

УДК 621.039.73

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ОТРАБОТАВШИХ ФИЛЬТРОМАТЕРИАЛОВ И ШЛАМОВ ЛЕНИНГРАДСКОЙ АЭС

*Киселев-Дмитриев А.Л., Масанов О.Л., Захарова К.П. (ФГУП ВНИИНМ
им. А.А. Бочвара), Тишков В.М., Черемискин В.И. (Ленинградская АЭС)*

При эксплуатации АЭС образуются жидкие радиоактивные отходы, к которым относятся солевые концентраты, пульпы фильтроматериалов и шламы. В соответствии с принятой в настоящее время концепцией длительному хранению на АЭС и последующему захоронению подлежат только кондиционированные отходы, т.е. переведенные в форму, уменьшающую их возможное вредное воздействие на человека и окружающую среду. Это приводит к необходимости переводить жидкие отходы в твердую форму, отвечающую нормативным требованиям. Для отверждения солевых концентратов в настоящее время на Ленинградской АЭС используется битумирование. Пульпы фильтроматериалов планируется отверждать цементированием, т.е. их включением в неорганическое вяжущее.

В основу разрабатываемой технологии положен способ переработки жидких радиоактивных отходов путем их включения в вяжущее, содержащее на 100 в.ч. радиоактивных отходов 18—100 в.ч. металлургического шлака, 16—70 в.ч. портландцемента, 6—20 в.ч. глины, 2—4 в.ч. щелочи и 2—8 в.ч. жидкого стекла (патент РФ № 2116682).

Использование металлургического шлака в качестве компонента вяжущего для отверждения жидких отходов и бентонитовой глины в качестве добавки, закрепляющей в матрице ^{137}Cs , известно давно. Однако оптимальные параметры процесса в значительной степени зависят от характеристик компонентов вяжущего, затворяющего раствора и состава отверждаемых отходов.

В исследованиях в качестве основного компонента вяжущего использовали доменный шлак Череповецкого металлургического комбината, состав которого приведен в табл. 1. Шлак размалывали до удельной поверхности 3000—3400 см²/г, измеренной с помощью поверхностемера ПМЦ-500.

Т а б л и ц а 1. Химический состав доменного шлака и бентонитовой глины

Матричный материал	Компоненты матричного материала, % по массе										потери при прокаливании
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	S	TiO ₂	K ₂ O+Na ₂ O	
Шлак Череповецкого металлургического комбината	40,9	36,9	9,4	2,3	—	10,8	0,25	0,88	1,27	—	—
Глина Пикалевского месторождения	2,3	59,52	15,85	—	5,61	3,92	—	—	—	4,53	8,4

Доменный металлургический шлак относится к щелочным вяжущим, скорость гидратации которых зависит от щелочности среды [1, 2]. В данном случае для необходимой скорости гидратации использовали портландцемент и затворяющие растворы с гидроксидом и силикатом натрия (жидкое стекло, модуль-2) разной концентрации.

Цементирование изучали на реальных фильтроматериалах Ленинградской АЭС из емкостей А-01/1 и А-02/2. Для определения состава фильтроматериалов отбирали пробы с разных уровней. В отобранных декантированных пробах определяли влажность пульпы и массовое соотношение фильтроперлита и ионообменной смолы. Полученные результаты приведены в табл. 2. Для отверждения отходов фильтроматериалов ука-

занного состава была выбрана смесь шлака с портландцементом марки 500 в соотношении 2:1 по массе с 10%-ной добавкой глины Пикалевского месторождения. Затворяющая жидкость содержала 74 г/л гидроксида натрия и 147 г/л силиката натрия. Качество компаундов оценивали по механической прочности на сжатие после 45 сут выдержки. Для двух составов компаундов также была определена прочность после 120 сут выдержки в воде (водоустойчивость). Полученные результаты (табл. 3) показывают, что компаунды при содержании в них 30—32% по массе пульпы фильтроматериалов удовлетворяют требованиям к прочности (≥ 50 кг/см²) и водоустойчивости отвержденных отходов (снижение прочности не более чем на 25% при контакте с водой 90 сут), предъявляемым нормативной документацией [3].

Т а б л и ц а 2. Места отбора проб и характеристики пульпы фильтроматериалов

Характеристики	Номер пробы				
	1	2	3	4	5
	Номер емкости				
	А-01/1		А-02/2		
Расстояние точки отбора пробы от поверхности, м	3	4,5	1	3	4,5
Массовое соотношение сухого остатка и воды в пробе	33,7/66,3	40/60	42,5/57,5	42,5/57,5	41,5/58,5
Массовое соотношение фильтроперлита и ионообменной смолы в сухом остатке пробы	12,5/87,5	13,6/86,4	11,9/88,1	5,4/94,6	12,1/87,9

Т а б л и ц а 3. Свойства шлакоцементных компаундов с пульпами фильтроматериалов

Номер пробы пульпы (см. табл. 2)	Состав компаунда, % по массе			В/В	Прочность на сжатие, кг/см ²		Скорость выщелачивания на 4 сут, г/(см ² ·сут)10 ⁻⁴	Индекс выщелачивания
	Вязущее	Пульпа	Затворяющий раствор		через 45 сут	+120 сут выдержки в воде		
1	54,0	32,4	13,6	0,60	113	140	1,9	12,5
2	52,7	31,6	15,7	0,60	113	113	1,2	12,7
3	54,0	32,4	13,6	0,54	113	—	8,9	10,8
4	51,4	30,8	17,8	0,63	110	—	4,1	11,5
5	54,0	32,4	13,6	0,59	120	—	3,4	11,7

Наряду с прочностными характеристиками для полученных компаундов была определена скорость выщелачивания радионуклидов [4] и рассчитан индекс выщелачивания [5]. Это дало возможность сравнить полученные результаты с требованиями не только нормативных документов [4], согласно которым скорость выщелачивания не должна превышать 10^{-3} г/(см²·сут), но и предъявляемыми к водоустойчивости компаундов с радиоактивными отходами в других странах (индекс выщелачивания более 6) [6, 7].

Важное значение при отработке параметров технологического процесса имеет диапазон допустимых колебаний в дозировке отдельных компонентов цементной смеси. С учетом этого были приготовлены компаунды, в которых изменяли по сравнению с компаундом базового состава соотношение вязущего, пульпы и затворяющего раствора. Исследования проводили с использованием пульпы усредненного состава (массовое отношение фильтроперлита и ионообменной смолы в сухом остатке 12,5/87,5, влаж-

ность 60,5%). В качестве базового был выбран состав компаунда, содержащего 38,1 % пульпы фильтроматериалов при водовязущем отношении (В/В) 0,78 (табл. 4, образец № 1).

Т а б л и ц а 4. Зависимость свойств компаунда с пульпами фильтроматериалов при разном соотношении компонентов

Номер образца	Состав компаунда, % по массе			В/В	Прочность на сжатие через 45 сут, кг/см ²
	Вязущее	Пульпа	Затворяющий раствор		
1	45,7	38,1	16,2	0,78	80
2	50,0	30,6	19,4	0,72	83
3	53,9	33,7	12,4	0,56	127
4	45,2	33,9	20,9	0,83	83
5	49,0	36,8	14,2	0,69	107
6	43,6	38,1	18,3	0,87	77
7	39,0	41,3	19,7	1,05	53
8	47,5	41,6	10,9	0,72	83
9	42,7	45,3	12,0	0,87	80

Приведенные в табл. 4 результаты показывают, что основным параметром, определяющим качество цементного компаунда (прочность после 45 сут выдержки) в исследованной области состава, является водовязущее отношение. Так, образцы с минимальным водовязущим отношением (№ 3 и 5) обладают максимальной прочностью. По мере приближения водовязущего отношения к единице прочность компаунда резко снижается — образец № 7 (В/В = 1,05) имеет прочность 53 кг/см², что равно предельно допустимой (50 кг/см²). В то же время образец № 4, содержание пульпы в котором на 10% больше, при В/В = 0,87 имеет прочность 80 кг/см². Колебания в содержании пульпы фильтроматериалов и затворяющего раствора в компаунде влияют на его прочность значительно меньше и могут достигать 20%.

Донные осадки (шламы) из емкостей кубовых остатков являются другим видом отходов Ленинградской АЭС, которые предполагается отверждать цементированием. Для проведения исследований были отобраны пробы осадков из емкостей А-03/3 и А-03/4. Осадки представляют собой грязеподобные материалы, химический состав которых приведен в табл. 5.

Т а б л и ц а 5. Химический состав шламов из емкостей кубовых остатков

Номер емкости	Определяемый компонент сухого остатка, мг/г							Влажность, % по массе*
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	
А-03/3	5,6	16,47	517,7	10,4	5,18	30,78	~70	34,3
А-03/4	160,0	96,0	88,0	10,6	37,2	34,1	~60	32,8

*Осадки частично обезвожены на фильтре.

При отверждении шламов содержание глинистой добавки было снижено до 5% массы вязущего, для затворения использовали более концентрированный щелочной раствор — 148 г/л гидроксида натрия и 296 г/л силиката натрия. В этих же условиях для сравнения были приготовлены образцы с использованием в качестве вязущего металлургического шлака без добавки портландцемента (табл. 6).

Т а б л и ц а 6. Характеристики компаундов с шламами из емкостей кубовых остатков

Номер образца	Номер емкости	Тип вяжущего	Состав компаунда, % по массе			В/В	Прочность на сжатие через 30 сут, кг/см ²	Скорость выщелачивания на 4 сут, г/(см ² ·сут)	Индекс выщелачивания
			Вяжущее	Шлам	Затворяющий раствор				
1	A-03/3	Шлак + портланд-цемент 2:1	45,0	35,6	19,4	0,57	> 170	—	—
2	A-03/3	То же	31,5	49,7	18,8	0,96	60	—	—
3	A-03/3	>>	24,6	62,6	12,8	1,23	73	—	—
4	A-03/3	>>	16,2	77,5	6,3	1,90	53	$8,3 \cdot 10^{-4}$	10,7
5	A-03/3	Шлак	45,9	36,3	17,8	0,54	> 170	—	—
6	A-03/3	То же	25,2	63,9	10,9	1,16	53	$1,2 \cdot 10^{-3}$	10,0
7	A-03/4	Шлак + портланд-цемент 2:1	45,9	36,4	17,7	0,53	> 170	—	—
8	A-03/4	То же	24,2	61,5	14,3	1,23	117	$9,0 \cdot 10^{-6}$	14,6

Анализ показывает, что при низких значениях водовяжущего отношения прочность компаундов превышает 170 кг/см² и не зависит от того, используется ли в качестве вяжущего только металлургический шлак или его смесь с портландцементом. При этом в компаунд включается около 36% по массе шлама. Прочность компаунда снижается при увеличении содержания в нем шлама и, как следствие, повышении водовяжущего отношения. На прочность компаунда влияет и химический состав шлама. При почти одинаковом соотношении компонентов (образцы № 3 и 8 табл. 6) прочность компаунда с шламом из емкости A-03/4 выше таковой у компаунда с шламом из емкости A-03/3, что может быть связано с повышенным содержанием ионов кальция и магния в шламе из емкости A-03/4. Этот факт влияет и на выщелачиваемость радионуклидов. Скорость выщелачивания радионуклидов из компаунда № 8 с шламом из емкости A-03/4 в 100 раз ниже скорости выщелачивания из компаундов с шламом из емкости A-03/3 (образцы № 4 и 6).

Таким образом, исследования показали возможность получения удовлетворяющих нормативным требованиям цементных материалов, 1 м³ которых содержит до 580 кг пульпы фильтроматериалов или 640—1380 кг шламов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудеров И.Г., Матвеев Г.М., Суханова В.Б. Общая технология силикатов. М.: Стройиздат, 1987.
2. Кривенко П.В. Механизм и кинетика процессов структурообразования в низкоосновных щелочных вяжущих системах. — Цемент, 1993, № 3, с. 27—31.
3. РД 9210497-93. Качество компаундов, образующихся при цементировании жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровней активности. Технические требования.
4. ГОСТ 2914-91. Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания.
5. ANSI/ANS-16.1-1986, США, Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure.

6. Shimizu T., Nakashima T., Sauda K. e.a. High volume-reduction solidification of radioactive waste with cement. — In: Proc. 1991 Joint Intern. Waste Management Conference, v. 1. Low and Intermediate Level Radioactive Waste Management, 1991, Seoul, p. 441—447.
7. Tokar M. Regulatory guidance on low-level waste form stability. — Ibid., p. 239—245.

Поступила в Редакцию 15.06.01

УДК 661.879

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ, ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНОВЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ РУД

Смирнов И.П., Матвеев А.А. (ВНИИХТ)

В гидрометаллургической технологии извлечения урана из руд одной из основных операций является выщелачивание, которое определяет степень извлечения урана и других ценных компонентов и на которое затрачивается основная масса реагентов. Показатели технологии зависят от урановой минерализации и состава вмещающих пород руды. Выбор реагентов ограничен минеральными кислотами (азотная, серная, соляная) и смесью карбоната—бикарбоната натрия. Для большинства руд при выщелачивании требуется окислитель для перевода урана в шестивалентную форму, хорошо растворимую в кислотных и карбонатных средах. Значительное число окислителей, имеющих окислительно-восстановительный потенциал системы более 0,334 В: ClO_3^- , ClO_4^- , OCl^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , MnO_2 , Na_2O_2 , H_2O_2 , Fe^{3+} , O_2 , O_3 и др., можно успешно применять. Некоторые минеральные кислоты, например, азотная или кислота Каро (H_2SO_5) могут служить окислителем и растворителем. Наиболее экологически чистыми являются газообразный кислород (или воздух) и озон.

Некоторые особенности окисления урана, связанные с механизмом протекания реакций при выщелачивании руд, изучали в лабораториях ВНИИХТа в 1953—1960 гг. Подробно исследована кинетика окисления в растворах серной кислоты с участием пиролюзита, пероксида водорода, персульфатов, азот- и хлорсодержащих окислителей. В результате была установлена главная роль ионов железа в процессах кислотного выщелачивания, а также необходимость поддержания оптимального окислительно-восстановительного потенциала. При этом отмечена решающая роль гидратированных форм трехвалентного железа, таких, как $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и особенно $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, в качестве непосредственно окислителей при использовании пиролюзита и хлоритов. Эти положения в дальнейшем стали общепринятыми и нашли широкое применение в производстве.

Существуют многочисленные разновидности урановых руд. С точки зрения технологического подхода (подготовка рудного сырья для переработки, реагенты для выщелачивания, аппаратурное оформление процесса) урановые руды можно объединить в следующие группы: силикатные, алюмосиликатные и железоурановые, карбонатные, уранофосфорные, каустобиолитовые (ураноносные угли, торфяники, углистые и битуминозные сланцы и др.).

Первоначально в 1945—1950 гг. уран выщелачивали с помощью азотной кислоты в основном в реакторах небольшого объема с механическим перемешиванием пульпы. Ее использование при переработке богатых руд и концентратов было оправдано. При расширении масштабов производства и вовлечении в переработку относительно бедных по урану руд применение азотной кислоты становилось экономически и экологически неприемлемым. Переход на смесь серной и азотной кислот в разных соотношениях снизил расход последней, но не решил экологических проблем.