

УДК 621.039.7

ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТЬ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПАУНДОВ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

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

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: yrndo@mail.ru

Авторами для повышения радиационной безопасности цементных компаундов с РАО и снижения выщелачиваемости радионуклидов рассмотрена возможность использования в качестве фиксирующей добавки железооксидных ионообменников радионуклидов. Исследована выщелачиваемость радионуклидов из отвержденных цементных компаундов, полученных при цементировании окислительных и восстановительных отработанных дезактивирующих растворов. Для фиксации радионуклидов внутри цементного компаунда использовали мелкодисперсные железооксидные ионообменники радионуклидов на основе магнетитовой матрицы. Полученные цементные блоки удовлетворяют требованиям РД 95 10497-93. По отношению к объему исходных дезактивирующих растворов объем отвержденных отходов составляет не более 1%. При этом по прочности фиксации основных радионуклидов данные цементные компаунды не уступают битумным и обеспечивают ту же экологическую безопасность, являясь к тому же пожаробезопасными.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, цементирование, ионообменники, оксиды железа

WASHING AWAY OF RADIONUCLIDES FROM CEMENT COMPOUNDS WITH RADIOACTIVE WASTE

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

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: yrndo@mail.ru

Authors for increase of radiation safety of cement compounds from Russian joint stock company and decrease in washing away of radionuclides considered possibility of use as the fixing additive of ion exchangers of radionuclides on the basis of iron oxide. Washing away of radionuclides from the cured cement compounds received at cementation oxidizing and the recovery fulfilled deactivating solutions is investigated. For fixing of radionuclides in a cement compound fine inoobmennik of radionuclides on the basis of a magnetitovy matrix used. The received cement blocks meet requirements of RD 95 10497-93. In relation to the volume of the initial deactivating solutions the volume of the cured waste makes no more than 1%. Thus on durability of fixing of the main radionuclides these cement compounds don't concede bituminous and ensure the same ecological safety, being besides fireproof.

Keywords: radioactive waste, cementation, ion exchangers, iron oxides

Большой интерес представляет возможность захоронения отвержденных радиоактивных отходов непосредственно в грунт без специального армирования стенок и днища хранилищ. Для повышения надежности грунтовых могильников практикуют создание дополнительного барьера – навала из глины толщиной 1-2 м, который обеспечивает практически полное удержание радионуклидов в хранилище [1-15].

Согласно российским и международным нормам захоронения в бетонные могильники отвержденных радиоактивных отходов считается достаточно безопасным при скорости выщелачивания радионуклидов не более 10^{-4} г/см²·сут. Захоронение цементных блоков, полученных при отверждении жидких отходов при скорости выщелачивания более 10^{-4} г/см²·сут и удельной активности по ⁹⁰Sr более 10^4 Бк/л и по ¹³⁷Cs более 10^5 Бк/л в открытом грунте может обусловить значительное заражение радионуклидами окружающего пространства.

Одним из наилучших показателей фиксации радионуклидов обладают методы битумирования. Однако одним из недостатков использования данного метода яв-

ляется горючесть полученных битумных компаундов. Использование пожаробезопасного метода цементирования может рассматриваться в качестве альтернативы битумированию при отверждении жидких радиоактивных отходов (ЖРО) только при обеспечении прочной (на уровне битумных блоков) фиксации радионуклидов и химических компонентов дезактивирующих растворов [16-26].

В связи с этим представляет интерес поиск решений повышения радиационной безопасности цементных компаундов с РАО и снижение выщелачиваемости радионуклидов. В этом направлении перспективно использование в качестве фиксирующей добавки железооксидных ионообменников радионуклидов, снижающих радиоактивность цементных компаундов с РАО и выщелачиваемость радионуклидов [27-35].

Цель исследования

Исследовать выщелачиваемость радионуклидов из отвержденных цементных компаундов, полученных при цементировании окислительных и восстановительных отработанных дезактивирующих растворов.

Таблица 1

Характеристики процесса цементирования и свойства полученных цементных блоков

Характеристика процесса и свойства блоков	Окислительный раствор	Восстановительный раствор
Концентрат / цемент/сорбент, % масс.	80/15/5	80/15/5
Содержание солей в блоке, % масс.	17	17
Содержание сухого остатка в блоке, % масс.	17,2	17,2
Удельная масса блока, г/см ³	2,2	2,2
Объем блока / объем концентрата, л/л	1,4	1,4
Предел прочности при сжатии, МПа	11,5	8,5

Таблица 2

Скорость выщелачивания радионуклидов из отвержденных цементных компаундов

Концентрат	Радио-нуклид	Скорость выщелачивания, см/сут через				
		1 сут	7 сут	28 сут	60 сут	90 сут
Окислит. раствор	¹³⁷ Cs	2,5·10 ⁻³	(3,0-3,8)·10 ⁻⁴	(4,0-6,5)·10 ⁻⁵	(1,1-2,5)·10 ⁻⁵	(5,2-7,5)·10 ⁻⁶
	⁶⁰ Co	5·10 ⁻⁵	(1,6-2,7)·10 ⁻⁶	(1,0-1,4)·10 ⁻⁶	(8,1-9,5)·10 ⁻⁷	(4,7-6,1)·10 ⁻⁷
	⁹⁰ Sr	1·10 ⁻⁴	(1,6-2,1)·10 ⁻⁵	(1,5-3,3)·10 ⁻⁶	(0,8-1,0)·10 ⁻⁶	(2,6-3,3)·10 ⁻⁷
Восстано-вит. раствор	¹³⁷ Cs	(3,7-7,2)·10 ⁻³	(7,4-8,6)·10 ⁻⁴	(5,1-8,5)·10 ⁻⁵	(1,5-3,5)·10 ⁻⁵	(7,8-9,5)·10 ⁻⁶
	⁶⁰ Co	(2,5-3,2)·10 ⁻⁵	(2,5-4,5)·10 ⁻⁶	(0,8-1,0)·10 ⁻⁶	(5,4-7,5)·10 ⁻⁷	(3,5-4,5)·10 ⁻⁷
	⁹⁰ Sr	(0,7-1,3)·10 ⁻⁴	(1,3-2,1)·10 ⁻⁵	(1,4-3,0)·10 ⁻⁶	(4,1-8,5)·10 ⁻⁷	(2,0-3,0)·10 ⁻⁷

Материалы и методы исследования

Для отверждения концентратов использовали порландцемент марки 400. Цементирование проводили при раствороцементном соотношении Р/Ц 0,85 и водоцементном В/Ц 0,6. Отверждение осуществляли в цилиндрических пластиковых контейнерах диаметром 0,15 м и высотой 0,5 м. Смешение концентратов производили шнековой мешалкой с вращением шнека, направляющим цементную смесь вниз.

Для фиксации радионуклидов внутри цементного компаунда использовали мелкодисперсные (50-70 мкм) железоксидные ионообменники радионуклидов на основе магнетитовой матрицы с обменной емкостью по ¹³⁷Cs до 7 мэкв/г.

В качестве отработанных дезактивирующих растворов были использованы образующиеся при дезактивации оборудования и поверхностей помещений АЭС следующие растворы: восстановительный раствор, содержащий щавелевую кислоту и окислительный раствор содержащий гидроксид и перманганат калия. При этом в растворах в значительном количестве присутствовал сульфат.

Изучение выщелачиваемости отвержденных цементных компаундов проводили согласно ГОСТ 29114-91 в дистиллированной воде при 20 °С. Значения скорости выщелачивания R_n определяли как долю активности, вымываемую из единицы объема через единицу площади за единицу времени в размерности см/сут.

Результаты исследования и их обсуждение

Через 40-50 мин после окончания смешения происходило схватывание цементной смеси и начинался постепенный подъем

температуры блока, связанный с процессом гидратации и твердения цемента. На поверхности блока после отверждения отсутствовала свободная вода.

Через 28 суток твердения контейнеры вскрыли и из верхней, средней и нижней части блока выпилили образцы размерами 2х2х2 см для определения прочности при сжатии. Визуальный осмотр полученных блоков после вскрытия контейнеров и спил блоков по высоте показал, что они представляют собой монолитные цементные блоки с равномерным распределением компонентов по всему объему.

Характеристики процесса цементирования и свойства полученных цементных блоков представлены в табл. 1.

Скорость выщелачивания радионуклидов из отвержденных цементных компаундов представлена в табл. 2.

Выщелачиваемость стронция характеризует химическую стойкость самого цементного камня, в структуру которого он входит наравне с кальцием, выщелачиваемость цезия – сорбционную способность железоксидных ионообменников, а выщелачиваемость кобальта – поведение в цементном компаунде продуктов коррозии (Fe, Ni, Cr и др.). Причем высокая начальная скорость определяется растворением солей на поверхности блока, а её последующее снижение и стабилизация – диффузионным процессом перемещения

радионуклидов из глубины блока к его поверхности.

Заключение

Полученные цементные блоки удовлетворяют требованиям РД 95 10497-93 (прочность более 5 МПа, выщелачиваемость через 90 сут. с учетом прочности ~ 1,9 г/см³ менее 1·10⁻³ г/см²·сут). По отношению к объему исходных дезактивирующих растворов объем отвержденных отходов составляет не более 1%. При этом по прочности фиксации основных радионуклидов данные цементные компаунды не уступают битумным и обеспечивают ту же экологическую безопасность, являясь к тому же пожаробезопасными.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 14-41-08067.

Список литературы

1. Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Соколенко И.В., Ястребинская А.В. Нанонаполненные полимерные композиционные радиационно-защитные материалы авиационно-космического назначения // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 128.
2. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Композиционный материал, стойкий к воздействию высокоэнергетических излучений // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 25-27.
3. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Бондаренко Ю.М. Перспективы создания современных высококонструкционных радиационно-защитных металлокомпозитов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 27-29.
4. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Бондаренко Ю.М. Композиционный материал для радиационной защиты // Патент РФ №2470395, 20.12.2010.
5. Матюхин П.В., Ястребинский Р.Н. Исследование механизмов модифицирования поверхности природных железорудных минералов алкилсиликонатами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – № 4. – С. 140.
6. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В., Бондаренко Г.Н. Полимеризация эпоксидного связующего в присутствии добавки полиметилсилоксана // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 82-87.
7. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В. Структурообразование и свойства легированных эпоксидных композитов // Строительные материалы. – 2004. – № 8. – С. 48-49.
8. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Полимерные радиационно-защитные композиты / Монография. – Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009. – 199 с.
9. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н., Куприева О.В. Термопластичные конструкционные композиционные материалы для радиационной защиты // Перспективные материалы. – 2010. – № 6. – С. 22–28.
10. Павленко В.И., Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 113–116.
11. Павленко В.И., Ястребинская А.В., Павленко З.В., Ястребинский Р.Н. Высокодисперсные органосвинцесилоксановые наполнители полимерных матриц // Известия выс-

ших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2010. – № 2. – С. 99-103.

12. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Ястребинская А.В. Полимерные диэлектрические композиты с эффектом активной защиты // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 62-66.

13. Павленко В.И., Липканский В.М., Ястребинский Р.Н. Расчеты процессов прохождения гамма-квантов через полимерный радиационно-защитный композит // Инженерно-физический журнал. – 2004. – Т.77, №1. – С. 12-15.

14. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2006. – № 3. – С. 22.

15. Павленко В.И., Воронов Д.В., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный тяжелый бетон на основе железорудного минерального сырья // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2007. – № 4. – С. 40-42.

16. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Смоликов А.А., Дегтярев С.В., Воронов Д.В. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 47-50.

17. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Воронов Д.В. Тяжелый бетон для защиты от ионизирующих излучений // Строительные материалы. – 2007. – № 8. – С. 48-49.

18. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Воронов Д.В. Исследование тяжелого радиационно-защитного бетона после активации быстрыми нейтронами и гамма-излучением // Инженерно-физический журнал. – 2008. – Т. 81. – № 4. – С. 661–665.

19. Павленко В.И., Смоликов А.А., Ястребинский Р.Н., Дегтярев С.В., Панкратьев Ю.В., Орлов Ю.В. Радиационно-защитный бетон для АЭС с РБМК на основе железосерпентинитовых композиций с цементным связующим // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2004. – № 8. – С. 66.

20. Павленко В.И., Куприева О.В., Черкашина Н.И., Ястребинский Р.Н. Дефектность кристаллов модифицированного гидрида титана, подвергнутого термической обработке // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 5. – С. 125-129.

21. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Матюхин П.В., Ястребинская А.В., Куприева О.В., Самойлова Ю.М. Радиационно-защитные транспортные контейнеры отработавшего ядерного топлива на основе высоконаполненной полимерной матрицы и железорудного сырья КМА // В сборнике: Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого РФФИ и Правительством Белгородской области. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 320-330.

22. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Кириак И.И. Цементно-магнетитовые матрицы для кондиционирования радиоактивных иловых отходов АЭС // Вопросы атомной науки и техники, Питания атомной науки и техники, Problems of Atomic Science and Technology. – 2009. – № 4. – С. 236-240.

23. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Володченко А.Н., Четвериков Н.А., Карнаухов А.А. Контейнерная технология утилизации твердых радиоактивных отходов АЭС // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 5. – С. 165-169.

24. Соколенко И.В., Ястребинский Р.Н., Крайний А.А., Матюхин П.В., Тарасов Д.Г. Моделирование прохождения высокоэнергетических электронов в высоконаполненном полимерном композите // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 6. – С. 145-148.

25. Ястребинская А.В., Огрель Л.Ю. Разработка и применение композиционного материала на основе эпоксициановой смолы для строительных конструкций и теплоэнергетики // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 2. – С. 173.

26. Ястребинская А.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Коррозионностойкие полимеркомпозиты на основе эпоксидных и полиэфирных олигомеров для строительства // Перспективы развития строительного комплекса. – 2012. – Т. 1. – С. 243-247.
27. Ястребинский Р.Н. Новые технологии кондиционирования и утилизации жидких радиоактивных отходов // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 10. – С. 94-95.
28. Ястребинский Р.Н. О проблеме обезвреживания жидких радиоактивных отходов АЭС и возможных путях ее решения // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.- 2005.- № 12. – С. 100.
29. Ястребинский Р.Н. Экологически безопасная и безотходная технология кондиционирования и утилизации радиоактивных отходов / Ястребинский Р.Н., Евтушенко Е.И., Воронов Д.В., Четвериков Н.А. // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 143.
30. Ястребинский Р.Н. Модифицированные железооксидные системы – эффективные сорбенты радионуклидов / Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И. // Перспективные материалы. – 2013. – № 5. – С. 39-43.
31. Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитные железооксидные матрицы для кондиционирования жидких радиоактивных отходов АЭС / Ястребинский Р.Н., Матюхин П.В., Евтушенко Е.И., Ястребинская А.В., Воронов Д.В. // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 6. – С. 163-167.
32. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И. Модифицированные железооксидные системы – эффективные сорбенты радионуклидов // Перспективные материалы. – 2013. – № 5. – С. 39-43.
33. Ястребинский Р.Н., Бондаренко Г.Г., Павленко В.И. Транспортный упаковочный комплект для радиоактивных отходов на основе радиационно-защитной полимерной матрицы / Перспективные материалы. – 2015. – № 6. – С. 25-31.
34. Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N., Kuprieva O.V., Epifanovskii I.S. Thermoplastic constructional composite material for radiation protection // Inorganic Materials: Applied Research. – 2011. – Т. 2, № 2. – С. 136-141.
35. Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N., Lipkanskii V.M. Simulation of the processes of gamma-radiation transport through shielding containers for radioactive waste // Russian Physics Journal. – 2003. – Т. 46, №10. – С.1062-1065.