Проведенный анализ состояния по обращению низкоактивных иловых отложений АЭС с РБМК свидетельствует, что данному направлению уделялось недостаточное внимание [1,2].

Образующиеся в огромных количествах на АЭС иловые отложения в соответствии со СПОРО-83 и СП-АС-88/93 с удельной активностью менее $2 \cdot 10^{-6}$ Ки/кг и мощностью экспозиционной дозы (МЭД) на поверхности упаковок менее 100 мкР/ч не относятся к ТРО. Однако в соответствии с временными критериями по принятию решений обращение с почвами, твердыми строительными, промышленными и другими отходами, содержащими гамма-излучающие радионуклиды, те отходы, у которых МЭД превышает 30 мкР/ч, считается токсичным и не могут быть вывезены по штатной схеме в места захоронения.

Таким образом, необходима разработка технологии, позволяющей извлечь, переработать и удалить слаборадиоактивный ил АЭС с РБМК с соблюдением действующих норм и правил по обращению с радиоактивными или токсичными промышленными отходами.

Отличительной особенностью твердых радиоактивных илов АЭС с РБМК является высокая водоудерживающая способность, их загрязненность органическими продуктами. Основными радионуклидами являются: ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{95}Zr и ^{95}Nb . Средняя β -удельная активность отходов - около $4 \cdot 10^{-6}$ Ки/кг; α -активность не наблюдается. МЭД на поверхности карт от 50 до 750 мкР/ч. В соответствии со СПОРО-83 и СП-АС-88/93 иловые ТРО относятся к НАО 1-й группы.

Исходные иловые отходы обладают тонкодисперсной структурой с развитой

коагуляционной структурой, которая сильно затрудняет процессы водоотделения, сушки и компактирования отхода. Для устранения этих недостатков разработан метод предварительной тепловлажностной обработкой ила в автоклаве при давлении пара 0,8...1,2 МПа и температуре 180...200 °С. Автоклавирование проводили по режиму 2+6+2 ч с выдержкой 4...6 ч в нормальных условиях.

Проведенные исследования по термовлажностной обработке радиоактивного ила в условиях его автоклавирования с широким диапазоном величины МЭД от 160 до 750 мкР/ч обеспечивают разрушение коагуляционных структур отходов, стабилизацию органических составляющих и полную стерилизацию (уничтожение микроорганизмов).

В результате автоклавирования изменяются физико-химические свойства иловых отходов, улучшается водоотделение (в процессе фильтрации или сушки). Происходит дополнительное уменьшение объема иловых отходов на 25...50%.

По данным рентгенофазового анализа в илах, подвергнутых автоклавированию при давлении пара 1,2 МПа и температуре 200 °С, зафиксировано протекание гидротермального синтеза минеральных фаз (наиболее интенсивно при введении в иловые отходы гашеной извести в количестве 10%): гидросиликатов кальция, тоберморита $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и гидроалюминатов кальция.

Образующиеся гидросиликаты и гидроалюминаты кальция при гидротермальных условиях обработки иловых ТРО (И-ТРО) обладают вяжущими свойствами (гидравлические вяжущие), что способствует повышению прочностных характеристик композиций на основе твердых иловых отходов.

Из автоклавированного ила в смеси с портландцементом марки М500 методом полусухого прессования бетонной смеси под давлением от 2 до 20 МПа формовались мелкозернистые прессованные бетоны в форме стандартных кирпичей (250×120×65 мм), которые подвергались пропариванию согласно ГОСТ 6665-91 («Композит-1»).

Оценка влияния состава бетона с иловым наполнением на его характеристику выполнена по коэффициенту конструкционного качества бетона A ($A = R_{сж}/\rho^2$, где $R_{сж}$ - прочность на сжатие; ρ - плотность бетона).

При наполнении бетона термоактивированными илами в количестве 30...40% коэффициент A бетона практически сохраняется на одном уровне и снижается при наполнении бетона илами в количестве выше 60%. Положительная роль гидротермальной обработки И-ТРО на конструкционное качество бетона: для состава илы (40%) – цемент (60%) коэффициент A возрастает от 29 (исходный ил) до 109 (после гидротермальной обработки), т.е. в 3,7 раза. Для состава: илы (60%) – цемент (40%) коэффициент конструкционного качества бетона возрастает от 15 (исходный ил) до

88 (после гидротермальной обработки), т.е. в 5,9 раза. Полученный прессованный мелкозернистый бетон ($R_{уд} = 5$ МПа) в форме кирпича имеет высокие конструкционные характеристики: при степени наполнения бетона 40...60% И-ТРО прочность на сжатие 20...38 МПа при плотности бетона 1550...1830 кг/м³.

Прямое цементирование термоактивированных И-ТРО в пределах разработанных составов обеспечивает величину МЭД на поверхности бетона на фоновом уровне при использовании иловых отходов с МЭД до 75 мкР/ч. При обращении И-ТРО с МЭД выше 75 мкР/ч (до 270 мкР/ч) фоновый уровень обеспечивается на расстоянии 2 м от поверхности упаковки.

Для обеспечения норм радиационной безопасности (НРБ) на поверхности прессованного бетона с И-ТРО выполнены исследования по дополнительному введению в сырьевую цементно-иловую композицию высокодисперсного магнетита («Композит-2») с формовкой стандартных кирпичей методом прессования.

При использовании смесей на основе термоактивированных И-ТРО с модулем крупности ($M_{кр}$) более 1,41 (до 2,45) трещины расслаивания не проявляются на всем реальном диапазоне прессованных давлений (5...25 МПа). Наиболее стабильные результаты получены при использовании гранулированных иловых ТРО.

Цементно-магнетитовые смеси с иловыми ТРО начиная с давления прессования 8...10 МПа дают высокую (выше 0,2 МПа) прочность сырца в широком диапазоне влажности (6...12%). Это значительно упрощает подготовку иловых отходов после автоклавирования, исключая необходимость в их подсушке.

Планируемую прочность бетона с И-ТРО можно получить при различных дозировках цемента в смеси и прессового давления. Установлено, что наращивание давления при использовании активируемых илов может быть более продуктивным, чем увеличение содержания цемента. Так наращивание давления прессования от 5 до 10 МПа, т.е. в 2 раза обеспечивает пропорциональное повышение прочности образцов. Повышение давления прессования от 10 до 25 МПа повышает прочность бетона в 1,5 раза. Изменение содержания цемента в 1,5 раза в сравнении с базовым влияет на прочность в значительно меньшей степени. Проигрывая, например, в прочности всего 12%, можно сэкономить около 220 кг цемента на 1 тыс. штук кирпича из прессованного бетона.

Проведенные исследования позволили сделать следующие заключения.

При пониженном давлении прессования (2,5...10 МПа) необходимо готовить смеси с повышенным содержанием цемента (15...25%), а при высоком давлении прессования (20...25 МПа) готовить смеси с пониженным содержанием цемента (10...15%). Наиболее рациональный вариант должен определяться конкретными условиями хранения упаковок из мелкозернистого

бетона и его возможным использованием в качестве строительного материала в спецхранилищах ТРО. При низких давлениях формования изделий (2...5 МПа) их прочность незначительно зависит от крупности И-ТРО (рис. 1). С увеличением давления прессования от 10 до 25 МПа эта зависимость становится более сильной.

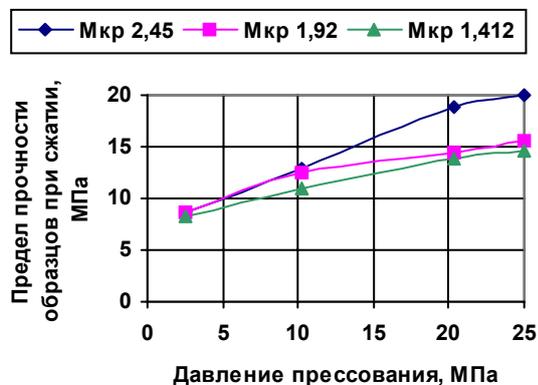


Рис. 1. Зависимость прочности бетона от давления прессования (И-ТРО - 40%, цемент - 20 %, магнетит - 40%), В/Ц=0,28

Установлено, что введение в состав бетона термоактивированных И-ТРО с повышенным модулем крупности ($M_{кр} = 2,45$) частиц в значительной степени компенсирует отставание в росте прочности бетона.

Влияние водоцементного отношения (В/Ц) на прочность бетона показало, что в разработанных высоконаполненных илами бетонов влияние В/Ц на процессы твердения данных бетонов имеет свои особенности в сравнении с традиционными бетонами в исследуемой области давлений прессования. Так, для бетонов с И-ТРО (40%) при В/Ц от 0,15 до 0,25 при сроках твердения от 7 до 14 сут происходит незначительный рост прочности бетона. При дальнейшем увеличении сроков твердения (от 14 до 28 сут) влияние В/Ц (от 0,15 до 0,25) снижается, и в возрасте 28 сут рост прочности в зависимости от отношения В/Ц практически отсутствует. При дальнейшем росте В/Ц от 0,25 до 0,28 положительное влияние В/Ц на прочность резко возрастает. Чем больше срок твердения бетона, тем в большей степени положительное влияние оказывает повышенное отношение В/Ц.

Обработка экспериментальных данных по выбору оптимальных технологических параметров процесса формования мелкозернистого прессованного бетона, наполненного И-ТРО, позволила установить уравнение регрессии, позволяющее рассчитать прочность на сжатие бетона, наполненного иловыми ТРО от исследуемых технологических параметров (в диапазоне давлений прессования от 2,5 до 25 МПа): $R_{сж} = 24,8 + 2,5 X_1 + 4,8 X_2 + 3,5 X_3 - 9,7 X_4 - 5,1 X_5 - 1,1 X_1 \cdot X_2 - 1,8 X_1 \cdot X_3 + 0,8 X_1 \cdot X_4 - 0,4 X_1 \cdot X_5 - 2,5 X_2 \cdot X_3 - 1,2 X_2 \cdot X_4 - 0,8 X_2 \cdot X_5 - 1,1 X_3 \cdot X_4 + 0,8 X_4 \cdot X_5$, (1) где X_1 - давление прессования; X_2 - модуль крупности стабилизированных иловых ТРО; X_3 -

водоцементное отношение; X_4 - соотношение цемент-илы; X_5 - соотношение: цемент-магнетит.

Введение магнетита обеспечивает практически пропорциональное снижение МЭД на поверхности бетона. Влияние массового отношения магнетита (M_m) и иловых отходов (M_o) на кратность (K) ослабления МЭД γ -излучения (фонового) на внешней поверхности бетонных упаковок показано на рис.2 и определяется уравнением

$$M_m / M_o = (K^2 - K) / 6. \quad (2)$$



Рис. 2. Влияние отношения магнетит/И-ТРО (мас.) на кратность ослабления γ -излучения ^{60}Co

Введение в цементно-иловую композицию магнетита в количестве до 40%0 позволяет получить конструкционный бетон с высокими техническими показателями: плотность 2250...2550 кг/м³, прочность на сжатие до 20 МПа при закладке от 700 до 950 кг сухого ила на 1 м³ бетона с ослаблением МЭД на поверхности комплекта в 2-5 раз.

Оптимальным, с точки зрения технико-экономической целесообразности, является следующий состав бетона: И-ТРО – 40; цемент – 20 и магнетит – 40 (мас.%).

При утилизации И-ТРО, загрязненных нефтепродуктами, разработана технология термоактивации радиоактивных отходов путем их термообработки при 500 °С («Композит-3»).

При кондиционировании И-ТРО с повышенной радиоактивностью (МЭД выше 350 мкР/ч) разработана технология закладки отвержденных И-ТРО в упаковочные защитные комплекты (УЗК) (размером 200×200×400 см с толщиной защитной стенки 4 см), изготовленные из радиационно-защитной сухой смеси на основе механоактивируемых высокодисперсных порошков цементного клинкера, магнетита и добавки гипса – смесь СРБ (ТУ 5745-001-50974807-02).

Физико-механические свойства УЗК: плотность 2900...2950 кг/м³; прочность на сжатие 40...45 МПа.

При закладке УЗК, отвержденных по одной из разработанных технологий И-ТРО с максимальной активностью 750 мкР/ч, на внешней поверхности упаковки величина МЭД соответствует фоновому уровню.

Для надежной герметизации ТРО одним из важных показателей защитных упаковок является скорость выщелачивания радионуклидов. Скорость

выщелачивания радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{60}Co приведена в таблице (МЭД исходного ила 520 мкР/ч).

Скорость выщелачивания, г / (см²·сут.) радионуклидов из отвержденных И-ТРО с МЭД 520 мкР/ч защитных бетонов и упаковок

Образец	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co
«Композит-2»	$7 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$
«Композит-3»	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
УЗК	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-7}$

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о высокой химической устойчивости разработанных упаковок для И-ТРО, особенно упаковочный защитный комплект УЗК-1. Установлено, что присутствие в мелкозернистом бетоне добавки из аморфного микрокремнезема (5%) дополнительно снижает выщелачиваемость исследованных радионуклидов на 40...55%.

Введение отвержденных И-ТРО по разработанным технологиям с широким диапазоном активности радионуклидов и МЭД дополнительно в УЗК позволит значительно повысить степень биологической защиты от НАО.

Учитывая высокую химическую устойчивость, конструкционные особенности бетонных комплектов К-2-РЗ, К-3-РЗ и упаковки УЗК-1 с консервированными в них И-ТРО, обеспечивающих радиационную и экологическую безопасность, возможно использование разработанных материалов в качестве строительных, например, для хранилищ РАО на АЭС.

Полученные результаты позволили установить классификационный принцип консервации термоактивируемых И-ТРО в защитных композитах и упаковках на основе мелкозернистого прессованного бетона в зависимости от величины МЭД сухих иловых ТРО, обеспечивающий величину МЭД на внешней поверхности изделий до фонового уровня:

- до 75 мкР/ч – в композитах серии «Композит-1»;
- 75...350 мкР/ч – в композитах серии «Композит-2» и «Композит-3»;
- 350...750 мкР/ч – в упаковочном комплекте УЗК-1.

ВЫВОДЫ

1. Иловые отложения АЭС с РБМК отличаются слабо выраженными тиксотропными свойствами, высокой водоудерживающей способностью, содержат минеральную силикатную и органическую составляющую, являются радиоактивными и токсичными с МЭД до 750 мкР/ч и β -удельной активностью около $4 \cdot 10^{-6}$ Ки/кг.

2. Гидротермальная обработка иловых ТРО в автоклаве при давлении пара 1...1,2 МПа и температуре 180...200 °С обеспечивает разрушение коагуляционных структур, термоактивацию илов и протекание гидротермального синтеза с образованием гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция. Происходит снижение объема ТРО на 40...50 %.

Термообработка иловых ТРО при 500 °С приводит к термодеструкции нефтепродуктов из илов и кристаллизации минеральных фаз.

3. Разработана технология конденсирования иловых ТРО с различной радиоактивностью в цементные и цементно-магнетитовые матрицы с созданием инженерного барьера, обеспечивающего эффективную радиационную защиту и безопасную изоляцию радионуклидов. Получен конструкционный мелкозернистый прессованный бетон, наполненный ТРО с высокими физико-техническими и эксплуатационными характеристиками: плотность до 3120 кг/м³, прочность на сжатие до 20 МПа, степень закладки илов 40...60%. Величина МЭД на поверхности изделий снижается в 2-5 раз.

4. Выявлены закономерности влияния состава бетонных смесей и технологических факторов (соотношение: цемента-магнетита, цемента-ТРО, водоцементное и водотвердое отношения, а также модуля крупности иловых ТРО и давления прессования) на свойства прессованных бетонных смесей, содержащих илы.

Фракционирование является необходимой технологической операцией обращения с активированными иловыми ТРО. Механическая прочность бетона повышается с увеличением модуля крупности ТРО. Увеличение модуля крупности ТРО от 1,44 до 2,45 усиливает положительное влияние роста давления прессования формовочной массы от 2,5 до 25 МПа. Увеличение давления прессования сильнее повышает механическую прочность бетона в ранние сроки твердения.

5. Установлено корреляционное уравнение, учитывающее основные технологические параметры и состав сырья на механическую прочность высоконаполненного иловыми ТРО мелкозернистого прессованного бетона.

6. Разработан упаковочно-защитный комплект в форме пустотелого конструкционного строительного блока на основе тяжелого радиационно-защитного бетона для консервации в нем отвержденных иловых ТРО с повышенной радиоактивности (до 750 мкР/ч). На внешней поверхности упаковки обеспечивается радиационная и экологическая безопасность в соответствии с требованиями НРБ.

Установлен классификационный принцип консервации термоактивируемых иловых ТРО в бетонных матрицах в зависимости от величины МЭД отходов, обеспечивающий МЭД на внешней поверхности упаковок до фонового уровня: до 75 мкР/ч – в композитах типа «Композит-1»; 75...350 мкР/ч – в «Композит-2» и «Композит-3»; 350...750 мкР/ч – в упаковочно-защитном комплекте типа УЗК-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основные итоги работы концерна «Росэнергоатом» России в 2000 г. Стратегия развития АЭС // Бюл. концерна «Росэнергоатом» РФ. 2001, с. 27-32.
2. Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики. М.: ВНИИАЭС, 2002, 247 с.

ЦЕМЕНТНО-МАГНЕТИТОВІ МАТРИЦІ ДЛЯ КОНДИЦІОНУВАННЯ РАДІОАКТИВНИХ МУЛОВИХ ВІДХОДІВ АЕС

В.І. Павленко, Р.М. Ястребінський, І.І. Кіріяк

Розроблено технологію кондиціювання низькоактивних радіоактивних мулових відходів АЕС з різною радіоактивністю у цементні та цементно-магнетитні матриці, які забезпечують ефективний радіоактивний захист і безпечну ізоляцію радіонуклідів. Отримано конструкційний дрібнозернистий пресований бетон, наповнений ТРО з високими фізико-технічними та експлуатаційними характеристиками. Розроблено пакувально-захисний комплект у формі пустотілого конструкційного будівельного блоку на основі важкого радіаційно-захисного бетону для консервації у ньому затверділих мулових ТРО з підвищеною радіоактивністю.

CEMENT-MAGNETITE MATRICES FOR CONDITIONING NPP RADIOACTIVE SLUDGE WASTE

V.I. Pavlenko, R.N. Yastrebinsky, I.I. Kiriyaak

The technology has been developed for conditioning NPP low-level sludge wastes of different radioactivity into cement and cement-magnetite matrices that provide an efficient radiation protection and safe isolation of radionuclides. A structural fine-grained extruded concrete filled with solid radioactive wastes (SRW) and having high physical-technical and operational properties was obtained. A protective packing set in the form of a hollow structural building block based on a heavy radiation-protective concrete has been developed for isolating solidified sludge SRW of enhanced radioactivity.