

УДК 621.039.736

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

*Соболев И.А., Дмитриев С.А., Баринев А.С., Варлаков А.П., Карлин С.В.
(МосНПО «Радон»), Савельев В.Г. (МХТИ им. Д.И. Менделеева),
Абакумов А.В. (ИМЭТ)*

Усиление радиационно-экологического контроля привело к обнаружению значительных объемов промышленных отходов, относящихся в соответствии с действующими санитарными нормами к категории радиоактивных. Значительное количество твердых радиоактивных отходов в настоящее время представлено грунтами, строительными конструкционными материалами.

В МосНПО «Радон» применяется метод совместного захоронения в приповерхностных бетонных емкостях твердых и жидких радиоактивных отходов в цементном монолите [1]. Как показала практика, при закладке в хранилище грунты и строительные конструкционные материалы образуют рыхлый слой, в пустоты которого цементный раствор не проникает. Возможное нарушение гидроизоляции хранилища приведет к тому, что поверхностные воды легко проникнут в глубь цементного монолита и размоют его. Поэтому в настоящее время в МосНПО «Радон» разрабатываются методы кондиционирования жидких и твердых радиоактивных отходов в небольших емкостях (бочках), позволяющие равномерно распределить твердые отходы в цементном монолите. Бочки при этом являются дополнительным изоляционным барьером при хранении и удобны при транспортировании.

Один из разрабатываемых методов совместного кондиционирования твердых (грунтов, строительных материалов) и жидких радиоактивных отходов заключается в том, что твердые отходы измельчают, затем одну часть смешивают с жидкими отходами, из полученной смеси синтезируют цемент, который используют для цементирования в бочках другой части измельченных твердых и жидких радиоактивных отходов. Реализация этого способа возможна на централизованных пунктах переработки радиоактивных отходов и при снятии АЭС с эксплуатации.

Сырьевая смесь для синтеза цементного вяжущего материала содержит две составляющие: солевую и минеральную. В качестве первой используют сухой остаток жидких отходов АЭС с РБМК, ВВЭР (табл. 1). Содержание сухого остатка в сырьевой смеси может быть в пределах 30—70% по массе (табл. 2, 3).

Т а б л и ц а 1. Содержание основных компонентов в сухом остатке использованных в работе жидких отходов, % массы сухого остатка

Место образования	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Fe ⁺³	H ₃ BO ₃	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	Поверхностно-активные вещества
Курская АЭС	27,0	0,7	0,3	—	—	67,4	2,7	1,9	—	—
МосНПО «Радон»	20,4	—	5,8	2,7	—	62,0	4,4	2,3	5,4	—
Нововоронежская АЭС	16,0	2,9	—	—	32,7	47,7				0,7

В качестве компонентов используют известняковые, глинистые, песчаные грунты, металлургический шлак, золу, кирпичный бой, бетон и другие материалы, позволяющие ввести в сырьевую смесь необходимое количество основных минералообразующих оксидов (CaO, SiO₂, Al₂O₃) (см. табл. 2). Содержание в сырьевой смеси каждого оксида в среднем может изменяться в диапазоне 20—30% массы минералообразующей части (см. табл. 3).

Т а б л и ц а 2. Прочность цементного камня на основе вяжущего, синтезированного из различных сырьевых материалов

Место образования жидких отходов	Вид сырьевого компонента	Содержание сухого остатка жидких отходов в сухой сырьевой смеси, % по массе	Прочность цементных образцов на сжатие*, МПа			
			ч		сут	
			3	1	7	28
МосНПО «Радон»	Известняк	30	—	6,1	18,5	32,1
	Глина	50	8,5	27,7	44,3	55,3
		70	11,9	22,1	33,4	42,1
	И з в е с т н я к , металлургический шлак	50	—	—	25,5	52,3
	Бетон	50	—	—	33,1	41,7
	Бетон, глина	50	—	—	45,4	61,3
Курская АЭС	Бетон	50	—	—	27,9	40,1
	Бетон, глина	50	—	—	37,8	56,7
Пововоронежская АЭС	Бетон	50	—	—	15,2	36,1
	Бетон, глина	50	—	—	11,1	26,2

* Данные прочности на сжатие цементных образцов, приготовленных из синтезированного вяжущего и воды при водоцементном отношении теста 0,3 в виде кубиков с размером ребра 2 см; образцы хранили в воздушно-влажных условиях.

Т а б л и ц а 3. Влияние химического состава сырьевой смеси для синтеза вяжущего материала на прочность цементного камня

Место образования жидких отходов	Состав минералообразующей части сырьевой смеси*, % по массе			Сухой остаток жидких отходов в сухой сырьевой смеси, % по массе	Прочность цементных образцов на сжатие, МПа			
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		ч	сут		
					3	1	7	28
МосНПО «Радон»	58	22	20	50	8,7	37,7	49,5	79,2
	65	30	5	70	10,1	33,6	41,7	45,1
	52	10	38	30	0	11,1	25,4	36,3
Курская АЭС	58	32	10	50	5,5	15,4	27,9	40,1
	52	18	30	50	9,2	19,2	37,8	56,7
Пововоронежская АЭС	64	10	26	50	0	0	15,2	29,1
	34	52	14	50	0	0	11,1	31,2

* В качестве минералообразующей части использована смесь CaCO₃, Al₂O₃, SiO₂ марки «х.ч.»

Цементный материал синтезируется при 1000 °С. В результате образуется цементный клинкер, который затем размалывают в тонкий порошок [2].

В процессе нагрева до 1000 °С в сырьевой смеси почти завершается образование фаз, способных к гидравлическому твердению. Полученный цементный материал может менять свои свойства в зависимости от вида сырьевых компонентов. При использовании в качестве сырьевых компонентов жидких отходов типа АЭС с РБМК вяжущий материал имеет высокую скорость гидратации. Так, некоторые составы сырьевой смеси дают возможность получить вяжущий материал, цементные образцы которых достигают прочности на сжатие свыше 10 МПа уже в возрасте твердения 3—5 ч (см. табл. 2, 3).

Цементные образцы на основе вяжущего материала, синтезированного из твердых и жидких радиоактивных отходов, характеризуются более низкой скоростью выщелачивания цезия (в 2—5 раз) и натрия (в 5—10 раз) в отличие от приготовленных по традиционному способу цементирования жидких отходов с использованием портландцемента. Изучение фазового состава клинкера и цементного камня позволило сделать предположение о возможности включения компонентов жидких отходов, в том числе и радионуклидов, в состав малорастворимых клинкерных и гидратных фаз (участие ионов щелочных металлов в гидратационном процессе по механизму твердения шлакощелочных вяжущих [3]).

В МосНПО «Радон» испытан опытный образец обжигового агрегата для синтеза вяжущего материала по разработанному методу. Агрегат представляет собой электрическую туннельную муфельную печь. Качество получаемого вяжущего материала соответствовало полученному в лабораторных условиях. Содержание оксидов азота в отходящих газах при введении угля в сырьевую смесь следующее: % по массе от теоретически возможного: NO_x 10—20 (угарного газа не обнаружено), аэрозолей, % по массе от содержания компонента в сырьевой смеси: Na^+ 0,2—0,6, Cs^+ 0,8—1,1, Sr^{+2} 0,1—0,3, Ca^{+2} 0,3—0,4, Cl^- 0,5—1. При введении активированного угля из системы очистки спецстоков в сырьевую смесь было отмечено восстановление выделяющихся в процессе обжига оксидов азота до элементарного азота на 80—90% по массе.

В процессе синтеза вяжущего материала на 1 кг сухого остатка жидких отходов образуется 1,2—1,6 кг цементного клинкера, что составляет 700—770 см³ отвержденного продукта при растворяющем отношении цементного раствора 0,3, т.е. достигается снижение объема отвержденного продукта в 10—12 раз по сравнению с цементованием при переработке жидких отходов с содержанием 200 г/л (без учета вторичных отходов).

В настоящее время испытывается система газоочистки отходящих газов для оценки вида и количества вторичных отходов. По предварительным данным радиоактивные вторичные отходы (солевые растворы, пыль) можно использовать в качестве компонентов цементного компаунда на 80—100%.

Наибольшее образование пыли в технологическом процессе возможно при размол цементного клинкера. Поэтому для снижения пыления разрабатывается процесс его размола в присутствии жидких отходов. Процесс помола в присутствии воды (2—3%) в промышленности строительных материалов достаточно известен [4]. Кроме того, есть методы и оборудование для размола инертных материалов влажностью 20—40% [5]. Для разрабатываемого процесса размола радиоактивного цементного клинкера в присутствии воды в количестве 20—40% наиболее привлекательными представляются новые разработки лаборатории механохимической активации Института материаловедения и эффективных технологий. Размол цементного клинкера в присутствии 20—40% жидких отходов позволит получать на выходе из агрегата готовый цементный раствор и исключить из технологического процесса традиционное оборудование для смешивания компонентов цементного компаунда.

Как показала практика, в технологическом процессе совместного кондиционирования твердых и жидких радиоактивных отходов объем, занимаемый цементом в компаунде, может составлять 25—35%. При исключении из процесса такого дефицитного строительного материала, как цемент, за счет применения синтезированного вяжущего материала, компонентами которого являются твердые отходы, возможно снижение объема цементного компаунда в 1,5—2,5 раза.

Разрабатываемый метод совместного кондиционирования твердых и жидких радиоактивных отходов сложен и сопряжен с решением некоторых существенных задач. Дальнейшие исследования должны быть направлены на доработку известных технических решений, позволяющих упростить технологический процесс, минимизировать объем вторичных отходов и кондиционировать их с помощью данного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. М.: Энергоатомиздат, 1983, с. 70—78.
2. Варлаков А.П. Белитовое вяжущее низкотемпературного синтеза из солевых отходов. Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 1992. 16 с.
3. Волянский А.А., Глуховский В.Д., Гончаров В.В. и др. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны/Под общ. ред. В.Д. Глуховского. Киев: Вища школа, 1979.
4. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980, с. 307—329.
5. Краткий справочник технолога цементного завода. Под ред. И.В. Кравченко, Т.Г. Мешик. М.: Стройиздат, 1974, с. 123—126.

Поступила в Редакцию 13.07.94

УДК 539.1.074.2+621.39.11+519.28+543.08.047+552.57

ВЫБОР СИГНАЛОВ РАДИОМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ВЫХОДА КОНТРОЛИРУЕМОГО ПАРАМЕТРА ЗА ДОПУСТИМЫЕ ПРЕДЕЛЫ

Онищенко А.М. (ИГД им. А.А. Скочинского Российской академии наук)

Радиометрические системы выгодно отличаются от других средств измерения состава и свойств веществ и качества продукции различных производств высокой чувствительностью к определяемым параметрам, большой представительностью измерений, так как позволяют получать информацию из значительной части объекта контроля, и возможностью получения нескольких сигналов одновременно об измеряемых параметрах. Поэтому они получают все большее распространение. Радиометрические системы наиболее эффективны в сложных условиях технологических и производственных процессов при невозможности предварительной подготовки продуктов к измерению из-за значительного транспортного запаздывания от момента начала подготовки до момента получения результата, при недоступности объектов контроля и т.п. Однако сложные условия приводят к снижению отношения сигнал/шум менее 10, а часто это отношение становится даже меньше единицы. Поэтому при измерении разделить один параметр по одному измеренному сигналу, как правило, соответствующей интенсивности излучения, с приемлемыми погрешностью и быстродействием почти невозможно. Новый подход к повышению точности измерения при малых отношениях сигнал/шум описан в работе [1]. Особенностью подхода является выбор специально коррелированных между собой нормально распределенных пар сигналов и новые алгоритмы обработки сигналов. До настоящего времени остается нерешенной задача контроля с помощью радиометрических систем. Под контролем в отличие от измерения будем понимать информацию о выходе определяемого параметра продуктов, веществ, материалов или изделий за допустимые установленные пределы. Задание порогов для измеряемых сигналов и обычные алгоритмы обработки вышедших за пределы сигналов в случае контроля неприемлемы из-за специфики поведения сигналов в экстремальных ситуациях, когда определяемый параметр выходит за установленные пределы. При выходе параметра за допустимые пределы экстремальные сигналы становятся уже ненормальными. Настоящая статья ставит целью изложить особенности нового подхода к применению радиометрических систем для получения достоверной информации о выходе параметра за допустимые пределы по совокупности пары экстремальных сигналов X и Y . Новый подход к контролю предусматривает решение двух основных задач. Первая заключается в изучении совместных распределений сигналов X и Y при выходе контролируемого параметра или самих сигналов за допустимые пределы с точки зрения возможного повышения достоверности контроля. Вторая состоит в разработке на базе решения первой задачи стратегии выбора наиболее информативных пар экстремальных сигналов X и Y .