

рованный по направлению к хранилищам *A* и *B*, деформировался и начал их огищать, формируя подпор в ближней зоне хранилища *B*, также деформируя периферийные ареолы распространения повышенных значений *pH*, значит, содержащих радионуклиды, выходящие за пределы ближней зоны хранилищ *G* и *D* (см. рис. 3, б). Данный пример показывает, что вторичное техногенное воздействие, обусловленное восстановлением инженерных барьеров хранилищ, может стимулировать принятие дополнительных технических решений о необходимости вывода прилегающих территорий из эксплуатации, а не только самих хранилищ.

Число хранилищ и их пространственная ориентация на площадках размещения отходов различны в каждом регионе. Поэтому в зависимости от природно-климатических и геолого-гидрогеологических условий их вывод из эксплуатации должен происходить в определенной последовательности и, очевидно, в определенные временные интервалы. Для каждого участка необходимо использовать свой сценарий, предварительно проводя прогнозные оценки возможных вторичных техногенных воздействий. Единого сценария для вывода из эксплуатации приповерхностных хранилищ, учитывая региональную природную уникальность каждой площадки, нет.

Таким образом, на примерах сценариев вывода из эксплуатации хранилищ радиоактивных отходов показано, что:

восстановление изолирующих свойств инженерных барьеров также является одним из видов техногенного воздействия на окружающую среду;

восстановление защитных свойств только части хранилищ может привести к формированию вторичных периферийных участков радионуклидного загрязнения;

характер изменения гидрогеологических условий техногенного водоносного горизонта в ближней зоне хранилищ должен учитываться при проведении корректирующих воздействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Мартьянов В.В.** Формирование фильтрационных полей вблизи размещения приповерхностных хранилищ радиоактивных отходов. — Атомная энергия, 2008, т. 105, вып. 6, с. 334—338.
2. **Мартьянов В.В.** О качестве свойств геологических барьеров в процессе сооружения и эксплуатации приповерхностных хранилищ радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности. — Медицина труда и промышленная экология, 2009, № 3, с. 7—10.
3. **Коренков И.П., Лашенцова Т.Н., Веселов Е.И. и др.** Радиозкологические подходы к ранжированию радиационно опасных объектов. — Гигиена и санитария, 2011, № 4, с. 16—20.
4. **Соболев И.А., Коренков И.П., Хомчик Л.М., Проказова Л.М.** Охрана окружающей среды при обезвреживании радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1989.
5. **Мартьянов В.В.** Техногенез и его влияние на миграцию радионуклидов на участках размещения приповерхностных хранилищ. — Атомная энергия, 2010, т. 109, вып. 6, с. 339—343.
6. **Мартьянов В.В., Коренков И.П.** Поведение радионуклидов при их длительном хранении в хранилищах приповерхностного типа. — АНРИ, 2011, № 1, с. 49—55.
7. **Шарафутдинов Р.Б., Кузнецов Л.А., Денисов В.А. и др.** О ранжировании хранилищ твердых радиоактивных отходов предприятий ядерного топливного цикла по потенциальной опасности. — Ядерная и радиационная безопасность, 2010, № 1, с. 10—15.

Поступила в Редакцию 1.03.12

УДК 621.039.73.666.94

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ ПОРИСТЫХ ЦЕМЕНТНЫХ МАТРИЦ

Варлаков А.П., Германов А.В. (ОАО «ВНИИНМ», г. Москва)

Большой класс радиоактивных отходов представлен жидкими органическими отходами, для переработки которых применяют термические методы: сжигание и пиролиз. Для некоторых отходов предлагают очистку, окисление и кислотное растворение [1]. Перечисленные методы требуют сложного и дорогостоящего обо-

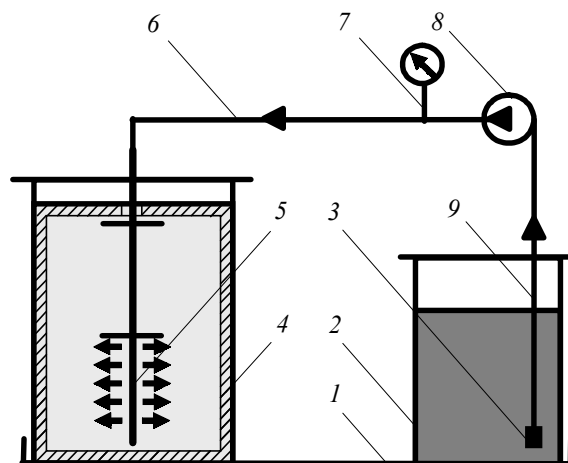
рудования и высокой квалификации персонала. Переработка отходов сопровождается образованием вторичных радиоактивных и часто химически вредных отходов. Так как методы направлены, как правило, на переработку отходов определенного состава, то их применение может быть экономически целесообразным только при

их больших объемах. Поскольку многие органические отходы накапливались на атомных предприятиях без переработки и представляют в настоящее время смеси различных веществ, их переработка и кондиционирование являются сложной технической задачей.

При сравнительно небольших объемах отходов рационально применение более простых методов, которые обеспечивают качество упаковок для хранения или захоронения, хотя и в некоторых случаях увеличивают объем конечного продукта кондиционирования. Одним из таких методов является цементирование совместно с водными солевыми отходами. Введение органических отходов без предварительной подготовки в цементный раствор не позволяет включать в конечный продукт более 4—5% по массе. Цементный компаунд до 15% по массе можно наполнить при предварительном суспензировании отходов [2].

Целью настоящей работы является разработка иммобилизации жидких органических радиоактивных отходов пропиткой пористых цементных матриц, обеспечивающей высокое наполнение отходами конечного компаунда [3]. Сущность технологии заключается в следующем. Сначала готовится пористая цементная матрица, размещенная в первичной упаковке — контейнере объемом 100 или 200 л. В возрасте твердения не менее 28 сут, когда основные процессы гидратации цемента заканчиваются, отходы через заранее установленное в контейнере питающее устройство закачиваются в поровое пространство, в результате чего цементная матрица пропитывается ими (см. рисунок).

Методика исследований. В исследованиях использовали жидкие отходы следующего вида: раствор трибутилфосфата (ТБФ) в синтине, сцинтиллятор, нефтяное масло (табл. 1).



Технологическая схема процесса пропитки: 1 — поддон; 2 — транспортный контейнер с жидкими органическими радиоактивными отходами; 3 — механический фильтр; 4 — контейнер с пористой цементной матрицей; 5 — питающее устройство; 6 — трубопровод подачи жидких органических радиоактивных отходов; 7 — манометр; 8 — дозирующий насос; 9 — трубопровод всасывания жидких органических радиоактивных отходов

Была разработана композиция, которая позволяет получать цементную матрицу прочностью на сжатие на 28-е сут твердения более 5 МПа, пористостью около 70%, с однородными равномерно распределенными пораами размером 0,01—0,05 мм. Для этого сначала с помощью высокоскоростного генератора стандартным способом из водного раствора пенообразователя получали монодисперсную устойчивую пену максимальной кратностью, которую затем перемешивали в типовом смесителе с цементной композицией. Качественный и количественный состав композиции варьировали. Концентрация пенообразователя составляла 0,1—0,6% по массе, водоцементное отношение — 0,4—1. В качестве основы композиции использовали тонкомолотый цемент и портландцемент марки ПЦ 500. Тонкомолотый цемент способен увеличивать пористость матрицы за счет уменьшения

Т а б л и ц а 1. Характеристики жидких радиоактивных отходов

Отходы	Раствор ТБФ в синтине	Сцинтиллятор	Нефтяное масло
Внешний вид	Масляная жидкость темно-коричневого цвета с примесью воды, осадком, запахом керосина	Масляная жидкость фиолетового цвета с резким запахом	Масляная жидкость темно-коричневого цвета без запаха
Вязкость, Па·с	0,003	0,010	0,058
Плотность, г/см ³	0,84	0,99	0,87
Удельная активность, Бк/м ³	$\Sigma\alpha 2 \cdot 10^8$	$\Sigma\alpha 4,6 \cdot 10^6$ $\Sigma\beta 1,1 \cdot 10^9$	$\Sigma\alpha 1,6 \cdot 10^4$

толщины межпоровых перегородок при сохранении ее прочности [4]. Соотношение тонкомолотого и портландцемента варьировали от 1:5 до 1:1. В состав цементной композиции вводили также модифицирующие добавки. Для увеличения однородности порового пространства добавляли в количестве 0,5—3% по массе мелкодисперсный порошок оксида железа (III), препятствующий слипанию и деформации пузырьков воздуха в начальные сроки твердения. Применяли карбонат кальция для ускорения твердения матрицы в ранние сроки, что предотвращало оседание пены и последующую усадку, а также неравномерное распределение пор по объему матрицы. Количество карбоната кальция варьировали от 1 до 5% по массе. Для сорбции органических веществ и радионуклидов в цементную композицию вводили бентонитовый глинопорошок в количестве 5—10% по массе. Общую пористость, структуру порового пространства, прочностные свойства матрицы исследовали в разные сроки твердения.

Для определения и прогнозирования технологических параметров, обеспечивающих равномерный режим пропитки и высокое наполнение отходами конечного продукта, исследовали пропитку цементных матриц элементарного объема с кратно уменьшенными размерами бочки объемом 200 л и на основании экспериментальных данных разработали математическую модель.

Прежде всего рассчитали ожидаемое гидравлическое сопротивление матрицы ΔP при заданных технологических параметрах по уравнению гидродинамики прохождения жидкости через пористые слои [5]

$$\Delta P = \lambda \frac{h \rho w^2}{2d}, \quad (1)$$

где h — высота матрицы, м; ρ — плотность отходов, кг/м³; $w = w_d/\phi$ — скорость движения жидкости в порах, м/с, связанная с линейной скоростью w_d ; ϕ — объемное наполнение матрицы отходами; d — средний размер пор, м. Коэффициент гидравлического сопротивления находили по обобщенной зависимости от критерия Рейнольдса $\lambda = 133/\text{Re} + 2,34$, где $\text{Re} = \omega_d d \rho / (\mu \phi)$; μ — вязкость отходов, Па·с. Затем под давлением, равным ожидаемому гидравлическому сопротивлению, цементную матрицу

пропитывали отходами, определяли линейную скорость пропитки, наполнение компаунда отходами, степень пропитки (объемное наполнение отходами к общей пористости матрицы). Для оценки справедливости уравнения (1) был проведен анализ экспериментальных и расчетных данных.

При выводе математической модели на основе уравнения (1) оценили влияние технологических параметров на объемное наполнение отходами конечного продукта. С привлечением экспериментальных данных пропитки цементной матрицы элементарного объема с применением дисперсионного анализа определили влияние на объемное наполнение матрицы отходами линейной скорости пропитки, вязкости отходов, вида пористости матрицы (размер, количество пор, их распределение) и рассчитали уравнение регрессии влияния. Определили коэффициент гидравлического сопротивления, который выражается в виде функции от критерия Рейнольдса $\lambda = f(\text{Re}) = A/\text{Re}$, зависящей от режима движения жидкости, структуры порового пространства материала и природы жидкости [6] (A — численный коэффициент).

С помощью разработанной математической модели рассчитали параметры метода и провели опытно-промышленные испытания пропитки цементной матрицы, размещенной в стандартной 200-литровой бочке. На основании испытаний разработали технологический процесс.

Были исследованы регламентированные свойства конечного продукта: прочность на сжатие, морозо- и водостойкость, скорость выщелачивания ¹³⁷Cs и ²³⁸U. Кроме того, были определены показатели пожаровзрывоопасности отходов в закрытом тигле (температура вспышки и воспламенения) до пропитки в исходном состоянии и после пропитки в цементной матрице, а также надежность закрепления в матрице центрифугированием образцов объемом до 120 см³ в течение 1,5 ч.

Результаты. Было определено, что композиция для приготовления пористой цементной матрицы требуемого качества содержит тонкомолотый и портландцемент в соотношении 1:3, мелкодисперсный порошок оксида железа (III) в количестве 1,5% по массе, карбонат кальция в количестве 3% по массе, бентонитовый глинопорошок в количестве 10% по массе. Водоцементное отношение цементного раствора со-

Таблица 2. Результаты пропитки матриц элементарного объема

Параметр	ТБФ в синтине	Сцинтил- лятор	Нефтяное масло
Расчетное избыточное давление, 10^{-2} МПа	0,5—1	1—4	2—8
Линейная скорость, см/мин:			
расчетная	1—3	1—3	0,4—1
экспериментальная	0,5—1	0,5—1,5	0,2—0,5

ставляет 0,5—0,6, концентрация пенообразователя в растворе — 0,2—0,5%. При таких параметрах формируется цементная матрица прочностью 5,5—9 МПа, пористостью 50—70%, без усадочных деформаций при твердении и с более 90% равномерно распределенных по объему пор размером 0,01—0,05 мм.

Экспериментальная пропитка цементных матриц элементарного объема при давлении, близком к расчетному гидравлическому сопротивлению, показала, что при варьировании технологических параметров (давление пропитки, вид отходов, пористость и объем матрицы) линейная скорость пропитки превышает экспериментальную в среднем в 2 раза (табл. 2). Для всех отходов в зависимости от пористости матрицы степень пропитки составила 0,8—0,9, наполнение отходами 43—61% по объему, или 40—50% по массе.

Опытно-промышленные испытания показали, что расчетные давление и линейная скорость достигаются при пропитке раствором ТБФ в

синтине 45—90 л/ч, сцинтиллятором — 30 л/ч, нефтяным маслом — 21 л/ч (табл. 3). Степень пропитки и наполнение цементного компаунда зависели от вида пористости и варьировала в пределах 0,84—0,91 и 56—64% по объему (47—52% по массе).

Исследования показали, что прочность цементного компаунда после пропитки на 28-е сут твердения составляет 5,5—9 МПа. После испытаний на морозо- и водостойкость прочность на сжатие не снижается и составляет также 5,5—9 МПа. Скорость выщелачивания ^{137}Cs и ^{238}U на 28-е сут испытаний равна $(8,5—9,3)10^{-4}$ и $(3,5—7,3)10^{-4}$ г/(см²·сут) соответственно, скорость выщелачивания органических компонентов на 56-е сут — $\sim 10^{-6}$ г/(см²·сут). При центрифугировании пропитанных образцов с относительной центробежной силой до 90 м/с² ($\sim 9g$) отходы из матрицы не выделяются. Температура вспышки и воспламенения исходного раствора ТБФ в синтине составляет 89 и 118 °С, вспышка и воспламенение отходов в цементной матрице после пропитки — при 128 и 140 °С соответственно.

Разработка математической модели технологического процесса. Исследования показали, что на объемное наполнение конечного компаунда оказывает влияние только пористость матрицы П. Это влияние описывает уравнение регрессии линейного типа

$$\varphi = a\Pi + b, \quad (2)$$

где $a = 1,175$; $b = -0,187$.

Таблица 3. Результаты опытно-промышленных испытаний пропитки цементной матрицы, размещенной в стандартной 200-литровой бочке

Отходы	Производительность, л/ч	Общая пористость матрицы, %	Давление, 10^{-2} МПа	Линейная скорость, см/мин	Время, ч	Наполнение, % по объему
Раствор ТБФ в синтине	17	53	1,2	0,29	4,3	44
	17	55	1,3	0,28	3,9	45
	17	60	1	0,26	4,1	49
	17	70	1	0,21	3,8	60
	17	70	1,1	0,22	3,6	59
	21	62	1,5	0,31	3,4	51
	30	70	2,2	0,37	3	61
	45	70	3,6	0,54	1,7	62
	45	67	4,2	0,6	1,9	56
	75	70	4,7	0,88	1,4	64
	90	70	5,3	1,1	1,1	61
Сцинтиллятор	30	70	5	0,35	3,4	64
Нефтяное масло	21	70	24	0,25	4,8	59

Зависимость коэффициента гидравлического сопротивления от критерия Рейнольдса выражается уравнением регрессии степенного типа

$$\lambda = 280/\text{Re}. \quad (3)$$

После подстановки в уравнение (1) расчетных зависимостей (2), (3) получим математическую модель пропитки в виде зависимости гидравлического сопротивления матрицы ΔP от комплекса технологических параметров

$$\Delta P = 140 \frac{h \mu w_d}{d^2 (a\Pi + b)}. \quad (4)$$

Обсуждение. Разработанный способ приготовления пористой цементной матрицы прост и позволяет получить компаунд требуемого качества, размещая его в контейнерах различной геометрии и объема. Технологические параметры обеспечивают равномерный режим пропитки и высокое наполнение отходов конечного продукта.

Очевидно, что вид пористости матрицы влияет не только на объемное наполнение конечного продукта отходами, но и на степень пропитки. Доля открытой пористости повышается при увеличении общей пористости матрицы с 50 до 70%, что обуславливает рост степени пропитки конечного продукта в среднем с 0,8 до 0,9.

Уравнение (1) справедливо описывает взаимосвязь технологических параметров пропитки. Математическая модель пропитки цементных матриц содержит комплекс технологических параметров и позволяет управлять процессом. В технологическом процессе линейная скорость пропитки определяется производительностью дозирующего оборудования. Для практического применения математическую модель (4) можно преобразовать с использованием выражения

$$w_d = hG/\varphi V,$$

где G — производительность оборудования, $\text{м}^3/\text{с}$; V — объем пористой цементной матрицы, м^3 . После преобразования математическая модель пропитки цементных матриц принимает вид

$$\Delta P = 140 \left(\frac{h}{d_n (a\Pi + b)} \right)^2 \frac{\mu G}{V}. \quad (5)$$

Проверка адекватности математической модели пропитки (5) результатам испытаний пока-

зала, что расчетные и экспериментальные технологические параметры хорошо согласуются. Свойства конечного продукта соответствуют регламентированным требованиям, предъявляемым к цементной матрице. Закрепление отходов в матрице надежное. Пожаровзрывоопасность отходов в конечном продукте по сравнению с их исходным состоянием до пропитки снижается. Размещение цементной матрицы для пропитки в бетонной обечайке, предусмотренное разрабатываемой технологией, исключает возможность вспышки и воспламенения отходов при транспортировании и долговременном хранении.

Выводы. Органические отходы могут быть иммобилизованы пропиткой пористых цементных матриц, размещенных в контейнерах разной формы и объема, с получением конечного продукта регламентированного качества. Метод приготовления цементных матриц прост, используемые материалы недороги, широко распространены и имеют хорошо изученные свойства.

В зависимости от вида отходов пропитка пористых цементных матриц в стандартных контейнерах объемом 200 л составляет 21—90 л/ч при линейной скорости 0,3—1,1 см/мин. Степень наполнения конечного продукта отходами достигает 56—64% по объему, или 47—52% по массе, что в 2,5—10 раз превышает показатели существующих на сегодняшний день технологий иммобилизации органических отходов.

Разработанная математическая модель позволяет прогнозировать оптимальные параметры пропитки и производительность дозирующего оборудования при иммобилизации различного вида отходов.

Разработанный метод имеет следующие преимущества:

исключается отрицательное влияние органических веществ на процессы приготовления и твердения цементного компаунда;

технологический процесс прост;

переработка и кондиционирование отходов возможны непосредственно в местах их образования, что позволяет транспортировать отходы в кондиционированном виде к месту долговременного хранения, существенно повышая радиационную безопасность обращения с ними;

для повышения производительности переработки отходов возможна пропитка одновременно нескольких контейнеров с цементной матрицей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варлаков А.П., Германов А.В. Исследование методов цементирования органических жидких радиоактивных отходов. — Безопасность жизнедеятельности, 2010, № 10, с. 42—48.
2. Варлаков А.П., Горбунова О.А., Невров Ю.В. и др. Способ цементирования жидких радиоактивных отходов, содержащих минеральное масло и/или органические жидкости, и устройство для его осуществления. Патент RU № 2317605, G 21 F 9/16. — Бюл. «Изобретения и полезные модели», 2008, № 5, ч. 3, с. 724.
3. Варлаков А.П., Горбунова О.А., Германов А.В. и др. Способ кондиционирования жидких радиоактивных отходов. Патент RU № 2361300 C1, G 21 F 9/16. — Там же, 2009, № 19, ч. 2, с. 812.
4. Коломацкий С.А. Теплоизоляционный пенобетон на высокодисперсных цементах. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2001. 17 с.
5. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971.
6. Матюхин Н.М., Портяной А.Г., Сорокин А.П., Титов П.А. Гидравлическое сопротивление капиллярно-пористых структур (анализ и обобщение данных). ФЭИ-2528, 1996. 40 с.

Поступила в Редакцию 20.02.12

УДК 621.039.73:666

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В РОТОРНОМ КАЛЬЦИНАТОРЕ

Кащеев В.А., Подымова Т.В. (ОАО «ВНИИНМ», г. Москва)

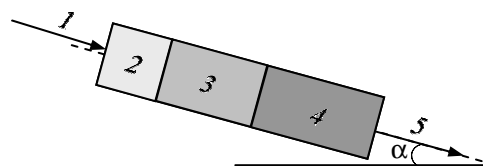
Подготовка жидких радиоактивных отходов к длительному хранению или захоронению предполагает их перевод в твердые формы, обладающие химической, термической, радиационной устойчивостью и долговременной стабильностью при хранении и захоронении [1]. В случае жидких высокоактивных отходов получение материала с указанными свойствами должно предусматривать удаление жидкой фазы, разложение подверженных радиолитическому распаду солей и включение оставшегося твердого вещества в стекло- или минералоподобную матрицу.

Одним из перспективных вариантов иммобилизации жидких радиоактивных отходов является двухстадийная схема с роторным кальцинатором для упаривания отходов и индукционным плавителем с холодным тиглем для остекловывания полученного вещества [2]. Для отработки конструкции и выбора оптимального технологического режима работы установки переработки по двухстадийной схеме необходимо создание математических моделей входящих в установку аппаратов. Настоящая статья посвящена описанию математической модели роторного кальцинатора.

Основной частью роторного кальцинатора является вращающаяся цилиндрическая труба (реторта), помещенная во внешнее нагревательное устройство. На вход кальцинатора подаются жидкие отходы (рис. 1). В процессе их продвижения по аппарату происходят нагрев и испаре-

ние жидкой фазы. Оставшееся после испарения твердое сыпучее вещество, соприкасаясь с горячими стенками кальцинатора, претерпевает химические изменения — происходит разложение солей с образованием оксидов (кальцинация). На выходе из аппарата должно сформироваться химически стабильное сыпучее вещество.

Для описания указанных преобразований вещества в кальцинаторе гипотетически выделим небольшой объем из потока вещества, входящего в кальцинатор. Будем считать, что выделенный условный объем вещества мал. Тогда можно считать, что перечисленные процессы трансформации вещества протекают последовательно. В этом случае в кальцинаторе могут быть условно выделены три зоны (см. рис. 1). В первой зоне поступившая в аппарат жидкость нагревается до температуры кипения, во второй свободная вода испаряется, в третьей удаляется связанная вода и происходит кальцинация. Процессы, протекающие в каждой из трех зон, имеют особенности и могут рассматриваться независимо.



Р и с. 1. Схема роторного кальцинатора: 1, 5 — входящий и выходящий поток соответственно; 2, 3, 4 — длина зоны нагрева, испарения, кальцинации соответственно; α — угол наклона оси реторты к горизонту