

6. Шабалин Е.П. Импульсные реакторы на быстрых нейтронах. М.: Атомиздат, 1967.
7. Багдасаров Ю.Е., Пинхасик М.С., Кузнецов И.А. и др. Технические проблемы реакторов на быстрых нейтронах. М.: Атомиздат, 1969.
8. Цыканов В.А. Тепловыделяющие элементы для исследовательских реакторов. ГНЦ РФ — НИИАР, Димитровград, 2001.

9. Бобылев А.И., Елсуков С.Н., Ровный С.И. и др. Изготовление топливных таблеток из диоксида плутония. — Атомная энергия, 2004, т. 96, вып. 1, с. 74—76.
10. Богомолов А.М., Каминский А.С., Молодцов А.Д. и др. Основные характеристики критического стенда ГРОГ и задачи изучения физики ВТГР. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1981, вып. 3(10), с. 17—21.

Поступила в Редакцию 16.11.06

УДК 621.039.73.666.94

ОТВЕРЖДЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МОРСКИХ СОЛЕЙ НА МОДУЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ

Епимахов В.Н., Олейник М.С., Смирнов В.Д., Алешин А.М. (НИТИ им. А.П. Александрова)

При эксплуатации транспортных ядерных энергетических установок (ЯЭУ) образуются жидкие радиоактивные отходы, часто содержащие значительное количество морских солей. Для их обезвреживания предусматривалось использование судовых установок переработки радиоактивных вод (спецтанкер «Амур» на Северном и «Пинега» на Тихоокеанском флоте). По предложенной технологии радиоактивные концентраты планировалось включать в битумные компаунды [1]. Однако битумирование в связи с пожаровзрывоопасностью процесса, пластичностью и горючестью (температура вспышки менее 300 °С) отвержденных продуктов заменяется на технологически более простое, безопасное и малоэнергоёмкое цементирование.

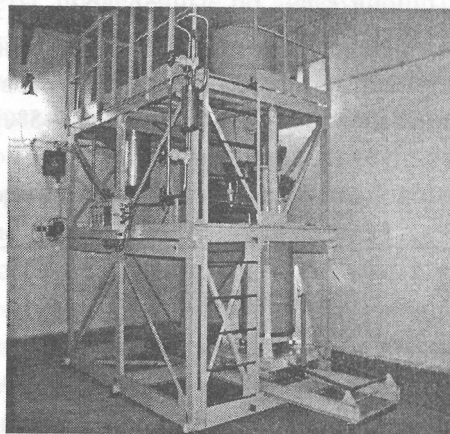
Цементирование при отверждении радиоактивных концентратов путем простого смешения компонентов обеспечивает получение прочных и негорючих продуктов, сохраняющих целостность даже при транспортных авариях. Так, цементные блоки не теряют свою форму после получасовой выдержки при 800 °С, при механической прочности 10 МПа сохраняют целостность при падении с высоты 9 м [2]. Однако по прочности фиксации радионуклидов цементные компаунды значительно уступают битумным.

Определяющий соледержание морских солей хлористый натрий (NaCl) с битумом химически не взаимодействует, и поэтому скорость его выщелачивания и ^{137}Cs из битумных компаундов составляет менее $1 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут) [3], что считается безопасным для захоронения в грунтовых могильниках [4]. В то же время в це-

ментных компаундах присутствие хлоридов приводит к вымыванию из них кальция, выщелачиваемость ^{137}Cs даже через 150 сут составляет свыше $1 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут) [3], что не допускает возможность захоронения в типовых бетонных хранилищах [5].

Разработанная установка цементирования для отверждения концентратов жидких радиоактивных отходов транспортных ЯЭУ может использоваться в мобильном варианте, характеризуется компактностью, низкой энергоёмкостью и высокой универсальностью, модульный принцип компоновки (масса модулей 1000 и 2000 кг, габариты 3500×1350×2000 и 3500×2600×2000 мм) облегчает ее размещение в приспособленных помещениях [6] (см. рисунок).

Цементный компаунд готовится непосредственно в первичной упаковке (200-литровой металлической бочке) с встроенной мешалкой. Установка имеет следующие технические характеристики: производительность



Внешний вид модульной установки цементирования в сборе

1 бочка/ч, потребляемая электрическая мощность до 5 кВт·ч, солесодержание концентрата отходов до 200 г/л, объемная активность отходов до $3,7 \cdot 10^5$ Бк/л. В этой же бочке отходы затем и захоранивают. Это не только исключает необходимость транспортирования цементного раствора, но и сводит к минимуму возможность загрязнения рабочей площадки радионуклидами.

Для отверждения применяли портландцемент марки 400, в качестве сорбционной добавки — кембрийскую глину Ленинградской области. Отверждению подвергали растворы солесодержанием 0,3, 70 и 200 г/л. Раствороцементное отношение поддерживали равным 0,65—0,75, сорбционная добавка глины составляла 10% массы цемента.

Если при солесодержании 0,3 г/л раствороцементное отношение, равное 0,75, обеспечивало схватывание всего объема воды, то для концентратов солесодержанием 70 и 200 г/л при этом наблюдалось расслоение цементной смеси с выделением сверху свободной (несвязанной) воды. Поэтому для связывания всего объема отходов при отверждении концентратов морских солей использовали более низкое раствороцементное отношение ~0,65. В этом случае при перемешивании достигалось равномерное распределение компонентов в цементном компаунде, наблюдался разогрев компаунда до 50 °С и отсутствовало отделение свободной жидкой фазы.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что повышение солесодержания концентратов с 0,3 до 70 г/л не только требует уменьшения раствороцементного отношения с 0,75 до 0,65, но и приводит к увеличению прочности цементных компаундов в 1,5 раза — с 20—24 до 30—33 МПа. С переходом с пресной на засоленную воду деформация отвержденных продуктов при разрушении меняется с упругой (3—5%) на

пластичную (5—10%) и удельное напряжение для полного разрушения достигает 40 МПа. В то же время при одинаковом раствороцементном отношении с ростом солесодержания концентрата с 70 до 200 г/л прочность цементных компаундов снижается с 30—33 до 17,5—23,5 МПа. Вероятно, при солесодержании 200 г/л для поддержания такой же высокой прочности (более 30 МПа) раствороцементное отношение следует уменьшить до 0,6.

По данным МАГАТЭ считается, что для исключения возможности разрушения отвержденного продукта при транспортировке в случае аварийной ситуации необходимо, чтобы прочность цементного камня была не ниже 10 МПа [2]. Таким образом, продукты отверждения концентратов солесодержанием до 200 г/л обладают достаточной механической прочностью для безопасной транспортировки.

По отечественным нормативным документам [7] считается, что минимально допустимая прочность отвержденных продуктов не менее 5 МПа не должна теряться в условиях не только воздушного хранения, но и при затоплении в течение 3 месяцев. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что даже при отверждении концентратов солесодержанием 200 г/л конечный продукт сохраняет достаточную прочность 17,5—23 МПа при выдержке как в пресной, так и в морской (34,5 г/л) воде.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что после поверхностного вымывания через две недели выщелачивание ^{137}Cs во всех случаях составляет менее $1 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут), т.е. цементные компаунды на основе концентратов морских солей удовлетворяют нормативным требованиям. В начальный период времени наибольшее выщелачивание ^{137}Cs наблюдается из образцов с максимальным соленаполнением за счет поверхностного растворения солей, тогда как в диффузионном режиме выщелачивание выравнивается.

Таблица 1. Характеристика цементных компаундов, содержащих морские соли

Марка цементного образца	Солесодержание, г/л	Раствороцементное отношение	Степень наполнения по солям, %	Коэффициент увеличения объема	Предел прочности на сжатие после выдержки, МПа		
					Влажный воздух	Дистиллят	Морская вода
0,3КЦ	0,3	0,75	0,01	1,35	20—24	—	—
70КЦ	70	0,66	2,56	1,53	30—33	—	—
200КЦ	200	0,64	6,92	1,56	17,5—23,5	17,5—25,0	19—23

Таблица 2. Выщелачивание ^{137}Cs и NaCl из цементных компаундов, г/(см²·сут)

Марка образца	Среда хранения	1 сут	7 сут	14 сут	28 сут	45 сут	60 сут	90 сут
70КЦ	Морская вода	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	Пресная вода:							
	^{137}Cs	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
	NaCl	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
200КЦ	Пресная вода	$7 \cdot 10^{-2}$	$23 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, продукты отверждения концентратов морских солей портландцементом с добавкой глины при удельной β -активности менее $1 \cdot 10^5$ Бк/кг согласно данным МосНПО «Радон» [4] могут храниться в простейших грунтовых могильниках траншейного типа, что значительно сокращает затраты на захоронение. Глинистые грунты благодаря слабой водопроницаемости (до $1 \cdot 10^{-3}$ м/сут) и хорошим сорбционными свойствам (свыше 10 мг-экв на 100 г) препятствуют распространению не только радионуклидов (коэффициент распределения ^{137}Cs свыше 800), но и солевых компонентов отходов (NaCl) [8].

При длительных сроках хранения выщелачивание определяется в основном диффузионным процессом перехода радионуклидов из глубины блока к его поверхности, в начальный период — поверхностным вымыванием [9]. Диффузионные характеристики образцов цементных компаундов, рассчитанные на основании экспериментальных данных выщелачивания ^{137}Cs и NaCl , приведены в табл. 3.

Таблица 3. Диффузионные характеристики цементных компаундов

Марка образца	Выщелачивающая среда	Фактор поверхностного выщелачивания, см	Коэффициент диффузии, см ² /сут
70КЦ	Морская вода	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$
	Дистиллят:		
	^{137}Cs	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-7}$
	NaCl	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
200КЦ	Дистиллят	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-7}$

Считается, что для безопасной транспортировки и захоронения отходов коэффициент диффузии цезия в бетонных стенках контейне-

ров не должен быть больше $1 \cdot 10^{-12}$ м²/с ($8,64 \cdot 10^{-4}$ см²/сут) [10]. Для цементных блоков, полученных на модульной установке, коэффициент диффузии цезия в цементной матрице в 10 тысяч раз ниже, хлористого натрия — не более $1,4 \cdot 10^{-5}$ см²/сут.

Известно, что при отверждении радиоактивных концентратов хлористого натрия без использования сорбционных добавок для цементных блоков коэффициент диффузии по NaCl и цезию равен 10^{-3} см²/сут, для битумных компаундов — 10^{-6} см²/сут [3]. Таким образом, продукты отверждения концентратов морских солей цементированием с сорбционной добавкой глины не уступают битумным продуктам по прочности фиксации не только цезия, но и NaCl . В то же время для безопасного захоронения отвержденных отходов непосредственно в грунт считается, что глинистые породы должны иметь коэффициент диффузии по NaCl не более $3 \cdot 10^{-1}$ см²/сут, по цезию — не более $1 \cdot 10^{-3}$ см²/сут [8].

При захоронении цементных блоков в 200-литровых бочках отношение их объема к площади поверхности будет составлять 10 см³/см². Расчеты, проведенные по диффузионным характеристикам компаундов на основе концентратов морских солей [9], показывают, что максимальный выход из них ^{137}Cs в окружающую среду (с учетом периода полураспада 30 лет) приходится на первые десятилетия и в пресной воде не превышает 0,4—0,6%, в морской воде — 0,3% исходного содержания. В то же время выход из отвержденных продуктов в окружающую среду хлористого натрия может достигать в первый год 2%, в дальнейшем до 0,8% в год исходного соленаполнения. Следовательно, полный выход из блоков солей может наступить не ранее

120 лет, тогда как ^{137}Cs за это время (четыре периода полураспада) уже снизит свою исходную активность в 16 раз.

Экологическая опасность радиоактивных отходов для окружающей среды характеризуется индексом потенциальной опасности, определяющим, какой объем питьевой воды может быть загрязнен до опасных значений единицей объема отходов. При отверждении жидких отходов опасность уменьшается, и коэффициент снижения этого индекса характеризует эффективность матричного материала по иммобилизации отходов [11]. Для концентратов морских солей при их включении в портландцемент с сорбционной добавкой глины коэффициент снижения индекса потенциальной опасности составляет 250—330, тогда как при включении концентратов жидких отходов в битум — около 113.

При аварийном затоплении радиоактивных цементных компаундов, предусмотряемом РД 95 10497-93 [7] на срок до 90 сут, выход радиоактивного цезия в пресной воде не превышает 0,31—0,56%, в морской воде — 0,25% исходного содержания. Следовательно, даже при попадании в случае аварии при транспортировке на дно моря эти отходы не вызовут значительного загрязнения окружающей среды.

Таким образом, на основе концентратов морских солей активностью до 370 кБк/л на модульной установке цементирования могут быть получены цементные компаунды, удовлетворяющие отечественным и международным требованиям и пригодные для безопасной транспортировки и захоронения в открытом грунте [12]. Следует учитывать, что экологическая безопасность обеспечивается и при авариях (падение, пожар, затопление).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынов Б.В., Кожин Е.Г., Трушков Н.П. и др. Оптимизация технологии и опытно-промышленная переработка жидких радиоактивных отходов Тихоокеанского флота. — Атомная энергия, 1999, т. 87, вып. 1, с. 53—57.
2. Bonnevie-Svendsen M., Tallberg K., Aittola P. e.a. Studies on the incorporation of spent ion-exchange resins from nuclear power plants into bitum and cement. — In: Symp. on the Ion-Site Management of Power Reactor Wastes. Zurich, 26—30 Marh, 1979. Paris, 1979, p. 155—174.
3. Кэрнер В. О выщелачивании отвержденных низко- и среднеактивных радиоактивных концентратов отходов. — В кн.: Исследования в области обезвреживания жидких, твердых и газообразных радиоактивных отходов и дезактивации загрязненных поверхностей. Материалы научно-техн. конф. СЭВ (Колобжеж, Польша, 2—7 октября 1972). Варшава, СЭВ, 1973, вып. 1, с. 291—299.
4. Баженов Ю.М., Волкова О.И., Духович Ф.С. и др. Условия безопасности при хранении радиоактивных цементов. — Изотопы в СССР, 1970, т. 17, с. 17—22.
5. Alder I., Houriel I. Concept for experimental control of radioactive waste to be disposed of cement in Switzerland. — In: Proc. Intern. Sem. on Radioactive Waste Product. Suitability for Final Disposal. 10—13 June 1985, Jülich, p. 54—65.
6. Харитонов И.А., Виллелевельде Н.Д., Епимахов В.Н. и др. Сертификация комплексной технологии и оборудования для переработки жидких радиоактивных отходов ядерных энергетических установок. Тезисы докл. научно-техн. сов. «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике». Сосновый Бор, 16—18 октября 2001 г., с. 29—31.
7. Качество компаундов, образующихся при цементировании жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровней активности. Технические требования. РД 9510497-93. М., Минатом РФ, 1993.
8. Кедровский О.Л., Шишиц И.Ю., Леонов Е.А. и др. Основные направления решения проблемы надежной изоляции радиоактивных отходов в СССР. — Атомная энергия, 1988, т. 64, вып. 4, с. 287—295.
9. Сорокин В.Т., Шведов А.А., Попова О.С. и др. Разработка защитных контейнеров для низко- и среднеактивных отходов. — Экологическая химия, 1997, № 3, с. 187—190.
10. Епимахов В.Н., Олейник М.С. Оценка экологической опасности продуктов цементирования концентратов минерализованных жидких радиоактивных отходов. — Там же, с. 9.
11. Баринев А.С., Ожован М.И., Соболев И.А. и др. Потенциальная опасность отвержденных радиоактивных отходов. — Радиохимия, 1990, т. 32, вып. 4, с. 127—131.
12. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Смирнов В.Н., Аleshin А.М. Способ переработки жидких радиоактивных отходов. Патент РФ № 2200995. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2003, № 8, с. 240.