

Технологии отверждения жидких радиоактивных отходов

Свидерский В.А.

*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», г. Киев, Украина
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2246-3896>*

Глуховский В.В.

*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», г. Киев, Украина
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3917-174X>*

Глуховский И.В.

*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», г. Киев, Украина
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3830-2891>*

Дашкова Т.С.

*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» г. Киев, Украина
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9528-2423>*

В настоящем обзоре приведен краткий анализ известных и испытанных технологий отверждения жидких радиоактивных отходов. Рассмотрены особенности технологий битумирования, остекловывания и включения радиоактивных отходов в полимерную матрицу.

Рассмотрены показатели эффективности традиционной технологии цементирования. Представлены результаты расчета стоимости компонентов для цементирования жидких радиоактивных отходов различной концентрации. Представлены результаты расчета объемных характеристик цементного камня для водоцементных отношений которые используются для цементирования жидких радиоактивных отходов

Приведены результаты исследований авторов по разработке и реализации технологий отверждения жидких радиоактивных отходов, с использованием вяжущих контактного твердения, которые образуют прочный водостойкий камень в момент прессования и не требуют для отверждения дополнительную воду. Представлены результаты испытания разработанных компаундов для иммобилизации жидких радиоактивных отходов атомных станций. Установлены их прочностные характеристики, стойкость к облучению и параметры выщелачивания. Представлены расчеты стоимости компонентов для отверждения жидких радиоактивных отходов различной концентрации. Разработанная технология отверждения жидких радиоактивных отходов позволяет получать компаунды с прочностью до 40 МПа. Объем конечного продукта увеличивается в 1,8 раза, скорость выщелачивания находится в пределах $1,10 \times 10^{-4} \dots 9,5 \times 10^{-5}$ кг/м² сутки.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, цементование, вяжущие контактного твердения, объемные характеристики цементного камня, иммобилизации жидких радиоактивных отходов.

© Свидерский В. А., Глуховский В. В., Глуховский И. В., Дашкова Т. С., 2019

В связи с тем, что разработка и реализация технологических решений по обращению с радиоактивными отходами (РАО) на начальных этапах развития атомной энергетики в силу различных причин были отложены [1], на атомных электростанциях (АЭС) Украины, в настоящее время, накоплено большое количество твердых и жидких отходов, общий объем которых оценивается 33,17 и 18,57 тыс. м³ соответственно [2, 3]. Особые сложности возникают при хранении жидких радиоактивных отходов (ЖРО), которые накапливаются в хранилищах АЭС в виде кубового остатка с содержанием от 200 до 600 г/л, или в виде солевого плава с более высокой концентрацией солей [4]. Кроме РАО, образующихся на АЭС, существуют и другие источники их образования [2, 6], при этом максимальное количество РАО в настоящее время сосредоточено в зоне Чернобыльской АЭС [2]. Сложившаяся ситуация обуславливает необходимость разработки и реализации эффективных технологий отверждения ЖРО с целью решения в качестве первоочередной задачи — организацию переработки и кондиционирования вновь образующихся и накопленных ЖРО [4]. При этом эффективность предлагаемых к реализации технологий должна определяться не только стоимостью используемых материальных ресурсов, но и объемами получаемых в результате переработки компаундов, что определяет эффективность последующих компонентов технологии обращения с РАО — транспортирование и захоронение [5].

Традиционные методы компактирования жидких радиоактивных отходов и показатели их эффективности

В качестве основных технологий отверждения ЖРО низкого и среднего уровней активности называются технологии битумирования, цементирования, включения ЖРО в полимерную матрицу и остекловывание РАО [7]. Соотношение стоимости отверждения первых трех технологий оценивается как 1:5:9 [8]. Однако, высокая пожарная опасность битумированных РАО, при высокой технологичности и низкой стоимости этой технологии, обуславливает увеличение затрат при их транспортировании, длительном хранении и захоронении, что снижает эффективность данного метода. Технология включения РАО в полимерную матрицу, по техническому исполнению, близка к технологии битумирования, однако, в ней используются более дорогие, по сравнению с технологиями битумирования и цементирования, сырьевые материалы.

Метод остекловывания, в силу присутствия в технологии высокотемпературных процессов, по стоимости существенно превышает остальные методы и его использование целесообразно при переработке высокоактивных РАО. При этом необходимо учитывать, что процесс остекловывания РАО также связан с определенными сложностями, поскольку процесс получения стекла является технологически сложным и включает в себя подбор состава шихты, варку и студку стекломассы. Неправильное проведение каждого из перечисленных процессов может привести к кристаллизации в общей массе стекла отдельных новообразований, что влечет разрушение сплошности стекломассы, ее растрескивание и самопроизвольное диспергирование.

Для каждого состава остекловываемых РАО, при необходимости, могут быть подобраны состав шихты, но, учитывая разброс ЖРО по химическому составу, в промышленных условиях это может привести к неоправданному увеличению затрат. Однако даже в случае решения

указанной проблемы, необходимо помнить, что хорошо сваренные стекла не являются полностью водостойкими. Выщелачиваемость стекол характеризуется их гидролитическим классом. Наиболее стойкие в воде стекла (до 95 % SiO₂, кварцевые, с температурой варки выше 2000 °С) при кипячении в воде в течение часа теряют до 0,006 масс. %, а стекла, содержащие в своем составе соединения натрия, калия, магния и алюминия и относящиеся к III и IV гидролитическим классам теряют при кипячении в воде в течение одного часа от 0,01 до 0,1 масс. % [9].

В тоже время необходимо учитывать, что высокотемпературная обработка кубового остатка или солевого плава при температурах выше 350 °С приводит к разложению нитратов натрия и калия с выделением NO₂, а их нагрев до температуры 700–800 °С сопровождается возникновением щелочных оксидов (Na⁺, K⁺ и Cs⁺), что предопределяет необходимость создания мощной системы газоочистки.

Введение ЖРО в цементную матрицу (метод цементирования) называется одним из основных методов отверждения гомогенных (кубовые остатки) и гетерогенных (пульты) РАО [6, 7]. Данное мнение обусловлено относительной простотой метода цементирования. При этом не рассматриваются вопросы, связанные не только с экономической эффективностью, но и проблемы, обусловленные физико-химическими процессами, происходящими при затворении цемента концентрированными солевыми растворами либо суспензиями, содержащими компоненты, которые в обычной практике не допускаются (либо запрещены) для введения в цемент.

Суть технологий цементирования ЖРО сводится к разбавлению кубовых остатков до концентрации солей 100–150 г/л, при начальной их концентрации 400–600 г/л и последующем их перемешивании с цементом при раствороцементном отношении (Р/Ц) 0,7 в случае технологической необходимости сохранения хорошей текучести цементного теста, или при Р/Ц равном 0,35; в случае приготовления теста непосредственно в емкости, предназначенной для захоронения отвержденных компаундов [8]. При этом отмечается низкая прочность компаундов, приготовленных при Р/Ц = 0,7 (8 МПа, при требуемых 10 МПа) и их высокая выщелачиваемость (10⁻²–10⁻³ г/см²·сутки), что обуславливает ограничения, вводимые для захоронения цементных компаундов как по удельной активности (не выше 3,7·10⁻⁶ Бк/кг), так и по условиям хранения. Столь низкие эксплуатационные характеристики цементного камня, получаемого при затворении цемента солевыми растворами с практически не контролируемым химическим составом вполне закономерны, поскольку не учитывают особенностей процессов гидратации и твердения цемента.

Хотелось бы начать со строгих ограничений существующих (и вполне оправдано) для компонентов различных смесей, приготавливаемых с использованием цемента.

Для используемой при затворении цемента воды, ограничено содержание органических и поверхностно активных веществ, сахаров и фенолов (каждого не более 10 мг/л), растворимых солей (не более 5 г/л), взвешенных частиц (не более 0,2 г/л). Кроме этого, не допускается наличие пленок нефтепродуктов, жиров и масел [10]. Суммарно данные ограничения дают возможное содержание примесей в воде затворения цемента ~5,3 г/л. Заполнители, вводимые в цемент, должны содержать пылевидных и глинистых частиц не более 3 % по массе, при этом наличие глины в виде отдельных комков не допускается.

Поэтому, вводя в состав цемента до 20 % бентонита (для уменьшения выщелачиваемости цезия) мы заведомо существенно снижаем прочность получаемого цементного камня, а, затворяя цемент раствором с содержанием до 100 г/л, мы полностью блокируем процессы гидратации клинкерных минералов и твердения цемента, без полноценного протекания которых невозможно получить прочную структуру. Блокирующий эффект компонентов солевого раствора подтверждается тем фактом, что в соответствии с известными зависимостями, существующими для обычных цементов, затворяемых чистой водой, прочность цементного камня при водоцементном отношении (В/Ц) 0,7 должна находиться в пределах 20–30 МПа, тогда как прочность компаундов ЖРО составляет не более 8 МПа.

В качестве основного показателя, характеризующего степень гидратации цемента (α) принято отношение количества химически связанной цементным камнем воды к количеству той же воды, связанной полностью гидратированным цементом, в связи с чем данный показатель может иметь значения от 0 до 1. При этом характер изменения степени гидратации со временем имеет вид экспоненты и если к 28 суткам твердения цемента в нормальных условиях его значение достигает ~0,3–0,4; то о полной гидратации ($\alpha = 1$) можно говорить через 2–4 года нормального твердения. В случае же введения с водой затворения большого количества химически и поверхностно активных веществ полная гидратация цемента практически не возможна.

Результаты расчета объемных и ценовых характеристик технологии цементирования, выполненные для растворов с содержанием от 100 до 600 г/л, приведены в таблице 1. Расчеты выполнены из условия цементирования 1 м³ раствора ЖРО. При этом значение средней плотности получаемого компаунда приняты расчетные, без учета

Таблица 1. Объемные и ценовые характеристики технологии цементирования ЖРО при Р/Ц = 0,7.

Показатель	Ед. изм.	Значение показателей для растворов с содержанием, кг/м ³			
		100	150	400	600
Количество солей в 1 м ³ раствора	кг	100	150	400	600
Объем раствора после его разбавления до содержания 100 кг/м ³	м ³	1	1,5	4,0	6,0
Количество цемента для цементирования при Р/Ц = 0,7	т	1,43	2,14	5,71	8,57
Расчетный объем свежеприготовленного цементного теста	м ³	1,45	2,18	5,81	8,72
Содержание 1 м ³ цементного компаунда	кг	69,0			
Массовое содержание компаунда	масс. %	4,1			
Стоимость цемента для уплотнения исходного объема раствора	тыс. грн	2,86	4,28	11,42	17,14
Увеличение объема	раз	1,45	2,18	5,81	8,72
Стоимость цемента для уплотнения 1 кг солей	грн.	28,6			

объемов вовлеченного воздуха, контракции и усадки твердеющего цементного камня.

Представленные в таблице 1 результаты показывают, что при цементировании ЖРО с содержанием 600 г/л объем компаунда увеличивается в 8,7 раза при содержании компаунда 4 масс. %. При этом стоимость цемента для цементирования 1 м³ ЖРО составляет 17 тыс. грн. При цементировании ЖРО с содержанием 400 г/л объем конечного продукта увеличивается в 5,8 раза, а стоимость цемента для цементирования составляет 11 тыс. грн.

Таблица 2. Объемные и ценовые характеристики технологии цементирования ЖРО в таре при Р/Ц = 0,35.

Показатель	Ед. изм.	Значение показателей для растворов с содержанием, кг/м ³			
		100	150	400	600
Количество солей в 1 м ³ раствора	кг	100	150	400	600
Объем раствора после его разбавления до содержания 100 кг/м ³	м ³	1	1,5	4,0	6,0
Количество цемента для цементирования при Р/Ц = 0,35	т	2,86	4,29	11,43	17,14
Расчетный объем свежеприготовленного цементного теста	м ³	1,91	2,86	7,63	11,44
Содержание 1 м ³ цементного компаунда	кг/м ³	52,3			
Массовое содержание компаунда	масс. %	2,6			
Стоимость цемента для компактирования исходного объема р-ра	тыс. грн.	5,72	8,58	22,86	34,28
Кол-во 200 л бочек для цементирования	шт.	10	15	38	57
Общая стоимость цемента и тары для цементирования (цена бочки 300 грн.)	тыс. грн.	8,72	13,08	34,26	51,38
Увеличение объема	раз	1,91	2,86	7,63	11,44
Стоимость цемента и тары для компактирования 1кг солей	грн.	85,6...87,2			

При цементировании ЖРО в таре (табл. 2) при их исходном содержании 600 г/л конечный объем компаунда увеличивается в 11,4 раза. При этом содержание конечного продукта составляет 2,6 масс. %, а общая стоимость цемента и тары для цементирования 1 м³ ЖРО составляет 51,38 тыс. грн. При цементировании 1 м³ ЖРО с содержанием 400 г/л объем конечного компаунда увеличивается в 7,6 раза, а стоимость цемента и тары составляет 34,26 тыс. грн.

Приведенные расчеты позволяют оценить лишь внешнюю характеристику рассматриваемой технологии. С целью характеристики получаемого при отверждении компаунда, необходимо рассмотреть его структуру,

которая в соответствии с общепринятыми положениями химии цемента [11], представляет из себя композит, состоящий из прореагировавших с водой клинкерных минералов (твердая фаза), связанной и несвязанной воды, при этом последняя подразделяется на воду, заполняющую гелевые и капиллярные поры. Результаты расчета объемных характеристик затвердевшего цементного камня при Р/Ц = 0,7 для случая полной гидратации цемента ($\alpha = 1$) представлены в таблице 3.

Таблица 3. Объемные характеристики цементного камня при цементировании 1 м³ ЖРО при Р/Ц = 0,7 и $\alpha = 1,0$

Показатель	Ед. изм.	Величина показателя	
		в натуральных единицах	в % от общего объема компаунда
Объем цементного теста при смешивании	м ³	1,45	100
Объем твердой фазы компаунда без связанной воды	м ³	0,46	32,0
Объем химически связанной воды	м ³	0,24	16,6
Объем воды в порах геля	м ³	0,30	20,7
Объем воды в капиллярных порах	м ³	0,46	31,7
Общий объем несвязанной (гелевой и капиллярной) воды	м ³	0,76	52,4

Представленные результаты (табл. 3) показывают, что при общем объеме компаунда 1,45 м³ объем твердой фазы гидратированного цемента составляет 0,46 м³ или 32 % от общего объема конечного компаунда. При этом общее количество химически связанной воды составляет 0,24 м³ или 16,6 % от общего объема компаунда. Суммарное количество несвязанной воды (воды, заполняющей гелевые и капиллярные поры компаунда) составляет 0,76 м³ или 52,4 % от объема конечного компаунда. Из общего количества раствора, подлежащего цементированию (1 м³) 24 % или 0,24 м³ связывается продуктами гидратации цемента, а 76 % или 0,76 м³ остается несвязанной, т. е. в любое время может быть удалено из компаунда. При этом необходимо учитывать, что расчеты приведены для случая полной гидратации цемента (при $\alpha = 1$). Замедление процессов гидратации присутствующими в цементируемом исходном растворе солями приведет к перераспределению объемов связанной и несвязанной воды в сторону увеличения последних.

При характеристике цементного камня, т. е. конечного продукта взаимодействия цемента и воды необходимо также учитывать наличие усадочных деформаций, величина которых для цементного камня настолько велика, что приводит к образованию большого количества усадочных трещин и как результат, к резкому уменьшению прочностных характеристик конечного продукта. Наличие именно этого свойства у твердеющего цементного камня предопределяет невозможность его использования в чистом виде и предполагает его эффективную эксплуатацию

либо в смеси с мелким наполнителем (песок) в виде растворов, либо в смеси с мелким и крупным наполнителем (песок, щебень) в виде бетонов.

Обобщая приведенные данные, необходимо признать, что технология цементирования при всей кажущейся ее простоте, не может быть признана эффективной для отверждения ЖРО.

Наличие солей в воде затворения цемента, ввиду их существенного влияния на процессы твердения, ограничивает содержание цементируемых ЖРО, что сопровождается необходимостью увеличения объемов растворов в результате их разбавления и, как следствие, к существенному увеличению объема конечного продукта. Однако, более важным для характеристики качества готового компаунда является тот факт, что даже при условии полной гидратации используемого цемента около 75 % воды затворения после затвердевания компаунда остается в несвязанном состоянии. Высокая пористость и низкая прочность компаунда не может гарантировать сохранность этого раствора в компаунде. При этом любые попытки снизить выщелачиваемость радионуклидов вряд ли окажутся эффективными, поскольку при отсутствии диффузионного контроля твердой фазы над этими процессами нельзя ожидать существенного их ограничения. Кроме этого, наличие в компаунде большого количества несвязанной воды обуславливает возможность образования в результате ее радиолиза свободного водорода, образующего с воздухом взрывоопасную смесь.

Данный метод отверждения не может быть рекомендован и для цементирования тритий содержащих растворов, поскольку не препятствует свободному испарению из компаунда несвязанной воды. При этом, при полном высыхании компаунда из него может быть удалено до 75 % «компактированного» трития.

Технология отверждения ЖРО с использованием минеральных вяжущих контактного твердения

Целью исследований, результаты которых представлены в данной статье, является разработка нового метода компактирования жидких радиоактивных отходов с использованием минеральных вяжущих контактного твердения.

Основой разработанной технологии компактирования ЖРО являются новые минеральные вяжущие (цементы), твердеющие при прессовании [12]. Особенностью этих цементов является отсутствие воды затворения при их твердении. Контактно-конденсационные вяжущие или вяжущие контактного твердения (ВКТ) представляют собой минеральные дисперсные порошки, которые сразу после прессования при давлении 40–200 МПа образуют камневидное водостойкое тело с прочностью при сжатии 20–70 МПа и с водопоглощением 3–5 %. Компаунды на основе этих вяжущих при хранении в воде, аналогично портланд-цементу, увеличивают свою прочность со временем.

Отсутствие жидкой фазы при компактировании позволяет избежать образования насыщенных солевых растворов, влияющих на процесс структурообразования традиционного цемента, при этом хорошо растворимые соединения, в данном случае, играют роль инертного наполнителя. Отсутствие жидкой фазы при твердении этих вяжущих позволяет существенно увеличить их компактирующую емкость, а высокие физико-механические характеристики конечного компаунда (прочность

при сжатии — 20–70 МПа), могут при соответствующей его удельной активности, гарантировать возможность длительного и безопасного хранения без использования дополнительных барьерных систем [13].

В отличие от метода остекловывания, в результате которого получают продукты в виде термодинамически неустойчивых систем (безводных силикатов), получаемые по разработанной технологии вяжущие и конгломераты на их основе аналогичны природным минералам (гидросиликаты и гидроалюмосиликаты), что гарантирует неизменность их физико-химического состояния на протяжении длительных периодов хранения и их высокую радиационную стойкость.

Особенностью разработанной технологии является то, что в процессе иммобилизации ЖРО осуществляется химическое связывание воды отверждаемого раствора новообразованиями вяжущего. Термическое разложение синтезируемых новообразований с выделением свободной воды происходит в температурном интервале от 500 до 900 °С, что дает основание рекомендовать данную технологию отверждения для иммобилизации растворов содержащих тритий.

Результаты исследований основных физико-механических характеристик компаундов на основе ВКТ, содержащих в своем составе растворы с содержанием 400 и 600 г/л приведены в таблице 4.

Таблица 4. Основные эксплуатационные характеристики компаундов на основе вяжущих контактного твердения с содержанием 400 — 600 г/л.

Показатель	Ед. изм.	При содержании кубового остатка	
		400 г/л	600 г/л
Объемное содержание кубового остатка в компаунде	об. %	45	40
Предел прочности при сжатии:			
- сразу после прессования	МПа	37,6	34,3
- после 28 суток твердения в воде	МПа	58,4	59,7
- после 28 суток твердения над водой	МПа	71,4	54,0
- после 25 циклов попеременного замораживания (минус 15°С) и оттаивания (плюс 25°С)	МПа	73,4	81,4
- после 50 циклов попеременного замораживания (минус 15°С) и оттаивания (плюс 25°С)	МПа	75,2	58,4
Водопоглощение (28 суток твердения в воде)	%	2,5	2,0
Плотность	кг/м ³	1980	2120
Стоимость компонентов ВКТ для отверждения 1 м ³ кубового остатка	тыс. грн.	4,30	5,10
Конечный объем компаунда, содержащего 1 м ³ кубового остатка	м ³	2,2	2,5

Таблица 5. Предел прочности при сжатии образцов вяжущих контактного твердения до и после облучения

Вяжущее	Предел прочности при сжатии, МПа	
	не облученных образцов	после облучения, доза $6,6 \cdot 10^3$ рад
ВКТ	66,2	76,3
ВКТ модифицированное	72,8	74,1

Результаты исследования влияния облучения на физико-механические характеристики вяжущих контактного твердения, использовавшихся для иммобилизации и компактирования ЖРО приведены в таблице 5.

Разработанная технология была испытана на Южно-Украинской АЭС при отверждении жидких радиоактивных отходов — кубовых остатков с содержанием 400 г/л (ХЖО — 2, емкости TW10BO2 и TW10BO3). Результаты испытаний выщелачиваемости компаундов, содержащих радиоактивные отходы, выполненных по ГОСТ 29114 приведены в таблице 6.

Приведенные в таблице данные показывают, что величины скорости выщелачивания компаундов, полученных на основе ВКТ всего на порядок ниже аналогичных характеристик остеклованных отходов, полученных при температуре 900–1150 °С [8].

Результаты расчета объемных и ценовых характеристик технологии отверждения ЖРО с использованием вяжущих контактного твердения, выполненные для кубовых остатков с содержанием 400 и 600 г/л, приведены в таблице 7. Расчеты выполнены из условия иммобилизации и компактирования 1 м³ раствора ЖРО.

Приведенные результаты (табл.7) показывают, что при отверждении кубовых остатков по разработанной технологии объем компаунда увеличивается на 60–80 % по сравнению с объемом исходного раствора. Необходимо напомнить, что при цементировании кубового остатка с содержанием 400 г/л объем компаунда увеличивается на 571 %, т. е. в 5,7 раза, а аналогичный показатель при цементировании ЖРО с содержанием 600 г/л составляет 872 % (табл. 1). При цементировании ЖРО в таре увеличение объема составляет 763 и 1144 % соответственно (табл. 2).

Таблица 6. Скорость выщелачивания нуклида, кг/м² сутки.

Радио-нуклид	№ образца	Период выщелачивания, сут.				
		1 сутки	3 суток	7 суток	10 суток	14 суток
Co ⁶⁰	10	$2,16 \times 10^{-3}$	-	$3,5 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$
	11	$5,3 \times 10^{-4}$	-	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,48 \times 10^{-5}$	-
Cs ¹³⁴	10	-	$5,2 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-4}$
	11	-	$2,08 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$
Cs ¹³⁷	10	$3,36 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^{-4}$	$9,5 \times 10^{-5}$
	11	-	$1,77 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$6,8 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-5}$

Таблица 7. Объемные и ценовые характеристики технологии отверждения ЖРО вяжущими контактного твердения.

Показатель	Ед. изм.	Значение показателей		
		для ЖРО с содержанием, кг/м ³		для тритий содержащих растворов
		400	600	
Количество солей в растворе	кг	400	600	не регламентируется
Количество ВКТ для отверждения	т	2,0	1,3	3,0
Объем компаунда после иммобилизации и компактирования ЖРО	м ³	1,6	1,8	2,0
Содержание компаунда	масс. %	15	30	-
Доля химически связанной воды исходного раствора	масс. %	90–96		
Температура дегидратации компаунда	°С	500–900		
Стоимость компонентов ВКТ для отверждения 1 м ³ раствора	тыс. грн.	4,30	5,10	6,10
Увеличение объема (минимально возможный показатель)	раз	1,8	1,8	2,0
Стоимость ВКТ для компактирования 1 кг солей	грн.	10,75	8,50	-
Прочность компаунда при сжатии	МПа	20–40	20–40	90
Объемное содержание химически связанной воды в компаунде после отверждения тритий содержащих растворов	об. %	-	-	~ 50

Выводы

Эффективность разработанной технологии подтверждается стоимостными показателями используемых компонентов. Стоимость компонентов ВКТ для отверждения 1 м³ ЖРО находится в пределах 4,30–5,10 тыс. грн., тогда как стоимость цемента, необходимого для отверждения аналогичного объема по традиционной технологии составляет 11,42–17,14 тыс. грн. (табл. 1), а при отверждении ЖРО в таре 34,26–51,38 тыс. грн. (табл. 2).

Максимальными ценовыми показателями при использовании вяжущих контактного твердения характеризуется технология отверждения тритий содержащих растворов. В данном случае стоимость компонентов ВКТ для отверждения 1 м³ составляет 6,1 тыс. грн. Однако разработанный компаунд отличается возможностью полного химического связывания воды раствора при объемной ее концентрации в компаунде до 50 об. %. При этом температурный интервал дегидратации компаунда находится в пределах 500–900 °С, что свидетельствует о его высоких эксплуатационных характеристиках.

Разработанная технология позволяет полностью связывать тритий содержащие ЖРО в минеральные компаунды, характеризующиеся соотношением связанной воды и минеральной составляющей 1:1 по объему. Получаемые по разработанной технологии компаунды характеризуются величиной средней плотности 1,5–2,0 т/м³ и пределом прочности при сжатии 20–40 МПа.

Аналогичная технология была реализована при создании двух промышленных технологических участков по переработке шламов гальваники (I класс опасности). Экологическая безопасность предлагаемого технологического решения была подтверждена комплексом токсикологических исследований (острая токсикология, гидротоксикология, агротоксикология), проведенных Институтом фармакологии и токсикологии АМН Украины. В результате этих исследований было установлено, что в результате физико-химических процессов, протекающих при компактировании экологически опасных и токсичных отходов I–II класса опасности, конечный компаунд относится к соединениям IV класса опасности. Значения ЛД₅₀ конечного продукта переработки — гранул находится в пределах ≥ 5700. Миграция в побуждающую среду (воздух, воду, грунт) значимых в токсикологическом отношении соединений и элементов при этом не происходит [14 - 16].

Список использованной литературы

1. Сорокин В. Т., Сафутин В. Д., Шведов А. А. и др. Экологические проблемы обращения с радиоактивными отходами. «Радиационная безопасность: экология — атомная энергетика»: доклады 4 Международной конференции. Санкт-Петербург: 2001. С.78–80.
2. Стратегія поводження з радіоактивними відходами в Україні: затв. Розпорядженням Кабінету Міністрів України від 19 серпня 2009 р. № 990-р
3. Сербин В. П., Глуховский В. В., Сорокин В. Т. и др. Захоронение радиоактивных отходов. Киев, УкрНТИ. 1993. 36 с.
4. International Atomic Energy Agency: Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications, TRS No. 402, IAEA: Vienna, Austria, 2001.
5. Ojovan M. I., William E. Lee. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. 2nd Edition, Elsevier, 2014. P. 231.
6. Пичурин С. Г., Новиков А. Д., Танский С. Г. Некоторые размышления о путях реализации программы обращения

с радиоактивными отходами в Украине. *Атомна енергетика та промисловість України*. К.: 2000. С.14–17.

7. Jantzen C. M., Lee W. E., Ojovan M. I. Radioactive Waste (RAW) Conditioning, Immobilization, and Encapsulation Processes and Technologies: Overview and Advances, Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-up. 2013. P.171–272.
8. Мартинов Б. В. Обращение с радиоактивными отходами. Киев: Техника.1993.
9. Химическая технология стекла и ситаллов/ под. ред. Н. М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. 432с.
10. ГОСТ 23732-79. Вода для бетонов и растворов. Технические условия.
11. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.
12. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / под общ. ред. В.Д. Глуховского. К.: Вища школа. 1979. 232 с.
13. Свідерський В. А., Глуховський В. В., Глуховський І. В. Низькоенергоємна технологія очищення рідких радіоактивних відходів методом поліконденсації та їх компактування з використанням органіномінеральних в'язучих речовин контактного твердіння. Доповіді семінару з наукових та технологічних розробок у галузі поводження з рідкими радіоактивними відходами. МЧС України.: 1998. С.4–6.
14. Глуховський І. В., Шумейко В. М., Овруцький В. М., Глуховський В. В., Маторін Є. М. Сучасні технології знешкодження та утилізації небезпечних відходів виробництва. ДІПК Мінекобезпеки України. Київ.:1998. 45 с.
15. Шумейко В. М., Глуховський І. В., Овруцький В. М., Глуховський В. В. та інші. Екологічна токсикологія. Київ. АТ «Видавництво «Столиця». 1998. 204 с.
16. Глуховський І. В., Шумейко В. М., Овруцький В. М., Глуховський В. В., та ін. Екоотоксикологічна оцінка ефективності переробки відходів виробництва Луганського трубного заводу шляхом компактування. Екологічна токсикологія на порозі XXI сторіччя. Київ. ДІПК Мінекобезпеки України. 1997. С. 99–101.

References

1. Sorokin, V., Safutin, V., Shvedov, A., et al. (2001), "Environmental Problems of Radioactive Waste Management" [Ekologicheskie problem obrashcheniia s radioaktivnymi otkhodami], Radiation Safety, Ecology — Nuclear Power, IV International Conference, St. Petersburg, 78–80 pp. (Rus)
2. Radioactive Waste Management Strategy of Ukraine [Stratehiia povodzhennia z radioaktyvnymy vidkhodamy v Ukraini], Order of the Cabinet of Ministers of Ukraine, No. 990-r, 19 August 2009. (Ukr)
3. Serbin, V., Glukhovsky, V., Sorokin, V., and others (1993), "Radioactive Waste Disposal" [Zakhoroneniie radioaktivnykh otkhodov], Kyiv, P. 36. (Rus)
4. International Atomic Energy Agency. Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications, TRS No. 402, IAEA, Vienna, Austria, 2001.
5. Ojovan, M., Lee, W., (2014) "An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation", 2nd Edition, Elsevier, P. 231.
6. Pichurin, S., Novikov, A., Tansky, S., (2000) "Some Thoughts about the Ways of Implementing the Radioactive Waste Management Program in Ukraine", [Nekotoryie razmyshleniia o putiakh realizatsyi programy obrashcheniia s radioaktivnymi otkhodami v Ukraini], "Nuclear Energy and Industry of Ukraine". Kyiv, 14–17 pp. (Rus)
7. Jantzen, C., Lee, W., Ojovan, M., (2013), "Radioactive Waste (RAW) Conditioning, Immobilization and Encapsulation Processes and Technologies: Overview and Advances, Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-up", 171–272 pp.
8. Martynov, B., (1993) "Radioactive Waste Management" [Obrashcheniie s radioaktivnymi otkhodami], Kyiv, Tekhnika, P. 107. (Rus)
9. Pavlushkin, N., (1983) "Chemical Technology of Glass and Crystalline Glass" [Khimicheskaia tekhnologiiia stekla i sitallov], Moscow, Stroizdat, P. 432. (Rus)

10. GOST 23732-79. Water for Concrete and Mortar. Specifications, [Voda dlia betonov y rastvorov. Tekhnicheskie usloviia]. (Rus)

11. Taylor, H. F. W., (1996) "Cement Chemistry" [Khimiia tsementa], Moscow, Mir, P. 560. (Rus)

12. Glukhovsky, V., (1979) "Alkaline and Alkaline — Alkali-Earth Hydraulic Binder and Concrete" [Shchelochnyie i shchelochno-shchelochnozemel'nyie gidravlicheskie v'iazhushchiie i betony], Kyiv, Vyshcha shkola, P. 232. (Rus)

13. Sidersky, V., Glukhovsky, V., Glukhovsky, I., (1998) "Low-Energy Technology for Purifying Liquid Radioactive Waste by the Method of Polycondensation and Their Compacting Using Organomineral Binding Agents of Contact Curing", [Nyz'koenerhoiemna tekhnolohiia ochyshchennia ridkykh radioaktyvnykh vidkhdov metodom polikondensatsii ta yikh kompaktuvannia z vykorystanniam orhanomineral'nykh v'yazhuchykh rehovyn kontaktnoho tverdinnia]. Proceedings of the Workshop on Scientific and Technological Developments in Liquid Radioactive Waste Management, Ministry of Emergencies of Ukraine, 4–6 pp. (Ukr)

14. Glukhovsky, I., Shumeiko, V., Ovrutsky, V., Glukhovsky, V., Matorin, E., (1998) "Modern Technologies of Processing and Disposal of Hazardous Waste Products" [Suchasni tekhnolohii zneshkodzhennia ta utylizatsii nebezpechnykh vidkhdov vyrobnytstva]. Ministry of Environmental Protection of Ukraine, Kyiv, P. 45. (Ukr)

15. Shumeiko, V., Glukhovsky, I., Ovrutsky, V., Glukhovsky, V., and others (1998), "Ecological Toxicology" [Ekolohichna toksykolohiia], Kyiv, Stolytisia Publishing House, P. 204. (Ukr)

16. Glukhovsky, V., Shumeiko, V., Ovrutsky, V., Glukhovsky, V., and others (1997), "Ecotoxicological Efficiency Evaluation of Processing of the Luhansk Pipe Plant Waste by Compacting" [Ekotoksykolohichna otsinka efektyvnosti pererobky vidkhdov vyrobnytstva Luhanskoho trubnogo zavodu shliakhom kompaktuvannia], Ecological Toxicology on the Threshold of the XXI Century. Kyiv, Ministry of Environmental Protection of Ukraine, 99–101 pp. (Ukr)

Технології отвердження рідких радіоактивних відходів

Свидерський В.А., Глуховський В.В., Глуховський І.В., Дашкова Т.С.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» м. Київ, Україна

У цьому огляді наведено короткий аналіз відомих і випробуваних технологій затвердження рідких радіоактивних відходів. Розглянуто особливості технологій бітумування, оскловування та включення радіоактивних відходів в полімерну матрицю.

Розглянуто показники ефективності традиційної технології цементування. Представлені результати розрахунку вартості компонентів для цементування рідких радіоактивних відходів різної концентрації. Представлені результати розрахунку об'ємних характеристик цементного каменю для водоцементних відношень які використовуються для цементування рідких радіоактивних відходів

Наведено результати досліджень авторів по розробці і реалізації технологій затвердження рідких радіоактивних відходів, з використанням в'язучих контактного твердіння, які утворюють міцний водостійкий камінь в момент пресування і не вимагають для затвердження додаткову воду. Представлені результати випробування розроблених компаундів для іммобілізації рідких радіоактивних відходів атомних станцій. Встановлено їх міцності, стійкість до опромінення і параметри вилуговування. Представлені розрахунки вартості компонентів для затвердження рідких радіоактивних відходів різної концентрації. Розроблена технологія отвердження рідких радіоактивних відходів дозволяє отримувати компаунди з міцністю до 40 МПа. Обсяг кінцевого продукту збільшується в 1,8 рази, швидкість вилуговування знаходиться в межах $1,10 \times 10^{-4} \dots 9,5 \times 10^{-5}$ кг/м²доб.

Ключові слова: рідкі радіоактивні відходи, цементування, в'язучи контактного твердіння, об'ємні характеристики цементного каменю, іммобілізація рідких радіоактивних відходів.

Liquid Radioactive Solidification Technologies

Svidersky V., Glukhovsky V., Glukhovsky I., Dashkova T.

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Ukraine

This review provides a brief analysis of familiar and tested technologies of liquid radioactive waste solidification. The technologies of bituminization, vitrification and incorporation of radioactive waste into the polymer matrix are considered.

The paper presents the efficiency indices of the conventional cementation technology and sets forth the results of calculating the cost of components for cementing liquid radioactive waste of various concentrations. Besides, there are results of calculating the volumetric characteristics of cement stone for water-cement relations used for cementing liquid radioactive waste.

The review includes the results based on the development and implementation of solidification technologies for liquid radioactive waste using contact-hardening binders that form a durable waterproof stone at the time of pressing and do not require additional water for curing. Generated compounds for immobilization of liquid radioactive waste from nuclear power plants are tested to identify their strength characteristics, resistance to irradiation and leaching parameters. The paper covers the calculation of the cost of components for the solidification of liquid radioactive waste of various concentrations. The developed technology of liquid radioactive waste solidification allows obtaining compounds with strength up to 40 MPa. The volume of the final product is increased by 1.8 times, and the leaching rate is in the range of $1.10 \times 10^{-4} \dots 9.5 \times 10^{-5}$ kg/m² per day.

Keywords: Keywords: liquid radioactive waste, cementation, contact hardening binders, volumetric characteristics of cement stone, immobilization of liquid radioactive waste.

Отримано 06.12.2018