

по методу наименьших квадратов. Пик ^{214}Po (7,68 МэВ), также проявившийся в измерениях, дает возможность оценить сдвиг энергетической шкалы анализатора за счет воздушной среды и учесть его при обработке спектра.

Количественные результаты, полученные при обработке спектра, показывают, что примерно половина полного потока частиц выходит из тонкой пленки металла и обусловлена почти равновесным составом $^{238,235}\text{U}$ (до радона). Относительная активность $^{238,235}\text{U}$ и их ближайших предшественников с точностью 20% одинакова. Это означает, что в пленке металла содержится аномально высокая концентрация ^{235}U по отношению к ^{238}U .

Национальное бюро стандартов США для почвы и отложений рекомендует диапазон отношений радиоактивности $^{238,235}\text{U}$ от 0,049 до 0,055, что соответствует естественному разбросу концентрации урана 235 [6]. В нашем случае радиоактивность ^{235}U и его дочерних продуктов выше примерно в 20 раз, количество самого ^{235}U в пленке превышает естественное значение в 3 раза. Если сопоставить объем образца и объем пленки металла, то получим фактор 10^{-4} , неизбежное усреднение концентрации при химической обработке источника сгладит аномалии и даст результат, близкий к стандартному. Поэтому использование традиционной техники исследования не позволит выявить особенности распределения нуклидов в различных структурах естественных минералов.

Причиной такой аномалии в распределении изотопов может быть бактериальная активность, которая определяет возникновение самородных пленок золота [7]. Более легкий изотоп урана имеет более высокую способность к диффузии через мембрану бактерии, что в итоге может приводит к росту его концентрации в пленке. В целом же анализ причин такого характера распределения изотопов выходит за рамки настоящей работы и является предметом иной области знания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams R. A computerized alpha-particles-spectrometry system for analysis of low-level Th, U, Pu and Am fraction. — Intern. J. App. Isot., 1984, v. 35, № 4, p. 271—277.
2. Westmeier W. Computerized analysis of alpha-particle spectra. — Ibid., p. 263—270.
3. Takami Y., Hashimoto T., Shiraishi F., Voss K. Quantitative analysis of alpha activities in thick sources using Si detectors. — IEEE Trans. Nuc. Sci., 1986, NS-33, № 1, p. 639—642.
4. Ziegler J. The Stopping and Range of Ions in Matter, v. 4. Helium: Stopping Powers and Ranges in All Elements. NY: Pergamon press, 1978.
5. Таблицы физических величин. М.: Энергоатомиздат, 1991.
6. Joshi S. Nuclear spectrometric determination of uranium isotopes without use of radiochemical yield monitor. Nucl. Instrum. Phys. Res., 1987, A254, p. 349—354.
7. Коробушкина Е.Д., Королева Г.П. Микроорганизмы областей активного вулканизма и новообразования золота. — Доклады АН, 1989, т. 296, с. 167—171.

Поступило в Редакцию 8.04.98

УДК 541.183:621.311

ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ И ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Зосин А.П., Приймак Т.И., Авсарагов Х.Б.

(Институт проблем промышленной экологии Севера
Кольского научного центра РАН)

Создание безопасных и экологически чистых систем обращения с радиоактивными отходами предопределяет поддержание устойчивости сложившихся геозкоценозов.

Принятые в атомной промышленности меры по повышению безопасности АЭС создали условия для развития ядерной энергетики в будущем. Кольский полуостров относится к территории активного использования атомной энергии, что приводит к накоплению в Мурманской области жидких и твердых радиоактивных отходов, требующих обработки и утилизации. Эти проблемы могут и должны эффективно решаться с учетом региональной специфики. Кольский регион богат минеральным сырьем и отходами горно-металлургического производства, которые могут служить материалом для создания и получения недорогих сорбционно-активных и самотвердеющих композиций для консервации радиоактивных веществ.

Опыт подготовки и обращения с радиоактивными отходами на АЭС и других производствах, связанных с радиоактивными веществами, показал, что наиболее перспективными методами иммобилизации и захо-

ронения жидких отходов является их сорбция на твердотельном адсорбенте, герметизация отработанных адсорбентов в составе бетонных блоков с последующим остекловыванием и захоронением в подземных или подводных хранилищах [1—5]. Последующее размещение отработанных адсорбентов, исключение контакта со средой обитания или захоронение предъявляют определенные требования к ним:

радионуклиды должны образовывать с матрицей адсорбента труднорастворимые устойчивые соединения, обеспечивающие их радиационную химическую стабильность в среде иммобилизации без вторичного загрязнения;

технические продукты должны быть удобны для последующей работы: формироваться в изделия, блоки, обеспечивать защиту от содержащихся в формованных блоках радионуклидов;

себестоимость адсорбентов должна быть низкой, технология — простой.

В свою очередь жесткие требования предъявляются к твердеющим композициям (вяжущим материалам), в составе которых размещаются в геологической формации отработанные адсорбенты:

устойчивость вяжущих к минерализующим растворам и рассолам в широком диапазоне pH и eH;

стойкость к процессам дезинтеграции;

низкая микро- и мезопористость;

близость химического и минерального состава к вмещающим породам среды иммобилизации;

низкие коэффициенты диффузии компонентов подземных вод в среде вяжущего;

способность к упрочнению структуры вяжущего в результате взаимодействия его компонентов с компонентами геологической среды иммобилизации;

радиационная устойчивость минеральных форм вяжущего.

Реализация перечисленных требований возможна путем синтеза технических материалов по технологии твердеющих минеральных дисперсий (ТМД-материалы) на основе полиминерального алюмосиликатного сырья [6—9]. В основу таких материалов положена концепция синтеза коагуляционно-конденсационных структур твердения в высококонцентрированных минеральных дисперсиях. Под высококонцентрированной минеральной дисперсией понимается многофазовая система, содержащая дисперсную фазу и дисперсионную среду, способные к взаимодействию с образованием конденсированных фаз и самотвердению. Такие твердеющие минеральные дисперсии нашли применение для синтеза некоторых технических материалов: адсорбентов и цемента.

Перспективность получения и применения полифункциональных геополимерных ТМД-материалов обусловлена:

наличием сорбционной активности у продуктов твердения композиции за счет гидратной воды, связанной ковалентными и водородными связями;

образованием труднорастворимых соединений между компонентами очищаемого раствора и ТМД-материалов;

прочностью структур, определяемых размерами исходных частиц минеральной фазы и числом контактов сцепления на единицу поверхности;

устойчивостью ТМД-материалов в геоценозах за счет близости состава продуктов новообразований, представленных слоистыми и каркасными алюмосиликатами, гидроксидными железами, алюминия, кремния, с конечными продуктами выветривания большинства горных пород:

Новообразования	Продукты метаморфизма горных пород
Кремневый гель	Кремневый гель
Алюмокремневый гель	Алюмокремневый гель
Гидроксиды железа	Кварц
Гидроксиды алюминия	Оксид алюминия
Оксигидросоли металлов	Гидроксиды железа, алюминия
Разбухающие глинистые минералы	Разбухающие глинистые минералы
Гидросиликаты металлов	Слюды, гранаты
Гранаты, цеолиты	Цеолиты

Перечисленные свойства позволяют экологически чисто удалять отработанные ТМД-адсорбенты в формованных изделиях из бетона на основе геополимерного ТМД-вяжущего, которое по минеральному и геохимическому составу аналогично захораниваемому адсорбенту. Твердотельные продукты характеризуются высокой устойчивостью к выветриванию в процессах эпигенеза. Возможность использования в качестве дисперсионной фазы минеральных компонентов локальной геосистемы позволяет максимально приблизиться к устойчивым к выветриванию твердотельным породам адсорбентов.

Одной из таких твердеющих минеральных дисперсий является система на основе магнезиально-железистого шлака комбината «Печенганикель» Мурманской области. Выполнены исследования по технологии получения шлакощелочных геополимерных ТМД-материалов — адсорбентов и вяжущих [6—9].

Гранулированные шлаки рудно-термической и обеднительной плавок комбината «Печенганикель» по внешнему виду представляют собой песок черного цвета с плотными блестящими зернами неправильной

формы. Размер зерен не превышает 5 мм, в основном 0,6—3 мм. Плотность шлака 3,12—3,24 г/см³, объемная масса 1,65—1,7 г/см³. По химическому составу в шлаке преобладают SiO₂, FeO, MgO, Al₂O₃. В течение нескольких лет химический состав шлака колеблется в небольших пределах, % по массе: SiO₂ 39—42, Al₂O₃ 7—9, FeO 32—35, CaO 2—3, MgO 6—8, S 0,6—0,8, R₂O 1,6—1,7.

Шлаковое стекло способно гидратироваться при грануляции шлака и обработке его паром. Оно разрушается при обработке разбавленными растворами соляной и серной кислот, NaOH и почти не разрушается Na₂CO₃ и водой. При выщелачивании NaOH и нагревании из шлаков переходит в раствор SiO₂, Al₂O₃ и другие составляющие. При трехчасовом кипячении смеси тонкомолотого шлака и воды или щелочи шлаковое стекло разрушается.

Исследования показали, что в результате избирательного растворения ингредиентов стеклообразного магнезиально-железистого алюмосиликата (шлака) в водных растворах щелочных силикатов, сопровождающегося переходом в раствор кремния, алюминия, железа, синтезируются адсорбционно-активные соединения: глинистый минерал нонтронит, лимонит, цеолит и некоторые аморфные продукты. Полиминеральный состав образующихся фаз предопределяет физико-химические и физико-механические свойства геополлимерных вяжущих адсорбентов: высокую адсорбционную емкость, низкую пористость, высокую плотность и эксплуатационные свойства в агрессивных средах. Полиминеральный состав продуктов твердения шлакощелочных геополлимерных материалов обуславливает полифункциональные свойства его как адсорбента. Механизм адсорбции катионов определяется ионным обменом и хемосорбцией за счет образования труднорастворимых соединений. Полная реализация адсорбционных свойств достигается в процессе адсорбции в динамическом режиме. Линейная скорость фильтрации очищаемого раствора 4—5 м/ч, время контакта адсорбент—раствор не менее 20 мин при температуре от 0 до 50 °С. Предельная сорбционная емкость геополлимерного шлакощелочного ТМД-материала по катионам такова:

	мг-экв/г	мг/г	мг/л
Cs	0,8	106,3	180,7
Ca	2,1	84,2	143,1
Sr	2	183,9	312,6
Ni	1,1	64,6	100,8
Cu	1,2	76,2	129,5
Co	1,1	64,8	110,2
Fe	1,6	89,3	151,8

Высокая эффективность геополлимерного шлакощелочного ТМД-материала отмечена при очистке многокомпонентных технологических растворов от радионуклидов. Сорбцию проводили в динамическом режиме при линейной скорости фильтрации раствора через колонку 6 м/ч. В исследованиях использовали три типа растворов, моделирующих стоки предприятий, г/л: 1) бикарбонат калия 1, нитрат калия 2,54, нитрат кальция 0,654, рутений 0,002, pH 4,06; 2) гексаметафосфат 1,17, сульфатол 0,5, оксалат натрия 2,48, цезий 0,004, pH 6,2; 3) бикарбонат калия, кобальт 0,006, pH 5,5, активность раствора составляла 20 МБк/л. Раствор анализировали до и после колонки на установке со сцинтилляционным счетчиком на основе кристалла NaI (TI), что позволяло обеспечивать скорость счета 350 имп./с·мл и достигать статистическую точность измерения при относительно малой экспозиции (100—300 с) (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Сорбция радиоактивных изотопов из модельных растворов на геополлимерных шлакощелочных адсорбентах

Коэффициент очистки	Число пропущенных объемов							
	27	80	134	187	241	295	349	1000
Рутений	2,6	2,5	2,4	2,4	2,4	2,2	2,2	2,2
¹³⁷ Cs	1800	1200	1000	800	600	500	450	350
⁶⁰ Co	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400

Для определения степени удержания радионуклидов в матрице сорбента (отношения перешедшего из сорбента в раствор к исходному содержанию) изучали десорбцию ¹³⁷Cs из насыщенного этим катионом адсорбента дистиллированной водой. Десорбцию проводили в статических условиях при фазовом соотношении твердое—раствор 1:100, время контакта от 10 мин до 30 ч (табл. 2).

Адсорбенты, насыщенные радиоактивными компонентами, используют в качестве мелкозернистого наполнителя бетона на шлакощелочном цементе аналогичного состава с адсорбентом. Приведем технические характеристики шлакощелочных геополлимерных цементов. Физико-технические свойства геополлимерных шлакощелочных адсорбентов — вяжущих и материалов на их основе определены в соответствии с действующим законодательством России.

Т а б л и ц а 2. Десорбция ^{137}Cs водой в зависимости от времени контакта фаз

Элюат	Исходное содержание в адсорбенте, мг/г	Время контакта фаз, ч	Остаточное содержание в адсорбенте, мг/г	Степень устойчивости, %
Вода	33	0,16	33	100
		6	32,9	99,7
		30	32	97

Прочность. Геополимерный цемент относится к разряду быстротвердеющих гидравлических вяжущих веществ, способен твердеть в нормальных условиях ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), при пониженной температуре (4°C) и в условиях гидротермальной обработки. Вяжущее имеет силу сцепления с арматурой из стали 5,08 МПа. Свойства мелкозернистого бетона нормального твердения на геополимерном цементе оптимального состава (1:1), наполнитель — гранулированный шлак комбината «Печенганикель» таковы:

Предел прочности, МПа:

при сжатии	80
изгибе	9
растяжении	4

Динамический модуль упругости, МПа $3,5 \cdot 10^4$

Объемная масса, кг/м³ 2700

Морозостойкость, число циклов:

лабораторные испытания	300
натурные	1000

Сульфатостойкость, % 100

Водостойкость при твердении в проточной воде 70

Водонепроницаемость, ати 8

Истираемость, см/(кг/см²·км) 1,4

Линейная деформация, %:

в сухом воздухе	-0,06
при 95—100%-ной влажности	-0,01
в воде	-0,03

Рабочая температура жаростойкого бетона, $^\circ\text{C}$ 800

Термостойкость при 800°C , число циклов 20

Коэффициент:

линейного расширения, $1/^\circ\text{C}$:

при 20—300	$0,82 \cdot 10^{-5}$
при 20—60	$0,67 \cdot 10^{-5}$

теплопроводности, ккал/(м· $^\circ\text{C}$ ·ч):

влажного бетона	1,29
высушенного при 150°C	0,8

температуропроводности, м²/ч $1,22 \cdot 10^{-7}$

Морозостойкость. Стойкость геополимерного цемента при переменном замораживании и оттаивании оказалась высокой — 300 циклов, при натурных испытаниях в морской воде — более 1000.

Водонепроницаемость. Бетон на основе геополимерного цемента состава 1:1, твердевший во влажной среде, в воде и гидротермальных условиях, соответствует марке В-8, что обуславливает работу в условиях гидротехнических сооружений.

Линейная деформация. Она составляет для образцов водного твердения 0,15%, автоклавного 0,19%.

Испытания геополимерного цемента на стенде в приливно-отливной зоне, подвергавшегося агрессии морской воды, попеременному замораживанию и оттаиванию 2 раза в сутки зимой, попеременному высушиванию и намоканию летом, выщелачиванию и механическим нагрузкам, показали высокие эксплуатационно-технические свойства. После 736 циклов попеременного замораживания и оттаивания его прочность

возрастала до 106% при сжатии и 137% при изгибе. Динамический модуль упругости увеличился до 141% по сравнению с месячным возрастом. Образцы хорошо сохранили форму. Признаков разрушения не обнаружено.

По классификации образцы геополимерного цемента отвечают максимальному числу баллов 10, бетон на портландцементе и пуццолановом портландцементе имеет только 5—6 баллов. Бетон на геополимерном цементе относится к некорродируемому в морской воде и рекомендуется для использования в системах иммобилизации радионуклидов, в том числе в сильно минерализованных средах.

Жаростойкость. Геополимерный бетон состава 1:1 обладает жаростойкими свойствами при температуре до 800 °С и рекомендован для производства остеклованных материалов, содержащих иммобилизованные радионуклиды.

Кислотостойкость. Дисперсная часть такого бетона содержит 90% магнезиально-железистого стекла, являющегося кислотоупором 3-го сорта. Продукты твердения-новообразования не только уплотняют структуру камня, но и повышают кислотостойкость. Бетон состава 1:1 (шлак молотый/шлак дробленый) устойчив при кипячении в растворе серной кислоты плотностью 1,84 и смеси 89% HNO_3 и 7,5% H_2SO_4 , сохраняет свою массу на 95—96% и относится к кислотостойким материалам. Стойкость в горячих (95—100 °С) растворах борной кислоты и щелочных растворах составляет 98—100%. Выдерживает циклические температурные нагрузки при 250—300 °С в течение 1000 ч без изменения прочности при сжатии.

Таким образом, адсорбционные и физико-технические свойства геополимерных шлакощелочных ТМД-материалов позволяют их рекомендовать для создания радиационно-защитных барьеров, иммобилизации и захоронения жидких и твердых радиоактивных отходов вместо применяемой в настоящее время технологии с использованием ионообменных смол и высокомарочного алюминатного портландцемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шишиц И.Ю., Полуэктов П.П. Основные качества инженерных барьеров при захоронении радиоактивных отходов в геологических формациях. — Атомная энергия, 1990, т. 69, вып. 4, с. 263—264.
2. Кривохатский А.С. Проблемы радиоактивных отходов. — Природа, 1989, № 5, с. 50—59.
3. Пассант Ф. Симпозиум по захоронению низко- и среднеактивных отходов. — Атомная техника за рубежом, 1989, № 5, с. 36—38.
4. Тарасов В.М., Сыркус М.Н. Основные подходы к решению проблем переработки и захоронения радиоактивных отходов. — Энергетическое строительство за рубежом, 1989, № 6, с. 7—18.
5. Вовк И.Ф. Научные основы захоронения радиоактивных отходов в геологические формации. Обзор исследований. Киев: Препринт ИГФМ АН УССР, 1990. 53 с.
6. Зосин А.П., Приймак Т.И., Кошкина Л.Б., Мартынова Т.Ф. Адсорбционно-активные материалы для промышленной экологии. Апатиты, 1991. 112 с.
7. Зосин А.П. Комплексная переработка отходов медно-никелевой промышленности на строительные и технические материалы. Апатиты, 1988. 105 с.
8. Зосин А.П., Приймак Т.И., Лебедев В.Д., Иванов И.С. Способ получения сорбента. А.с. № 833308 СССР, МКИ³ В 01J 39/08, D 02 F 1/28. № 2786278/23-26, заявл. 29.06.79, опубл. 30.05.81.
9. Гуревич Б.И., Дубровская Н.М., Зосин А.П., Лямзин В.К. Вязущее. А.с. № 1010817 СССР, МКИ³ C 04 B 15/04. № 3279056/29-33, заявл. 13.03.81, опубл. 07.12.82.

Поступило в Редакцию 29.05.98

16 июля 1998 г. на 67 году жизни скоропостижно скончался Вадим Павлович Машкович — лауреат Государственной премии, доктор технических наук, профессор МИФИ, хорошо известный в стране и за рубежом ученый в области радиационной безопасности и защиты, автор более 250 научных трудов. Значительное число работ было опубликовано в нашем журнале. Вадим Павлович был бессменным организатором всесоюзных конференций по защите от излучения, основателем научной школы, подготовившей около двух десятков кандидатов наук. Выражаем глубокое соболезнование родным и близким покойного.