

*Ястребинский Р. Н., канд. физ.-мат. наук., проф.,
Матюхин П. В., канд. техн. наук, доц.,
Евтушенко Е. И., д-р техн. наук, проф.,
Ястребинская А. В., канд. техн. наук, доц.,
Воронов Д. В., канд. техн. наук, ст. преп.*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ АЭС*

yrndo@mail.ru

Разработана радиационно-защитная технология кондиционирования жидких радиоактивных отходов АЭС различной радиоактивности в железооксидные матрицы, обеспечивающая эффективную радиационную защиту и безопасную изоляцию радионуклидов. Полученные железооксидные компаунды, наполненные радиоактивными отходами, обладают 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 жидких радиоактивных отходов повышенной радиоактивности.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, кондиционирование, железооксидные матрицы, радиационная защита, защитные упаковочные комплекты.

Существует актуальная проблема, имеющая экологическое, социальное и экономическое значение – проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО), накопленными в результате многолетней эксплуатации АЭС. В настоящее время 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, переработки и хранению РАО, особенно жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Существующая сегодня в России система обращения с ЖРО предусматривает, в основном, временное хранение вразличного рода наземных хранилищах на территории промышленных площадок АЭС. Технологии переработки и хранения жидких радиоактивных отходов в большинстве устарели и не соответствуют современным нормативным требованиям.

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

Требуется разработка и внедрение целостной концепции 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-2002 и СП-АС-03 относятся к ЖРО и, как отходы, содержащие гамма-излучающие радионуклиды, у которых МЭД превышает 30 мкР/ч, считаются токсичными 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 ак-

тивность отходов - около $4 \cdot 10^{-6}$ Ки/кг, α -активность не наблюдается. Мощность экспозиционной дозы (МЭД) на поверхности карт от 50 до 750 мкР/ч. В соответствии со СПОРО-2002 и СП-АС-03 иловые РАО относятся к низкоактивным отходам (НАО) 1-ой группы.

Исходные иловые отходы обладают тонкодисперсной развитой коагуляционной структурой, которая сильно затрудняет процессы водоотделения, сушки и компактирования отходов. Для устранения этих недостатков разработан метод предварительной тепловлажностной обработки ила в автоклаве при давлении пара 0,8-1,2 МПа и температуре 180-200°C. Автоклавирование проводили по режиму 2+6+2 час с выдержкой 4-6 час в нормальных условиях.

Проведенные исследования по термовлажностной обработке радиоактивного ила в условиях его автоклавирования с широким диапазоном величины мощности экспозиционной дозы (МЭД) илов от 160 до 750 мкР/ч обеспечивает 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°C 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 РАО (ИРАО) обладают вяжущими свойствами (гидравлические вяжущие), что способствует повышению прочностных характеристик композиций на основе иловых радиоактивных 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 (250×120×65мм), 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 ИРАО 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% ИРАО прочность на сжатие составляет 20-38 МПа при плотности бетона 1550-1830 кг/м³.

Прямое цементирование термоактивированных ИРАО 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 ИРАО 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-2009) на поверхности прессованного бетона с ИРАО 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 ИРАО 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 ИРАО можно получить при различных дозировках цемента в смеси и прессового давления. Установлено, что наращивание давления при использовании активированных илов может быть более продуктивным, чем увеличение содержания це-

мента. Так наращивание давления прессования от 5 МПа до 10 МПа, т.е. в 2 раза обеспечивает пропорциональное повышение прочности образцов. Повышение давления прессования от 10 МПа 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. шт. кирпича из прессованного бетона.

Проведенные исследования позволили сделать следующие заключения.

При пониженном давлении прессования (2,5-10 МПа) необходимо готовить смеси с по-

вышенным 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 РАО. При низких давлениях формования изделий (2-5 МПа) их прочность незначительно зависит от крупности ИРАО (рис. 1). С увеличением давления прессования от 10 до 25 МПа эта зависимость становится более сильной.

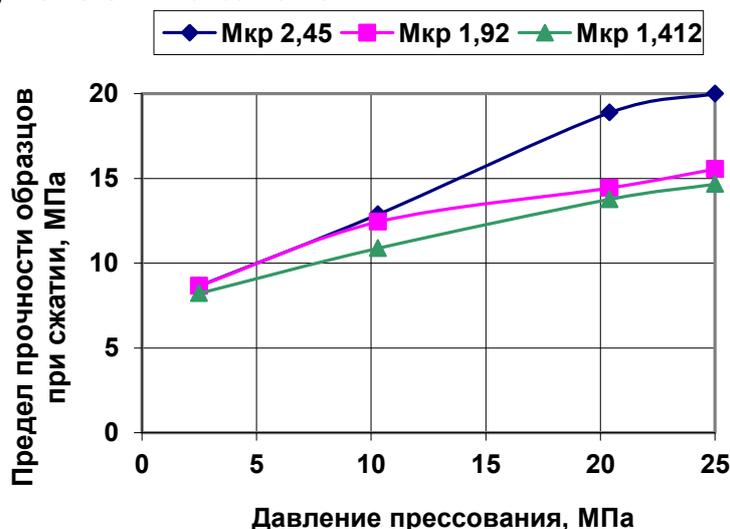


Рис. 1. Зависимость прочности бетона от давления прессования (ИРАО - 40%. цемент- 20 %, магнетит- 40%). В/Ц=0,28

Установлено, что введение в состав бетона термоактивированных ИРАО 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 показали, что в разработанных высоконаполненных илами бетонах 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 ИРАО (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

$$R_{сж} = 24,8 + 2,5 X_1 + 4,8 X_2 + 3,5 X_3 - 9,7 X_4 - 5,1 X_5 - 1,1 X_1 \cdot X_2 - 1,8 X_1 \cdot X_3 + 0,8 X_1 \cdot X_4 - 0,4 X_1 \cdot X_5 - 2,5 X_2 \cdot X_3 - 1,2 X_2 \cdot X_4 - 0,8 X_2 \cdot X_5 - 1,1 X_3 \cdot X_4 + 0,8 X_4 \cdot X_5 \quad (1)$$

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).

возрасте 28 суток 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 ИРАО 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):

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 2:

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



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% позволяет получить конструкционный бетон с высокими техническими показателями: плотность 2250-2550 кг/м³, прочность на сжатие до 20 МПа. при закладке от 700 кг 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: ИРАО – 40; цемент – 20 и магнетит – 40 % (мас.).

При утилизации ИРАО, загрязненных нефтепродуктами разработана технология термоактивации радиоактивных отходов путем их термообработки при 500°C (Композит-3).

При кондиционировании ИРАО с повышенной радиоактивностью (МЭД выше 350 мкР/час) разработана технология закладки отвержденных ИРАО 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) [3,4].

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

При закладке УЗК отвержденных по одной из разработанных технологий ИРАО 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 и ^{90}Sr и ^{60}Co приведена в табл.1 (МЭД исходного ила 520 мкР/ч).

Таблица 1

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

Образец	Скорость выщелачивания радионуклидов, г / (см ² ·сут)		
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co
Композит 1	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
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 ИРАО, особенно упаковочный защитный комплект УЗК. Установлено, что

присутствие в мелкозернистом бетоне добавки из аморфного кремнезема (5%) до-

полнительно снижает выщелачиваемость исследованных радионуклидов на 40-55%.

Введение отвержденных ИРАО по разработанным технологиям с широким диапазоном активности радионуклидов и МЭД дополнительно в упаковочные защитные комплекты УЗК

позволит значительно повысить степень биологической защиты от НАО.

Учитывая высокую химическую устойчивость, конструкционные особенности бетонных композитов 1-3 и упаковки УЗК, с консервированными в них ИРАО, обеспечение радиационной и экологической безопасности, возможно использование разработанных материалов в строительстве, например, для хранилищ РАО на АЭС.

Полученные результаты позволили установить классификационный принцип консервации термоактивируемых ИРАО в защитных композитах и упаковках на основе мелкозернистого прессованного бетона в зависимости от величины МЭД сухих иловых РАО, 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 комплексе «УЗК».

Таким образом, разработана технология кондиционирования иловых РАО 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 ИРАО 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.

**Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0298.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

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.

3. Композиционный материал для защиты от гамма излучения / Р.Н. Ястребинский, В.И. Павленко, П.В. Матюхин // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 15–18.

4. Особо тяжелый радиационно-защитный железомagnetитосerpentinитовый цементный нанобетон / А.А. Смоликов, В.И. Павленко, И.И. Кириак // Безопасность жизнедеятельности. 2012. №7. С. 6-12.