

## ВІДПРАЦЮВАННЯ ТЕХПРОЦЕСІВ ОМОНОЛІЧУВАННЯ ЗОЛИ В НЕРОЗЧИННИЙ ПРОДУКТ

Гецко П.І.<sup>1</sup>, Новіков С.А.<sup>1</sup>, Гринько О.М.<sup>1</sup>, Малаха І.М.<sup>1</sup>, Скребішева С.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ДСП «Техноцентр», Київ; <sup>2</sup> НАУ, Київ

Приведені дані по сучасному стану та досліджень по технології омоноличування золи від термопереробки РАВ в цементні матриці.

Проблема поводження з РАВ включає поряд з іншими технологіями розробку і впровадження технології омоноличування, що забезпечує екологічну безпеку на всіх етапах поводження і на весь час зберігання відходів. Сучасні методи поводження з РАВ включають їх омоноличування в портландцементну, склокерамічну або бітумну матрицю.

Світовий досвід в омоноличування РАВ та золи від їх термопереробки в цементні матриці мають фірми NUKEM та SGN (Франція). При бітумуванні температура процесу знаходиться в межах 140 - 220 °С, наповнення РАВ – 40% по масі, швидкість вимивання сполук радіонуклідів  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>·доб. Згідно положень критеріїв приймання РАВ на захоронення на КВ «Вектор» метод бітумування неспридатний за наявності горючої матриці.

Метод склування застосовується в Мінатомі Росії та Мос НВО «Радон». НВО МосРадон використовував для цементування золи, процес просочування золи, що засипана в бочку з низу доверху цементним розчином [1]. Метод забезпечує вилугуємість радіонуклідів в межах  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>·доб. Недоліками цього способу є складність технології та висока енергоємність.

Одним із основних методів, що застосовується для отверджених РАВ є цементування. Слід відмітити, що дані по омоноличуванню радіоактивної золи від термопереробки РЗМ та РАВ нечисленні. В'язучі матеріали для цементування РАВ повинні відповідати багатьом вимогам:

- просте апаратно-технологічне оформлення процесу;
- висока водостійкість складових матриці, що характеризує її ізоляційні властивості;
- висока ступінь наповнення РАВ та їх сумісність з матрицею;
- достатня міцність, радіаційна стійкість, теплостійкість, біостійкість;
- в'язучий матеріал повинен бути дешевим, недефіцитним, зручним для транспортування.

Згідно [2] до цементованих матриць висунуті вимоги:

- хімічна стійкість - характеризується швидкістю вилугування;
- однорідність - постійність властивостей по об'єму, структури, хімічного складу;
- термостійкість – механічна міцність 30 цнклів при температурі від  $-40 + 40$  °С >5 МПа;
- радіаційна стійкість – механічна стійкість після опромінення дозою  $10^8$  рад >5 МПа;
- механічна міцність на стиск >5 МПа;
- стійкість до довготривалого знаходження у воді – 90 днів.

Цементування з використанням традиційних в'язучих (портландцемент та ін.), характеризується порівняно невисоким вмістом отверджених продуктів та вилугуємість в мсжах  $1 \cdot 10^{-2}$  –  $1 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·доб. Для цементування РАВ використовуються цементи ДСТУ Б.В. 2.7.- 4696 тип 1, що мають до 5% мінеральних домішок. Це в основному цемент марки М-400, твердіння до 28 діб, межа міцності – 50 МПа.

Стандартом ГОСТ Р 51883-2002 визначені загальнотехнічні вимоги до цементованих радіоактивних відходів. Необхідно відмітити, що портландцементні матриці здійснюють лише фізичне зв'язування. Тому за останній час підхід до вирішення проблеми на достатньо надійному рівні (цементна матриця має властивість руйнації при великому терміні зберігання РАВ), базується на технології іммобілізації радіонуклідів РАВ в нерозчинний продукт на основі мінералоподібних сполук або створенні кам'яноподібної довговічної матриці з геоцементу, в структурі якої радіоактивні елементи знаходяться в хімічнозв'язаному стані. Основою таких шлаколузних цементів є тонкодисперсний молотий гранульований шлак (15–60%), лужний компонент на основі Na-, K-, Ca- сполук (0,5–1,5%), які активно взаємодіють з радіонуклідами Cs та Sr, заповнювач (38,5–84,5%) – зола та компоненти неорганічних матеріалів після термопереробки (розробки Фізико-енергетичного інституту Мінатому Росії, розробки словацької фірми ALSI, ЧАЕС разом з українським інститутом в'язучих по цементуванню рідких РАВ). Для цементування РАВ передбачється використання лужного цементу (в'язучі спец призначення – геоцементи ТУ В.В. 2.716403272.00698; цементні лужні ДСТУ Б.В. 2.7-24-95, в'язуче шлаколузне ДСТУ Б.В. 2.7:181–2008).

МАГАТЕ, як уже відзначалось раніше, враховуючи значну екологічну небезпеку золи (пилячий матеріал, наявність мікронних часток, що несуть основне радіаційне навантаження, утворення вуглецевих сполук типу CsC<sub>60</sub>), пропонує обов'язкове омонолічування та іммобілізацію золи і її радіонуклідів [3-7].

В наших роботах опрацьовувалось омонолічування золи від термопереробки РЗМ та РАВ двома в'язучими – портландцемент та геоцемент. Для цього були виготовлені вихідні матеріали – зола від спалювання та термопереробки РЗМ, зола від спалювання чистої деревини для моделювання і підбору суміші (цемент, пісок, зола, вода), цемент М-400, пісок річний. Були також виготовлені роз'ємні форми для одержання стандартних зразків для випробування межі міцності матричних матеріалів та досліджень на вилугуємість радіонуклідів. В якості стандартних зразків були вибрані для вивчення межі міцності та вилугуємість зразки з розмірами 40 x 40 x 80 мм. Межа міцності на стиск зразків вимірювалась за допомогою пресу для виміру міцності зразків. Для підбору складу суміші використовувались методики визначення розтікання цементного тіста та швидкості його тужавлення за допомогою спеціальних приладів – вискозиметру Сутарда та приладу «Віка». Визначення розтікаємість цементного тіста виконувалось з використанням цементно-піщано-зольних та цементно-зольних сумішей з вмістом радіоактивної золи 10, 30, 50, 75 % від об'єму цементу. Були підібрані суміші з розтіканням цементного тіста до 115–140 мм.

Як показали подальші дослідження, для сумішей на основі цементу М-400 з домішками піску та золи 30, 50, 75 % від об'єму цементу та геоцементу з вмістом золи 30% були одержані механічні характеристики межі міцності на стиск згідно вимог критеріїв приймання РАВ на захоронення, тобто більше 5МПа (до 9 МПа). Виміри межі міцності на стиск зразків з розмірами 40 x 40 x 80 мм показали, що необхідно ретельно витримувати паралельність граней зразків після твердіння суміші.

Щея оцінки межі міцності на стиск зразків матриці з цементу М-400 плюс зола чиста, були зроблені зразки з радіоактивною золою, які після герметизації поверхні рідким склом були також випробувані на стиск. Випробування показали, що межа міцності задовольняє вимогам критеріїв приймання і складає 5 – 9 МПа. Для конструювання установки цементування дослідження по цементно-золяному тісту необхідно продовжити.

Для визначення вилугуємості матриць з радіоактивною золою були виготовлені циліндри розбірної оснастки, які аналогічні зразкам для звичайної золи. Дані про суміші для цементування зразків з радіоактивною золою приведені в зведеній таблиці цементованих зразків. Було виготовлено дві партії матриць: зола в цементній матриці і зола в геоцементній матриці.

Таблиця 1 – Склад матриць цементованого тіста

матриця	склад			
	цемент	пісок	зола, %	вода
цементована	1 в/ч	3 в/ч	10, 30, 50,75	40% від об'єму цементу
цементована	1 в/ч	3 в/ч	зола радіоакт. 48%	40% від об'єму цементу
геоцементу	1 в/ч	—	зола чиста 30, 50,75	40% від об'єму цементу

Кожен зразок має характеристику: дату омонолічення; загальна вага; площа поверхні; вміст радіоактивної золи; вага складових.

Згідно критеріям приймання РАВ на захоронення [8] вилугуємість оцінюється витримкою зразків в розчині, аналогу розчину із свердловини. Перед вилугуванням циліндри промивались дистильованою водою, потім розміщувались в пластиковій ємності на вилугування в розчині із свердловини № 4 КВ «Вектор». Тривалість вилугування на першому етапі робіт складала 7 діб при 25° С. Після витримки в розчині зразки виймалися на сушіння в термостаті, після чого зважувались. Розчин об'ємом до 1500 мм після фільтрації передавався на радіохімічний аналіз для встановлення нуклідного складу та вмісту радіонуклідів (<sup>137</sup>Cs). Після виміру розраховувався рівень вилугуємості згідно стандартів ГОСТ 29114-91 та ГОСТ Р 52126-2003 з урахуванням використання подрібнених поропкоподібних зразків для вилугування, згідно співвідношення

$$R_n^i = \frac{a_n^i}{A_0^i S_n^i} \Gamma(\text{Бк})/\text{см}_2 \text{ добу}$$

Згідно рівняння, необхідно визначити активність (вагу) радіонуклідів, що перейшли в розчин; активність зразка (вага) радіонуклідів, що розміщені в розчині; площу зразка, час витримки в розчині. На виміри вилугуємості помітно впливають

виміри площі, істинна площа значно більше вимірної цементованої за рахунок пористості матриці (20-80%), лише гаряче пресовані зразки мають вимірну площу, близьку до істинної. Стандартом ГОСТ Р 52126-2003, вказано на вимір площі методом сорбції азоту, що було зроблено нами на установці і по методиці вимірів ІФХ НАНУ.

Зразки, які були досліджені на вилуговуємість в розчині з КВ «Вектор», складались з золи в цементній та геоцементній матриці. Рівень вилуговуємості по  $^{137}\text{Cs}$  на інших радіонуклідах встановлено для цементованих зразків на рівні  $10^{-3}$  г/см<sup>2</sup> добу.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Дмитриев С.А. Имобилизация РАО в цемент, стеклокерамику. Сб. «Технологические основы системы управления РАО», М., 2007.
2. Дмитриев С.А., Барнинов А.С., Бапохнова Ю.Г. и др. «Технологические основы системы утилизации радиоактивными отходами», М., 2007.
3. Разработка национальной стратегии и концепции по обращению с радиоактивными отходами в Украине, включая стратегию по обращению с радиоактивными отходами НАЭК «Энергоатом», т.1, проект ТАСИС – U 4.03/04.
4. Разработка национальной стратегии и концепции по обращению с радиоактивными отходами в Украине, включая стратегию по обращению с радиоактивными отходами НАЭК «Энергоатом», т.2, проект ТАСИС – U 4.03/04, с.32.
5. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. МАГАТЭ, т.1,2.
6. Вилоти МАГАТЭ до обладнання термомереробки РАВ. Відень, 1998., сер.108.
7. Критерии приёма РАВ на захоронения в специально оборудованому приповерхневому звонку твердых радиоактивных отходов. Ред. С. ДКЯР України, ДСП «Техноцентр», 2009.
8. Критерии приёма РАВ на захоронения. МАГАТЭ, IAEA ТОДОС, Відень, 1996.