

Таблица 3. Число обнаружений для распределения Пуассона (средний счет 10) и Гаусса (средний счет 100)

Алгоритм	Средний фон, имп.		$\alpha = 10^{-2}$, отн. ед.		$\alpha = 10^{-3}$, отн. ед.	
	Распределение		Распределение		Распределение	
	Пуассона	Гаусса	Пуассона	Гаусса	Пуассона	Гаусса
Скользящего среднего	9	98	58	39	16	3
	7	95	555	160	180	23
	5	90	970	560	690	260
Отношения правдоподобий	9	98	80	69	30	4
	7	95	680	250	340	34
	5	90	990	690	840	430
Цифрового рекурсивного фильтра	9	98	80	33	13	3
	7	95	630	151	290	17
	5	90	990	560	720	250
Априорной вероятности	9	98	38	48	30	9
	7	95	520	220	270	49
	5	90	960	690	740	480
Относительной дисперсии	9	98	60	39	16	3
	7	95	550	160	180	23
	5	90	970	560	690	260

таты. При $\alpha = 10^{-2}$ алгоритмы отношения правдоподобий и цифрового рекурсивного фильтра также имеют близкие значения вероятностей обнаружения.

В случае больших загрузок наилучший результат показали методы априорной вероятности и отношения правдоподобий. При уровне дополнительного сигнала 2—10% фона их результаты превосходят другие алгоритмы на 20—100%. При $\alpha = 10^{-3}$ метод априорной вероятности опережает метод отношения правдоподобий на 10% при уровне дополнительного излучения 10% фона и на 30% при уровне дополнительного излучения 5%. Для $\alpha = 10^{-2}$ эти два метода показывают одинаковые результаты при уровне дополнительного излучения 10% фона, однако при меньшем уровне лучшим оказывается метод отношения правдоподобий.

Отметим, что разница в вероятности обнаружения 20% при значении этой вероятности около 0,5 и $\alpha = 10^{-3}$ может привести к различию в порогах обнаружения монитора на 10—20% и более в зависимости от фона. Различие будет тем больше, чем больше вероятность обнаружения отличается от 0,5.

Таким образом, из шести рассмотренных алгоритмов лучшие результаты показали алгоритмы отношения правдоподобий и априорной вероятности. В некоторых случаях конкуренцию им может составить алгоритм цифрового рекурсивного фильтра. Алгоритмы отношения правдоподобий и априорной вероятности обеспечивают вероятность обнаружения источников излучения в 2—3 раза больше по сравнению с другими алгоритмами без увеличения частоты ложных срабатываний.

Поступила в Редакцию 10.06.11

УДК 621.039.75

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ БЕТОНА ОТ ^{137}Cs РЕАГЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Николаев А.Н., Карлина О.К., Юрченко А.Ю., Карлин Ю.В. (МосНПО «Радон», г. Москва)

Вывод из эксплуатации объектов ядерно-энергетического комплекса неизбежно сопровождается образованием значительного количества радиоактивных отходов, существенную долю которых составляют бетонные конструк-

ции. Известно множество способов дезактивации бетона. Чаще всего бетонные конструкции дезактивируют путем механического снятия поверхностного слоя с помощью различных устройств, вследствие чего образуются вторич-

ные отходы в виде фрагментированного бетона [1]. Обычно такие отходы кондиционируют путем включения в цементную массу, приготовленную на основе жидких радиоактивных отходов [2], или путем пропитки высокопроницающим цементным раствором [3]. В результате объем цементированных радиоактивных отходов возрастает и соответственно увеличивается стоимость их хранения.

Как правило, бетонные отходы относятся к средне- и низкоактивным. Одним из основных радионуклидов-загрязнителей среди γ - и β -излучающих является ^{137}Cs . Его период полураспада составляет около 30 лет, поэтому выдержка отходов в целях снижения активности до безопасного уровня малоприменяема, а удаление этого изотопа из бетона во многих случаях позволит вывести такие отходы из категории радиоактивных.

Целью настоящей работы является оценка возможности объемной дезактивации фрагментированных отходов бетона от ^{137}Cs . Бетон является неоднородным композиционным материалом, поэтому для разработки способа дезактивации необходимо изучить формы нахождения радионуклидов и, в частности, ^{137}Cs в отходах.

Объектами изучения являлись отходы бетона от реабилитации радиационно опасных объектов: бетонный блок массой 25 кг мощностью дозы γ -излучения на расстоянии 0,1 м от поверхности до 500 мкЗв/ч — образец 1 и фрагментированные отходы с мощностью дозы γ -излучения на расстоянии 0,1 м от поверхности, не превышающей фоновой, — образец 2. Кроме того, исследовали модельные образцы, полученные путем загрязнения чистого бетона радиоактивным раствором, а также цементированием радиоактивного раствора.

Для γ -спектрометрического анализа фрагменты отходов измельчали и отбирали средние пробы, радиометрический анализ которых проводили на автоматизированном 4-канальном гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором ORTEC-GEM 35P (Финляндия) в центральной лаборатории МосНПО «Радон», аккредитованной в системе лабораторий радиационного контроля. Радионуклидный состав отходов приведен в табл. 1. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-4 с пошаговой автоматической регистрацией дифракционной картины с использованием отфильтрованного излучения FeK_α (табл. 2).

Таблица 1. Содержание радионуклидов в образцах, Бк/кг

Радионуклид	Образец	
	1	2
^{137}Cs	$1,75 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^3$
^{90}Sr	$1,4 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^4$
^{238}Pu	$6,6 \cdot 10^3$	—
^{239}Pu	$3,9 \cdot 10^3$	—
^{234}U	$7,6 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^5$
^{235}U	—	$5,3 \cdot 10^3$
^{238}U	—	$5,5 \cdot 10^3$

Таблица 2. Фазовый состав образцов бетона

Образец	Состав
1	CaCO_3 (кальцит), SiO_2 (α -кварц), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
2	CaCO_3 (кальцит), SiO_2 (α -кварц), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Исследования [4] показали высокую сорбцию ^{137}Cs в глинистых минералах, включающих в себя Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O и MgO . Причиной сорбции является низкая энергия гидратации ионов цезия и соответствие размера межслоевого пространства, который составляет ~1 нм для ненабухающей в воде глины типа иллита и 2 нм для набухающей типа монтмориллонита. Вследствие низкой энергии гидратации катион, как предполагается, при проникновении в поры теряет свою гидратную оболочку, способствуя дегидратации межслоевого пространства и «захлопыванию» порового канала.

По данным рентгенофазового и химического анализов в структуре исследуемого бетона есть глинистые материалы, на которых возможна сорбция ^{137}Cs (табл. 3). Их наличие в наполнителе (карьерном песке) обусловлено, по-видимому, значительным количеством примесей, таких, как полевые шпаты (ортоклаз и плагиоклаз), железо-магnezийные силикаты и алюмосиликаты [5].

Для определения содержания цезия в различных составляющих бетона загрязненные образцы измельчали и просеивали через систему сит с размером ячейки от 2,5 до 0,1 мм. Каждую фракцию подвергали γ -спектрометрическому анализу. По данным γ -спектрометрии прослежи-

Таблица 3. Содержание глинистых материалов в образцах бетона (в пересчете на оксид), % по массе

Оксид	Образец	
	1	2
SiO ₂	80,3	10,7
Al ₂ O ₃	1,3	1,9
Na ₂ O	0,48	0,7
K ₂ O	0,62	0,2
CaO	6,3	37,4
Fe ₂ O ₃	0,8	3,2
MgO	0,16	5,5
Прочее, в том числе CO ₃ ²⁻	10,04	40,4

вается тенденция концентрирования радионуклидов в наиболее мелких фракциях бетона (табл. 4). Если учесть, что в более крупных частях находится преимущественно наполнитель (песок, щебень), то ¹³⁷Cs, в основном, концентрируется в глинистых минералах и связующем (цементе). Повышенное содержание цезия в мелких фракциях бетона можно объяснить как большей удельной поверхностью связующего, т.е. поверхностью адсорбции, так и преимущественно сорбционным взаимодействием ¹³⁷Cs с компонентами глинистых минералов, содержащихся в мелких фракциях.

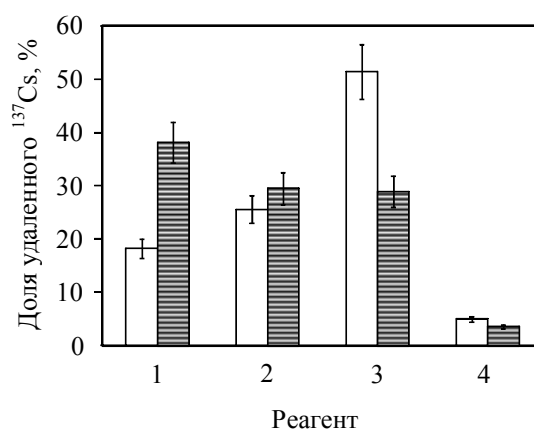
Таблица 4. Содержание ¹³⁷Cs во фракциях образцов бетона

Фракция, мм	A, кБк/кг
>2,5	0,6
1,6—2,5	5,1
1—1,6	5,3
0,63—1	9,6
0,5—0,63	3,2
0,32—0,5	8,2
0,1—0,32	11,5
<0,1	14,5

Для разработки методов дезактивации степень подвижности радионуклида-загрязнителя, характер и прочность его связей с составляющими бетона, т.е. наличие в нем сорбционных центров имеют решающее значение. Поэтому определение форм нахождения ¹³⁷Cs дает возможность обоснованно подбирать реагенты, последовательность и продолжительность обработки ими радиоактивных отходов бетона. Уста-

новлено, что селективно по отношению к цезию все многообразие сорбционных центров подразделяется на три основных типа [6]. Первый тип — это поверхностные ионообменные центры, имеющие максимальную емкость и минимальную селективность по отношению к цезию. Два других типа сорбционных центров обладают меньшей емкостью, расположены в области клиновидных краевых областей межпакетного пространства кристаллической решетки минералов типа иллита, один из которых обладает максимальной селективностью по отношению к цезию.

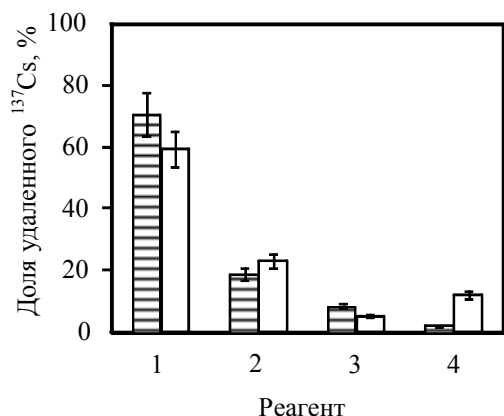
Для определения форм нахождения ¹³⁷Cs в бетоне проведены исследования по методике [7], широко используемой для изучения форм нахождения радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвенно-растительном покрове. Способ основан на последовательной обработке бетона различными реагентами и позволяет в зависимости от типа сорбционного центра условно выделить формы нахождения цезия в бетоне: водорастворимую, ионообменную, фиксированную и прочнофиксированную. Применительно к загрязненному бетону для определения указанных форм использовали соответственно следующие реагенты: дистиллированная вода (реагент 1), 0,5М водный раствор нитрата калия (реагент 2), 7М водный раствор азотной кислоты (реагент 3) и смесь водных растворов 2М плавиковой и 7М азотной кислот (реагент 4). На рис. 1 показаны результаты последовательного выщелачивания ¹³⁷Cs из загрязненного бетона в статических условиях при 20—25 °С. Установлено, что суммарная доля водорастворимой и фиксированной, а также

Рис. 1. Форма нахождения ¹³⁷Cs в образце бетона 1 (□) и 2 (▨)

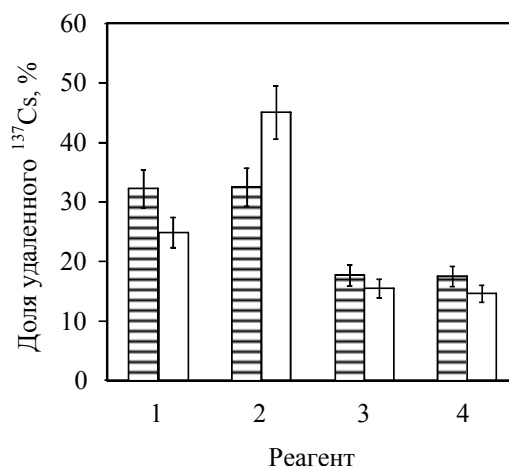
ионообменной и прочнофиксированной форм в разном бетоне одинакова и не зависит от степени загрязнения. Наибольшее количество (до 54%) ^{137}Cs содержится в фиксированной форме, что обусловлено растворением структурной составляющей бетона. Доля прочнофиксированной формы не превышала 5% общего содержания ^{137}Cs в бетоне.

При оценке возможности дезактивации важно знать историю загрязнения объекта, что зачастую проблематично, если речь идет об объектах, снимаемых с эксплуатации, или об отходах неизвестного происхождения. В связи с этим определяли, влияет ли способ загрязнения бетона на форму нахождения в нем радионуклидов, в частности, ^{137}Cs . Проведен эксперимент на модельных образцах цементного камня, полученных путем цементирования водного раствора CsNO_3 удельной активностью $4 \cdot 10^4$ Бк/л с водоцементным отношением, равным 0,7, погружения и выдержки нерадиоактивных образцов цементного камня в растворе с идентичной активностью и составом.

Нерадиоактивные образцы цементного камня получены путем затворения портландцемента марки М500 дистиллированной водой с водоцементным отношением, равным 0,7. Приготовлены образцы с наполнителем в виде кварцевого песка и без наполнителя. На рис. 2, 3 видно, что соотношение форм цезия в образцах, полученных путем цементирования радиоактивного водного раствора и погружения, выдержки нерадиоактивного образца в радиоактивном растворе, не отличается в пределах погрешности. Это утверждение справедливо для образцов как



Р и с. 2. Форма нахождения ^{137}Cs в модельном цементированном (■) и загрязненном образце (□) с водоцементным отношением 0,5 без наполнителя



Р и с. 3. Форма нахождения ^{137}Cs в модельном цементированном (■) и загрязненном образце (□) с водоцементным отношением 0,7 с наполнителем

с наполнителем, так и без него. Доля водорастворимой формы ^{137}Cs в образцах без наполнителя составляет 60—70% (см. рис. 2), что свидетельствует о его слабой фиксации в цементном компаунде. Однако ранее установлено, что концентрация цезия в цементной составляющей велика (см. табл. 4). Повышенное содержание и одновременно слабую фиксацию ^{137}Cs в цементной составляющей можно объяснить большей удельной поверхностью адсорбции. В то же время увеличенная доля водорастворимой формы обуславливается, по-видимому, отсутствием в образцах глинистых минералов, обладающих повышенной сорбционной емкостью по отношению к цезию. Также по большей фиксированной 15—18% и прочнофиксированной форме 14—17% в образцах с наполнителем по сравнению с фиксированной 5—8% и прочнофиксированной форме 2—12% в образцах без наполнителя можно судить о положительном влиянии наполнителя на сорбцию ^{137}Cs бетоном (см. рис. 2, 3).

Результаты лабораторных исследований показывают, что суммарное содержание водорастворимой и ионообменной форм цезия в радиоактивных отходах бетона, как правило, не превышает 50—60%. Таким образом, при использовании реагентов для удаления ионообменной формы цезия можно достичь коэффициента дезактивации отходов бетона, равного 2. Ранее это было показано [8, 9] при испытаниях экспериментальной установки реагентной и электрокинетической дезактивации бетона, в ходе которых также было установлено, что по-

вышение температуры дезактивирующего раствора, а также наложение электрического тока существенно повышают скорость дезактивации за счет удаления водорастворимой и ионообменной форм цезия.

Для достижения более высоких уровней очистки отходов представляет интерес удаление фиксированной формы цезия, содержание которой, как правило, составляет 30—54%. При обработке бетона азотной кислотой происходит растворение связующего с образованием полидисперсной суспензии, которую можно разделить на три фазы: раствор, тонкую взвесь и быстро выпадающий осадок тяжелых частиц наполнителя. Дробленный загрязненный образец 1 заливали 1М раствором HNO_3 и выдерживали до прекращения выделения газообразного CO_2 и установления $\text{pH} \leq 7$. После этого раствор разбавляли дистиллированной водой и отмучивали, активно перемешивая смесь, далее декантировали суспензию и фильтровали через трехслойный бумажный фильтр «синяя лента». Фильтрат, осадок и взвесь с фильтра анализировали γ -спектрометрическим методом. Результаты представлены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5. Распределение ^{137}Cs по фазам

Параметр	Раствор	Взвесь	Осадок
Масса вещества, %	46	9,6	44,4
Содержание ^{137}Cs в фазе, %	35	58	7

Рентгенофазовый анализ показал наличие во взвеси α -кварца SiO_2 , KAlSi_3O_8 — микроклина, $(\text{Na}, \text{Ca})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ — плагиоклаза, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ — браунмиллерита, $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — алюмогидрокарбоната, в осадке — α -кварца SiO_2 , KAlSi_3O_8 — микроклина, $(\text{Na}, \text{Ca})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ — плагиоклаза. Рентгенофазовый анализ сухого остатка фильтрата не выполнен ввиду аморфности фазы.

Взвесь, содержащая глинистые минералы, аккумулирует в себе более половины ^{137}Cs , находящегося в исходном бетоне, при этом ее масса составляет не более 10% общей массы бетона. Осадок, доля которого составляет 44% общей массы бетона, содержит, в основном, оксид кремния и только 7% ^{137}Cs . Отфильтрованный раствор имеет нейтральную среду и солевой со-

став, создающий оптимальные условия для эффективной сорбции из него ^{137}Cs на неорганических сорбентах марки ФНС [10]. Кроме того, доля ^{137}Cs в нем составляет 46%. Это подтверждает данные, полученные в ходе лабораторных исследований, и позволяет дезактивировать бетон с коэффициентом 7—8.

Результаты настоящей работы позволяют сделать вывод о принципиальной возможности реагентной дезактивации отходов строительных материалов и, в частности, бетона от ^{137}Cs . Выбор дезактивирующих реагентов в каждом конкретном случае, по-видимому, будет зависеть от исходной активности отходов, их объема и экономической целесообразности.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Кадры» (мероприятие 1.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимон А.Д., Пикалов В.К. Дезактивация. М.: ИздАТ, 1994. 336 с.
2. Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. М.: Энергоатомиздат, 1983. 115 с.
3. Горбунова О.А. Цементирование твердых радиоактивных отходов методом пропитки высокопроницаемыми растворами. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. МосНПО «Радон». М., 2004. 26 с.
4. Cornell R. Adsorption of cesium on minerals: a review. — J. Radioanal. Nucl. Chem. Art., 1993, № 2, p. 483—500.
5. Горчаков Г.И. Строительные материалы. М.: Высшая школа, 1981. 415 с.
6. Коноплев А.В., Коноплева И.В. Определение характеристик равновесной селективности сорбции радиоцезия почвами и донными отложениями. — Геохимия, 1999, № 2, с. 207—214.
7. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. М.: Атомиздат, 1974. 216 с.
8. Карлин Ю.В., Юрченко А.Ю., Николаев А.Н. и др. Сборка и испытания экспериментальной установки реагентной и электрокинетической дезактивации отходов строительных материалов. — Труды МосНПО «Радон», 2007, вып. 15, с. 11—14.
9. Юрченко А.Ю., Карлин Ю.В., Николаев А.Н. и др. Дезактивация радиоактивного бетона от изотопов урана. — Атомная энергия, 2009, т. 106, вып. 3, с. 176—180.
10. Савкин А.Е., Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А. и др. Возможность применения сорбционного метода для очистки жидких радиоактивных отходов АЭС. — Радиохимия, 1999, т. 41, № 2, с. 172—176.