

## ЦЕМЕНТИРОВАНИЕ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

### 1 ВСТУПЛЕНИЕ

Включение в цемент является одним из самых распространенных методов отверждения и иммобилизации радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности. Во многом благодаря доступности и дешевизне технологического оборудования и матричных материалов, негорючести конечного продукта, отсутствию у него пластичности, относительной простоте технологических процессов, цементирование получило широкое применение при иммобилизации радиоактивных отходов. Способность цемента связывать воду особенно важна при кондиционировании жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Однако кажущаяся простота процесса цементирования (взаимодействие цемента с водой) в случае отверждения радиоактивных отходов может значительно осложняться теми химическими процессами, в которых помимо воды могут принимать участие все химические компоненты радиоактивных отходов, что неизбежно отражается на самом процессе цементирования и на качестве конечного отвержденного продукта. Поэтому понимание химической природы цементирования необходимо для правильного планирования и реализации этого процесса в приложении к отверждению конкретных радиоактивных отходов

Еще древние греки и римляне знали, что определенные виды вулканических выбросов (лавы, пепла), если их измельчить, смешать с песком, добавить известь и воду, дают твердый и прочный продукт устойчивый к воде и к атмосферному воздействию. Этот продукт они широко использовали при строительстве домов, мостов, дорог, и т.д. Греки для этой цели использовали туф с острова Тера (в настоящее время Санторин). Соответствующий материал для римских строителей получали из красного или розового туфа найденного недалеко от Неаполя. Наилучшими качествами обладал материал позднее обнаруженный недалеко от города Поззоли, от чего материал получил название Поззолана. Слово цемент использовалось римлянами для обозначения этого материала.

Употребление «портланд цемента» связывают с именем Иосифа Аспдина, строителя из Англии, который 21 октября 1824 года впервые запатентовал этот строительный материал. А свое название он получил за сходство по цвету с Портландским известняком (Портланд – город на юге Англии, рис. 1).



Рис. 1.

В современной строительной индустрии широко используются цементы различных марок и качества. Качество цементов определяется различными национальными и международными стандартами (например: the American Society of Testing and Materials, ASTM Standard C150, который определяет спецификацию восьми различных цементов) [1-4]. При выборе цементов для иммобилизации радиоактивных отходов необходимо учитывать, какие процессы могут происходить при взаимодействии цемента с отходами и как эти процессы и взаимодействия отразятся на качестве конечного иммобилизованного продукта (радиоактивных отходах).

## 2 ПРОИЗВОДСТВО ЦЕМЕНТА

Портланд цемент получают путем спекания при температуре 1300-1500°C компонентов содержащих карбонаты кальция, силикаты и окислы алюминия, железа, кремния, с последующим измельчением полученного клинкера. Схематично процесс изготовления цемента представлен на рисунках 2 и 3.

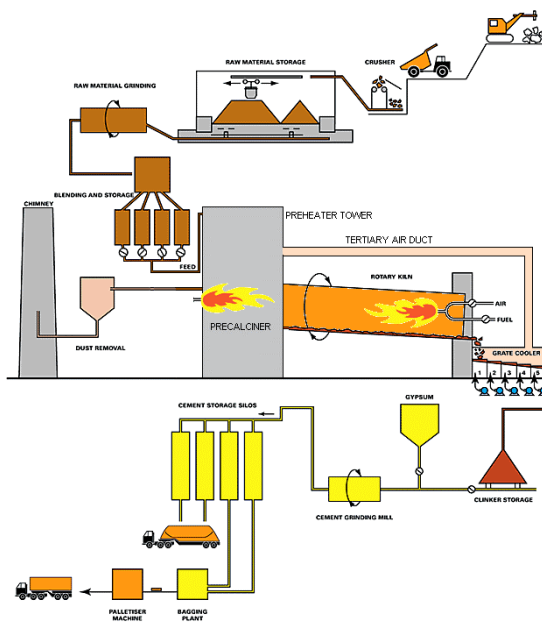
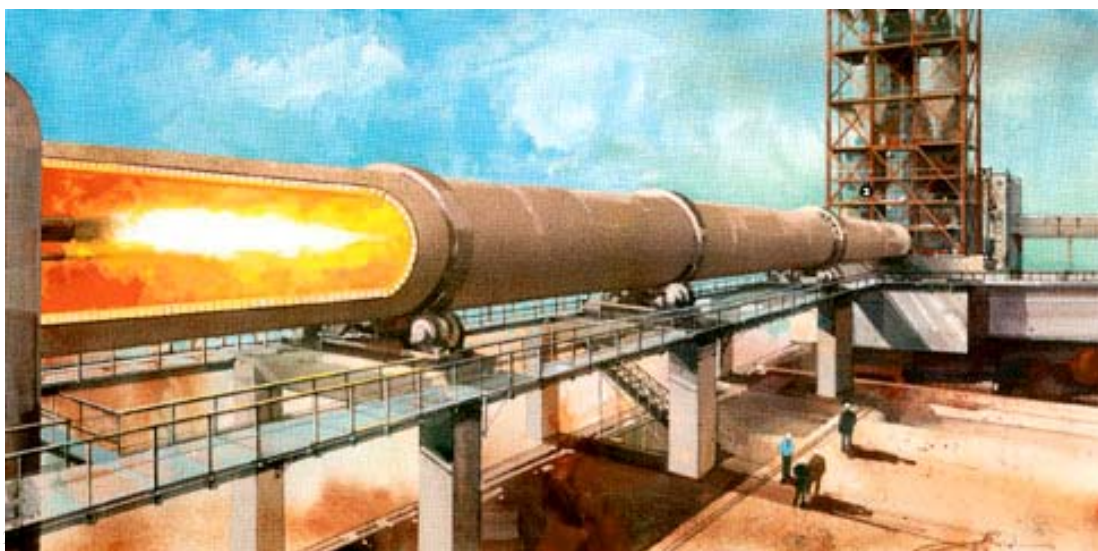


Рис. 2 и 3. Схема производства цемента. Печь обжига компонентов цемента.



В процессе термической обработки происходит разложение карбонатов и дегидратация (удаление воды), в результате чего получается смесь дегидратированных окислов кальция, кремния алюминия и некоторых солей (в основном сульфатов). Состав обычного портланд цемента представлен в таблице 1 и на диаграмме рис. 4.

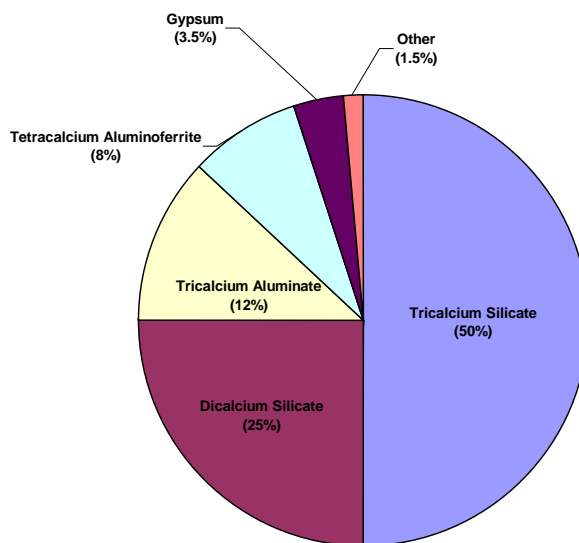


Рис. 4. Состав цементного клинкера.

**Таблица 1**  
**Химический состав цементного клинкера**

Компоненты	Общее название	Химический состав	Аббревиатура	Массовое содержание (%)
Tricalcium silicate	Alite	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	36-60
Dicalcium silicate	Belite or Felite	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	15-38
Tricalcium aluminate	Belite	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	7-15
Tetracalcium aluminoferrite	Celite	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	8-18
Pentacalcium trialuminate		$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_5\text{A}_3$	1-2
Calcium sulphate dihydrate	Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CSH}_2$	2-5

### 3 ХИМИЯ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ

Химия процесса цементирования описана во многих источниках [5-11]. Процесс отверждения цемента связан с реакцией гидратации всех компонентов цемента при

взаимодействии с водой с образованием монолитного продукта, который мы называем бетоном. Понимание гидратации как химического процесса является исключительно важным в понимании процесса цементирования. Наличие и участие в процессе посторонних компонентов (в частности радиоактивных отходов) может существенно влиять на процессы гидратации, и как следствие на качество получаемого отвержденного продукта.

Ниже приведено описание процесса гидратации  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , основного компонента портланд цемента.

### 3.1 Трикальцийсиликат

Как основной компонент цемента, трикальцийсиликат определяет все основные свойства цемента. При смешении с водой он претерпевает несколько стадий процесса отверждения, продолжающихся в течение нескольких суток (от семи и более).

### 3.2 Реакции гидратации.

На рисунке 5 представлены реакции гидратации трикальцийсиликата, а на рисунке 6 процесс формирования твердой фазы цемента.

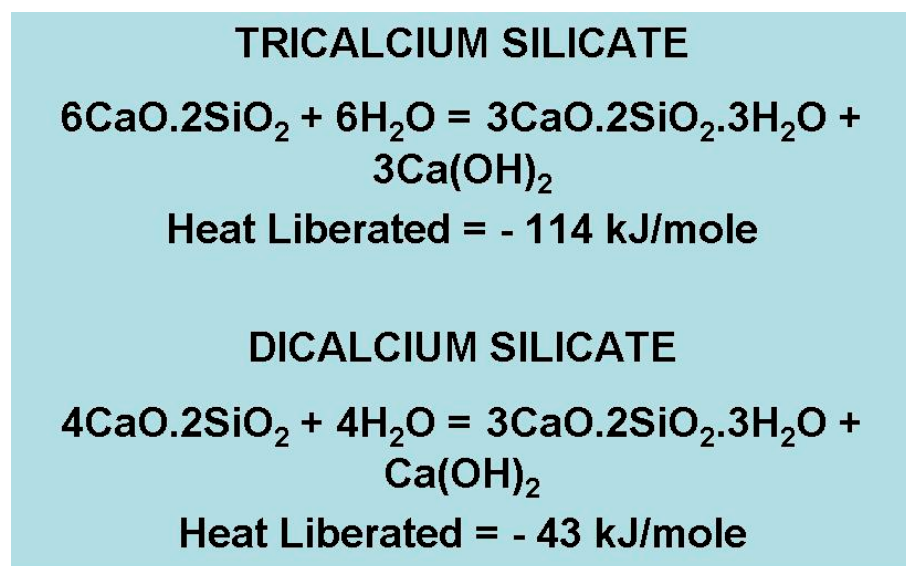


Рис.5. Химические реакции гидратации три- и дикальцийсиликата.

Рис.6а. Процесс гидратации еще не начался, пространство между наполнителем и компонентами заполнено водой.

Рис.6б. Начало гидратации. По мере реакции с цементным клинкером образуется гель трикальцийсиликатогидрата-ТКСГ  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (этот компонент определяет прочность и другие свойства отвержденного цемента), и гидроксид кальция (известь). На рисунке ТКСГ изображен красным цветом.

Рис.6с. Процесс гидратации продолжается. Зона формирования ТКСГ расширяется.

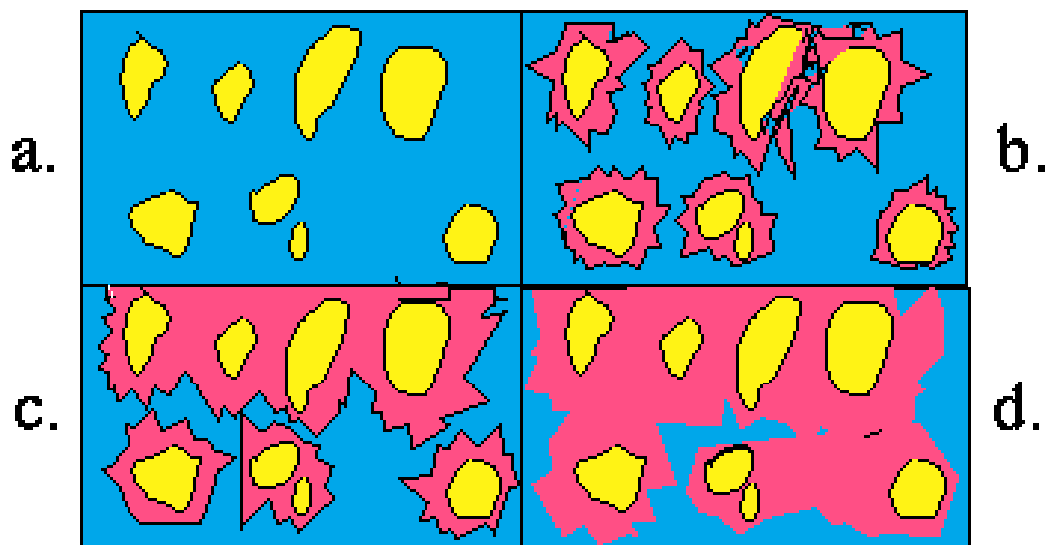


Рис. 6. Стадии формирования твердой фазы

Рис.6d. Процесс гидратации почти завершен. ТКСГ сформировал почти монолитный блок. Имеющиеся поры заполнены в основном раствором гидроксида кальция. Процесс гидратации и отверждения будет продолжаться пока в порах есть несвязанная вода.

Следует отметить два механизма вышеуказанных реакций, которые определяют кинетику процесса гидратации/отверждения. На начальной стадии вода взаимодействует с клинкеров при практическом отсутствии барьера для такого взаимодействия (прямой контакт реагентов, рис.6а). На последующих стадиях вода должна продифундировать через слой кальцийсиликатогидрата КСГ, образовавшегося на начальной стадии, что значительно замедляет процесс гидратации (рис.6b-6d). Таким образом, часть реакций происходят в жидкой фазе (быстрые), другие в твердой фазе (топохимические, более медленные). Такое описание механизма является достаточно упрощенным, но оно иллюстрирует комплексность процессов отверждения цементов.

Следующий важный момент – выделение тепла при реакции гидратации. Эволюция тепловыделения в процессе отверждения представлена на рисунке 7.

Стадия I. Гидратация протекает быстро с выделением значительного количества тепла. Увеличивается концентрация гидроксида кальция, образуется гель кальцийсиликатогидрата.

Стадия II. Концентрация гидроксида кальция достигает насыщения, начинается ее кристаллизация. Гель кальцийсиликатгидрата образуется на поверхности трикальцийсиликата, затрудняя доступ воды и замедляя реакцию гидратации. Выделение тепла резко сокращается.

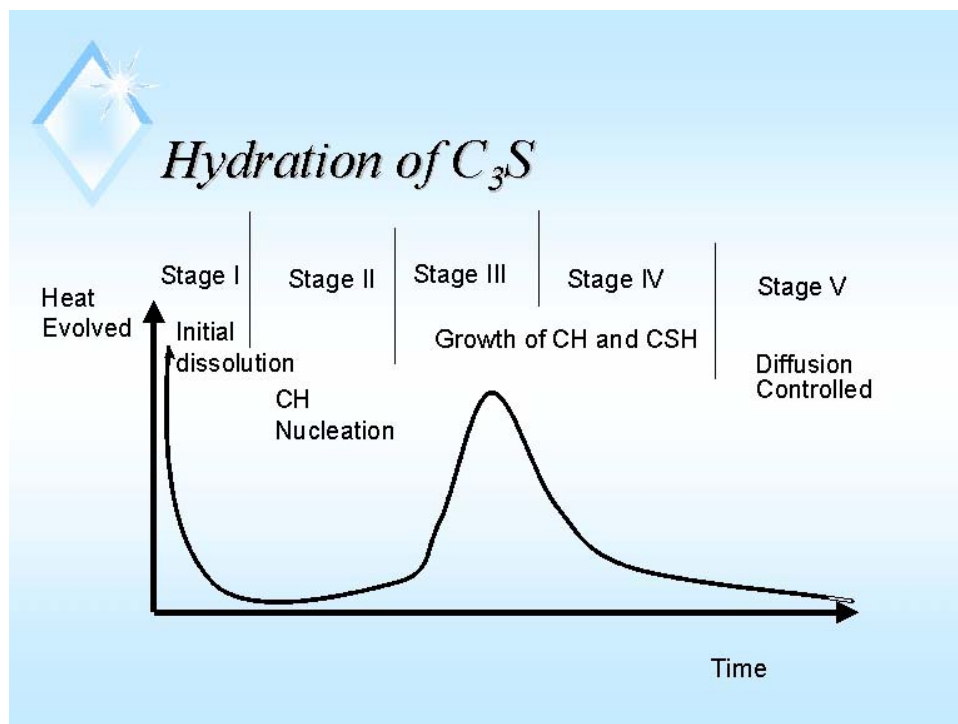


Рис. 7. Тепловыделение при гидратации трикальцийсиликата ТКС

Стадия III. Однородность желеобразного аморфного кальцийсиликатогидрата через несколько часов (от 4 до 8) нарушается, что облегчает доступ воды к ТКС, что снова инициирует процесс гидратации (выделение тепла, дальнейшее увеличение прочности).

Стадия IV. Через примерно от 12 до-24 часов реакция гидратации замедляется и на этой стадии определяется диффузионными (медленными) процессами. Тепловыделение незначительное.

Стадия V. Через примерно 36 часов кальцийсиликатогидрат снова блокирует воду, реакция гидратации еще более замедляется и определяется по-прежнему процессами диффузии. Медленная гидратация продолжается до тех пор, пока в цементе сохраняется присутствие воды (влаги) и непрореагировавших компонентов.

Примерно аналогичным образом происходит гидратация других компонентов цемента (рис. 8, 9, 10).

<b>TRICALCIUM ALUMINATE</b>
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 26\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite)
<b>Heat Liberated = - 200 kJ/mole</b>
<b>TETRACALCIUM ALUMINOFERRITE</b>
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<b>Heat Liberated = - 100 kJ/mole</b>

Рис. 8. Гидратация три- и тетракальцийалюмината.

Compounds	Reaction Rate	Amount of Heat Liberated	Strength	Degree of Heat Liberation
$C_3S$	Moderate	Moderate	High	High
$C_2S$	Slow	Slow	Low Initially, High Later	Low
$C_3A + CSH_2$	Fast	Very High	Low	Very High
$C_4AF + CSH_2$	Moderate	Moderate	Low	Moderate

Рис. 9. Тепло гидратации различных компонентов цемента.

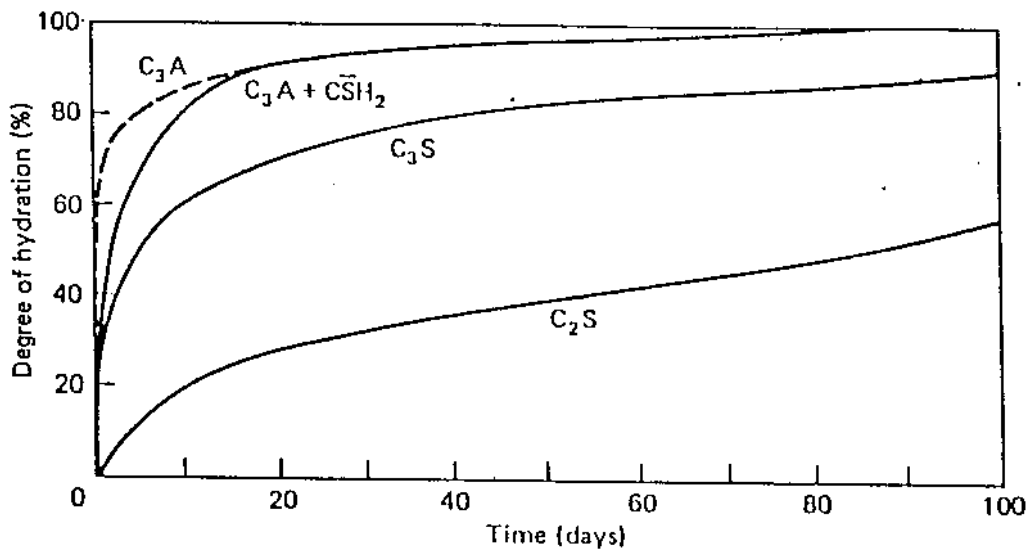


Рис.10. Эволюция тепловыделения компонентов цементного клинкера.

## 4 ТИПЫ ЦЕМЕНТОВ

### 4.1 Типы портланд цементов

Промышленностью освоен выпуск различных типов портланд цементов отвечающим различным физическим и химическим требованиям. В США, например, производят 8 типов портланд цементов [1]. Ниже приведены пять типов наиболее распространенных цементов.

Тип I. Цемент общего назначения, когда специальные требования не предъявляются, отсутствует воздействие агрессивных сред в воде или грунте, не предвидятся большие температурные нагрузки как в процессе затвердевания, так и процессе эксплуатации.



Тип II. Этот тип цемента применяется в условиях, когда предполагается воздействие сульфатов при сравнительно небольших концентрациях. Содержит ограниченное количество трикальций алюмината, выделяет меньше тепла при гидратации. Используется при создании массивных конструкций (стен, блоков).

Тип III. Быстро твердеющий цемент, набирающий необходимую прочность за короткий период (неделю и менее). Химически идентичен типу I, но с гораздо более мелким помолом, обеспечивающим более раннюю и полную гидратацию. Применяется когда требуется достижение необходимой прочности за короткое время.

Тип IV. Цемент с низким выделением тепла. Твердеет медленнее чем тип I. Содержит уменьшенное в два раза количество трикальцийсиликата и трикальцийалюмината, но удвоенное количество дикальцийсиликата. Используется в строительстве массивных структур (плотин), когда тепловыделение может быть критическим фактором.

Тип V. Сульфатостойкий цемент. Содержание трикальцийсиликата не более 5%.

Из указанных типов портланд цемента в практике обращения с радиоактивными отходами в основном используется тип I.

## **4.2 Смешанные цементы**

Смешивание цементов с другими компонентами применяется для придания им специальных характеристик, таких как уменьшение пористости, увеличение прочности, уменьшение тепловыделения при гидратации, улучшение текучести цементной пасты, уменьшение водопроницаемости и т.д. В качестве таких компонентов используют глинозем, металлургические и вулканические шлаки, шлаки и зола от сжигания минерального топлива, известковые материалы, различные силикаты. Металлургические шлаки, состоящие в основном из окислив кремния и кальция, после измельчения до размера фракций портланд цемента, обладают практически теми же свойствами, что и цемент. В смешанном шлакопортландцементе (ШПЦ) доля шлака может составлять от 30 до 90%. В ряде случаев при иммобилизации радиоактивных отходов ШПЦ может обладать рядом преимуществ по сравнению обычным портланд цементом (ОПЦ), в частности лучшими показателями по выщелачиваемости цезия.

То же касается и шлакощелочных цементов (ШЩЦ), приготовленных путем помола металлургических шлаков, активизатором твердения которых являются щелочные соли, присутствующие в ЖРО. Скорость выщелачивания  $^{137}\text{Cs}$  из цементных компаундов, приготовленных на ШПЦ и ШЩЦ, как правило, в 2 - 8 раз ниже, чем из компаундов, приготовленных на основе портланд цемента. Следует заметить, что в силу большого разнообразия составов металлургических шлаков, являющихся промышленными отходами, добиться гарантированности свойств вяжущего достаточно трудно.

В практике цементирования отходов находят применение также другие типы цементов.



- *Высокоглиноземистый цемент*, содержащий свыше 40%  $Al_2O_3$ , связывает при твердении до 50 масс.% воды, поэтому обычно рекомендуется для кондиционирования отходов, содержащих тритий.
- При цементировании РАО также находят применение *пуццолановый цемент*, представляющий собой смесь ПЦ с пуццолановыми материалами: природной золой, туфом, трепелом, опокой и др.
- При отверждении радиоактивных отходов, содержащих большие количества борной кислоты или ее солей, а также органических растворителей, используется смесь портланд цемента с гашеной известью примерно в равной пропорции.

В практике обработки радиоактивных отходов цемент используется и в качестве материала для изготовления контейнеров. В этом случае используются обычные марки цемента, применяемые в строительной практике для высококачественных бетонных изделий; в качестве наполнителей могут использоваться инертные к воздействию щелочей материалы, а для повышения экранирующего эффекта - добавки соединений тяжелых металлов (барит, гематит и др.).

### 4.3 Характеристики цементов

Свойства исходных цементов характеризуются целым рядом показателей, некоторые из них приведены ниже.

Степень измельчения. Чем меньше размер частиц цемента, тем больше поверхность их взаимодействия с водой, быстрее протекает гидратация и затверждение цемента.

Время затверждения/схватывания. Это время зависит от многих факторов, таких как степень измельчения, соотношения вода/цемент, химического состава цемента (в особенности содержания гипса), содержания различных добавок. Это время не должно быть очень коротким или очень длительным.

Изменение объема. Цементная паста не должна существенно изменять объем при затверждении.

Прочностные характеристики. Зависят от характеристик исходного цемента, а также способов приготовления цементной пасты, условий гидратации, времени выдерживания и др.

Тепловыделение при гидратации. Избыток тепловыделения или неэффективный отвод тепла влияет на прочностные и другие характеристики цемента.

## 5 ЦЕМЕНТИРОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Использование цемента в строительной индустрии и при иммобилизации радиоактивных отходов существенно отличаются. В последнем случае цементные пасты готовятся без использования наполнителей (песка, гравия), которые увеличивают объем. Увеличение объема в случае иммобилизации радиоактивных отходов соответственно приводит к удорожанию транспортировки, хранения и захоронения отходов. Отсутствие наполнителей в свою очередь приводит к значительному выделению тепла и ускоренной гидратации при иммобилизации радиоактивных отходов, что отрицательно сказывается на качестве цементированного продукта. В этом плане смешанные цементы предпочтительнее, поскольку там

тепловыделение значительно ниже. Следует также отметить, что использование наполнителей (песок) иногда практикуется и при иммобилизации радиоактивных отходов, если это оправдано требованиями к качеству отвержденного продукта.

Наиболее распространенным типом цемента, используемым при иммобилизации радиоактивных отходов, благодаря высокой прочности затвердевшего цементного камня является *портландцемент* (ПЦ). Выбор других типов цемента для цементирования тех или иных отходов зависит от конкретных технологических задач и условий (допустимых температурных режимов, необходимости быстрого или медленного затвердевания, требуемой конечной прочности кондиционированного продукта и пр.).

## 5.1 Критерии качества цементных компаундов

Соблюдение установленных критериев качества цементных компаундов должно обеспечивать безопасность обращения с ними, т.е. безопасность транспортировки, хранения и захоронения в приповерхностных или заглубленных могильниках. При этом цементный компаунд должен сохранять свои первичные физико-химические и удерживающие свойства на период до распада радиоактивных компонентов до безопасного уровня. Основными критериями качества цементных компаундов являются:

- Физическая прочность,
- Стойкость к выщелачиванию,
- Устойчивость к воздействию среды хранения и захоронения.

Важными *технологическими* параметрами получения цементного компаунда являются растекаемость (вязкость), сроки схватывания и степень включения радиоактивных отходов в цементный камень, т.е. соотношение цемента и иммобилизованных отходов, с сохранением требуемых критериев качества отвержденных форм. Этот параметр также определяет объем кондиционированных отходов. Зачастую указанные параметры являются конкурирующими, что необходимо учитывать при подборе составов цементных композиций для обеспечения требуемых параметров качества конечного продукта, т.е. требуется оптимальный подбор компонентов.

Важным свойством отвержденного цементного продукта является стойкость к выщелачиванию радионуклидов и макрокомпонентов, воздействию агрессивных факторов окружающей среды (циклов замораживания и оттаивания, высыхания и увлажнения), физической и химической коррозии. Некоторым образом данные показатели являются производными от прочности цементного камня, в свою очередь зависящей от состава отходов, марки цемента, соотношения цемент-отходы, и т.д. Некоторые требования к цементным компаундам принятые в Российской Федерации представлены в таблице II.

Радиоактивные отходы и их компоненты, в особенности химически активные компоненты, могут непосредственно влиять на процесс цементирования и, соответственно, на качество и основные характеристики отвержденного продукта. Поэтому совместимость определенных цементов с определенными отходами должна

оцениваться и контролироваться как на стадии выбора параметров иммобилизации, так и на всех стадиях технологического процесса. Каждый вид отходов требует соответствующего оформления технологического процесса, а именно: подбора соответствующего состава цементных композиций, необходимых добавок, соотношения цемент-отходы, способа приготовления и т.д., для того чтобы обеспечить требуемое качество конечного отвержденного продукта

**ТАБЛИЦА II. КРИТЕРИИ КАЧЕСТВА ЦЕМЕНТНЫХ КОМПАУНДОВ**

<b>Критерии</b>	<b>Допустимые пределы</b>
Допустимая удельная активность компаунда:	
по β- и γ- нуклидам	$<1 \cdot 10^{-3}$ Ку/г
по α- нуклидам	$<1 \cdot 10^{-6}$ Ку/г
Скорость выщелачивания радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$	$<10^{-3}$ г/(см <sup>2</sup> ·сут)
Механическая прочность (предел прочности на сжатие)	Допустимая прочность определяется условиями транспортировки, временного хранения и захоронения, но не менее 5 МПа
Радиационная стойкость	Механическая прочность цементного компаунда не снижается ниже допустимой величины (5 МПа) после облучения дозой $10^8$ рад
Устойчивость к термическим циклам	То же после 30 циклов замораживания-оттаивания (-40, +40°C)
Устойчивость к длительному пребыванию в воде	Механическая прочность цементного компаунда не снижается ниже допустимой величины (5 МПа) после 90 суток погружения в воду

## **6 МЕТОДЫ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ**

Цементированию подвергаются, как правило, отходы низкого и среднего уровня активности (существуют и нетрадиционные способы кондиционирования высокоактивных отходов с использованием цемента).

### **6.1 Особенности цементирование жидких отходов**

Поскольку очень многие компоненты жидких радиоактивных отходов существенно влияют на процессы гидратации цемента и качество отвержденного продукта, при цементировании отходов в зависимости от их вида часто приходится прибегать к использованию различных добавок. Компоненты ЖРО в отдельности по-разному влияют на процесс гидратации цемента и на качество цементного компаунда, но, как правило, при увеличении доли отходов в пересчете на сухой остаток прочность цементного компаунда уменьшается. Негативное влияние компонентов отходов на процесс цементирование можно уменьшить не только подбором необходимых добавок, но и предварительной подготовкой отходов к цементированию.

Например борная кислота, содержащаяся в жидких отходах АЗС с ВВЭР, сильно замедляет процесс твердения цемента, вплоть до его полной остановки. Нейтрализация борной кислоты добавлением щелочи приводит к увеличению объема и не уменьшает наличие борат ионов, которые замедляют процесс отвердения цемента. Осаждение боратов добавлением извести (ионов кальция) до цементирования препятствует блокированию частиц цемента путем образования метабората кальция, обеспечивает щелочную реакцию, и таким образом улучшает условия образования отвержденного продукта с необходимыми параметрами качества.

В качестве добавки при цементировании радиоактивных отходов используется также силикат натрия, метасиликат натрия или жидкое стекло, которые улучшают качество цементного компаунда, все основные показатели цемента: прочность, растекаемость, выщелачиваемость.

Для уменьшения выщелачиваемости цезия его обычно сорбируют на специальных добавках, которыми часто служат *глинистые материалы* (вермикулит, бентонит), *сланцы*. Так, добавка бентонита только в количестве 3 % к цементному компаунду, содержащему 30 % сухого остатка среднеактивных ЖРО, уменьшает скорость выщелачивания цезия в 10 раз, а увеличение содержания до 10÷15 % - в 80÷100 раз. Скорость выщелачивания цезия при использовании специальных сорбентов составляет  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), при сохранении высокой механической прочности цементного компаунда.

Уменьшение выщелачиваемости стронция и других радиоизотопов достигается уменьшением пористости цементного камня, что достигается сокращением водоцементного отношения: с 0,7 до 0,35. Уменьшение пористости также снижает выщелачивание макрокомпонентов и повышает стойкость цементного компаунда к воздействию агрессивных факторов окружающей среды. Однако при уменьшении водоцементного отношения значительно снижается растекаемость цементного компаунда. Растекаемость компаундов можно повысить путем добавления *пластификаторов*, широко используемых в промышленности строительных материалов.

Содержащаяся в цементированных отходах в свободном и связанном виде вода может подвергаться радиационному воздействию, опасность которого заключается в образовании продуктов радиолиза воды и разрушении гидратных соединений, отвечающих за целостность цементной матрицы. Благодаря хорошей фильтруемости пористого отвержденного продукта разбухание цементных блоков в результате газовыделения не наблюдается, т.е. радиационный эффект не является сдерживающим фактором при цементировании отходов среднего уровня активности. Необходимо отметить, что механизм воздействия радиации на цементную матрицу достаточно хорошо изучен. Так, из практики известно применение бетонов в ядерных реакторах, хранилищах отработанных источников, где они подвергаются более жесткому радиационному воздействию по сравнению с отходами среднего уровня активности, сохраняя при этом свои физико-химические свойства.

## 6.2 Аппаратное оформление процессов цементирования

Как уже отмечалось, процесс цементирования заключается в смешении цемента с радиоактивными отходами и добавками с последующим затвердеванием полученной смеси в контейнерах, предназначенных для последующего хранения, транспортирования и захоронения отходов. Способы смешивания отходов, добавок и цементов могут иметь различное аппаратное оформление (рис. 11). Процесс смешивания радиоактивных отходов, цемента и добавок *непосредственно в контейнерах* выполняется в двух простых в исполнении и эксплуатации вариантах: с помощью неизвлекаемых или извлекаемых мешалок. Мешалки одноразового использования после окончания процесса перемешивания остаются в контейнерах и удаляются вместе с отходами, многоразовые мешалки после перемешивания извлекаются из контейнера и используются в последующих операциях перемешивания.

Мощность установок цементирования определяется размерами контейнеров и временем, необходимым для достижения полного перемешивания. Обычно контейнерами служат стандартные 200-литровые бочки.

В процессе цементирования с предварительным перемешиванием компонентов приготовление цементного компаунда может производиться в любых смесительных устройствах, которые, как правило, являются аппаратами непрерывного действия: ленточные, конические, винтовые (одно- или двухходовые) смесители; экструдеры, глиномялки, насосы-смесители и пр. Могут использоваться и аппараты с лопастными мешалками периодического действия высокой интенсивности. Из смесителей полученная смесь передается в контейнеры. Типичная схема процесса цементирования с предварительным перемешиванием компонентов представлена на рис. 12. По сравнению с перемешиванием непосредственно в контейнерах, этот процесс имеет ряд преимуществ: более высокую производительность, возможность приготовления смесей различных составов. Процесс может быть организован непосредственно на площадке удаления контейнеров с кондиционированными отходами. Недостатком является сложность обслуживания и ремонта оборудования. Мощность установок различается в широких пределах в зависимости от специфических условий, типов и объемов отходов

Цементирование жидких радиоактивных отходов



Рис.11. Основные варианты аппаратного оформления процесса.

## Цементирование жидких радиоактивных отходов

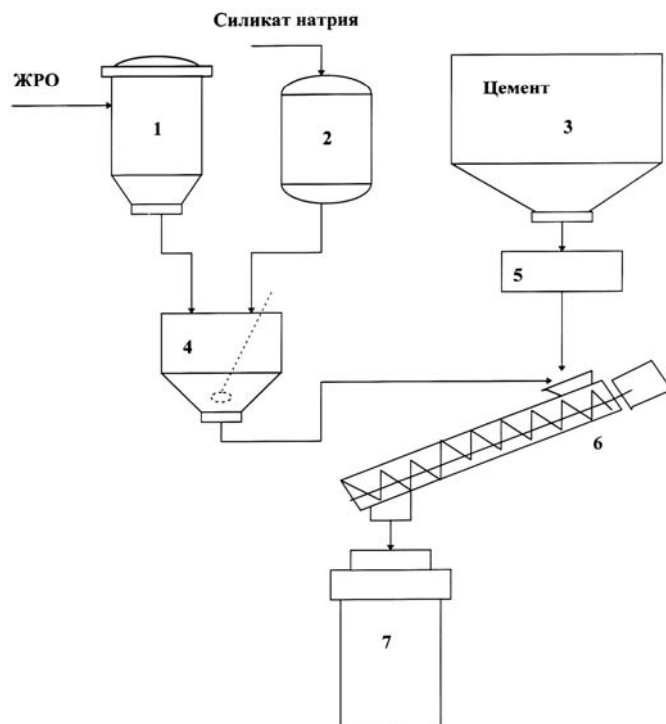


Рис. 12. Схема процесса цементирования радиоактивных отходов с предварительным перемешиванием компонентов.

- |  |  |
|--|--|
| <p>1 - Резервуар для приема отходов;</p> <p>2 - Резервуар для добавок</p> <p>3 - Бункер для цемента;</p> <p>4 - Контактный чан для перемешивания отходов и добавок</p> | <p>5 - Дозатор цемента;</p> <p>6 - Шнековый смеситель;</p> <p>7 - Барабан с цементированными отходами на хранение.</p> |
|--|--|

## 7 МИРОВОЙ ОПЫТ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ ОТХОДОВ

Метод цементирования низко- и среднеактивных отходов нашел широкое применение во всем мире. Во многих странах сложились свои подходы к выбору отверждающих материалов и добавок, технологического оформления процесса. Имеющийся опыт достаточно обширен. В таблице III представлены некоторые страны и предприятия, где используются типичные установки цементирования.

ТАБЛИЦА III. МИРОВОЙ ОПЫТ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ

Месторасположение	Тип отходов	Процесс	Производительность по исходным отходам
Бельгия, АЭС (три)	Концентраты, шламы	Перемешивание в барабанах	2 м <sup>3</sup> /сут
Великобритания, АЭС "Хинкли-Поинт"	Шламы бассейнов выдержки отработавшего топлива	Перемешивание в барабанах	Двенадцать 80- л. барабанов/сут
Индия, АЭС, Тарапур	Шламы	Цементирование на месте удаления	500 м <sup>3</sup> /сут
Центр ядерных исследований в Тромбее	Шламы	Цементирование на месте удаления	225 м <sup>3</sup> /сут
Нидерланды, Центр ядерных исследований в Пэттене	Шламы, жидкие отходы	Предварительное перемешивание, окончательное в барабанах	5 м <sup>3</sup> /сут 0,5 м <sup>3</sup> /сут
США, Лос-Аламосская	Концентраты	Перемешивание в	4 м <sup>3</sup> /сут



## Цементирование жидких радиоактивных отходов

Национальная лаборатория	среднеактивных отходов	барабанах	
США, Брукхейвенская Национальная лаборатория	Концентраты от выпаривания	Добавление концентрата в смесь цемента с вермикулитом(1:3) в бетонные контейнеры емкостью 4,2 м <sup>3</sup>	15 м <sup>3</sup> за 6 месяцев
Франция, Маркуль, АЭС	Твердые, жидкие отходы	Перемешивание в бетонных контейнерах	6 м <sup>3</sup> /сут 3-5 м <sup>3</sup> /сут
Центр ядерных исследований в Фонтен-о-Роз	Концентраты от выпаривания	Перемешивание в барабанах (цемент +вермикулит )	0,3 м <sup>3</sup> /сут
Центр ядерных исследований в Саклэ	Шламы	Предварительное перемешивание в смесителе и выгрузка в бетонные контейнеры	100 - 300 кг/сут
Центр ядерных исследований в Кадараше	Концентраты от выпаривания	Перемешивание в бетонных контейнерах	1,7 м <sup>3</sup> /сут
Центр по переработке отходов в Ла-Манше	Уплотненные твердые отходы	Цементирование в барабанах	20 м <sup>3</sup> /сут
ФРГ, АЭС	Концентраты от выпаривания, шламы	Перемешивание в барабанах	2 - 7 м <sup>3</sup> /смена
Центр ядерных исследований в Юлихе	Концентраты низкоактивных отходов	Перемешивание в барабанах	50 л/ч
Центр ядерных исследований в Карлсруэ	Концентраты среднеактивных отходов	Перемешивание в барабанах	3 - 4 м <sup>3</sup> за смену
Швейцария, АЭС(две)	Концентраты от выпаривания, шламы, ионообменные смолы	Перемешивание в барабанах	10 - 25 барабанов/сут
Швеция, АЭС “Рингхалс”, “Оскархамн”	Концентраты от выпаривания, шламы, ионообменные смолы	Перемешивание в бетонных контейнерах емкостью 1 м <sup>3</sup>	2 - 5 контейнеров/сут

Ниже приведены примеры некоторых процессов и аппаратов цементирования радиоактивных отходов.

### 7.1 Передвижная установка DEWA

Фирмой NUKEM (Германия) разработаны передвижные установки DEWA для цементирования ЖРО АЭС, состоящие из отдельных блоков дозирования, перемешивания, управления и т.д., которые можно легко и быстро демонтировать, транспортировать и смонтировать на новом месте (рис. 13). Принцип действия DEWA заключается в том, что в бочки объемом 200 или 400 л, заранее заполненные определенным количеством цемента, закачивается необходимое количество ЖРО из мерного бака. Перемешивание осуществляется планетарной двухвинтовой мешалкой, смонтированной на крышке, извлекаемой из бочки по окончании процесса. Бочка удаляется для выдержки до затвердевания цементного компаунда, на ее место подается следующая. Производительность DEWA составляет 2 - 5 м<sup>3</sup> за смену в зависимости от удельной активности и состава отходов. Все оборудование расположено в защитной камере и управляется дистанционно. Уровень смеси в бочках контролируется ультразвуковым указателем. Для очистки мешалки используются распылители.

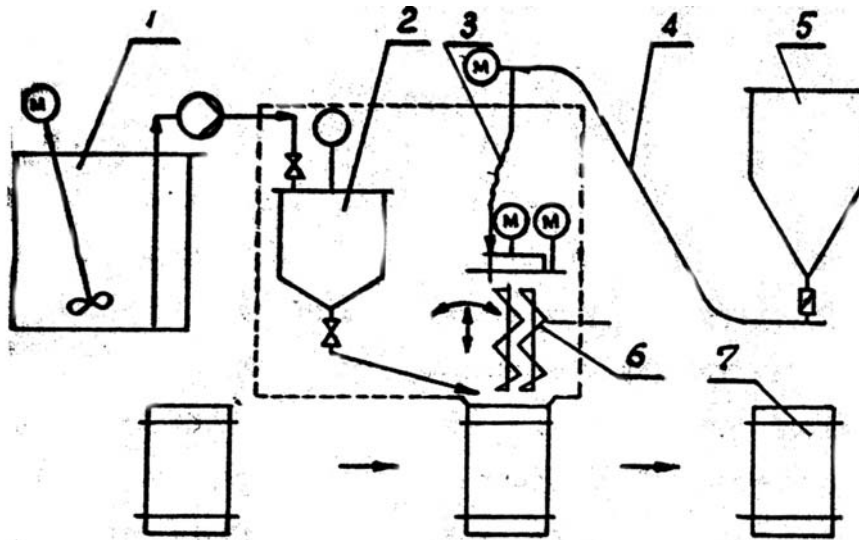


Рис. 13. Установка цементирования DEWA.

- |                                 |                          |
|---------------------------------|--------------------------|
| 1 - Бак с отходами;             | 5 - Бак для цемента;     |
| 2 - Мерный бак;                 | 6 - Планетарная мешалка; |
| 3 - Гибкая труба;               | 7 - Бочка.               |
| 4 - Спиральная труба-контейнер; |                          |

## 7.2 Установка MOWA

На основе опыта эксплуатации в течение нескольких лет установка DEWA была усовершенствована. В новой установке MOWA мешалка по окончании процесса остается в бочке и отправляется на хранение вместе с ней (рис. 14).

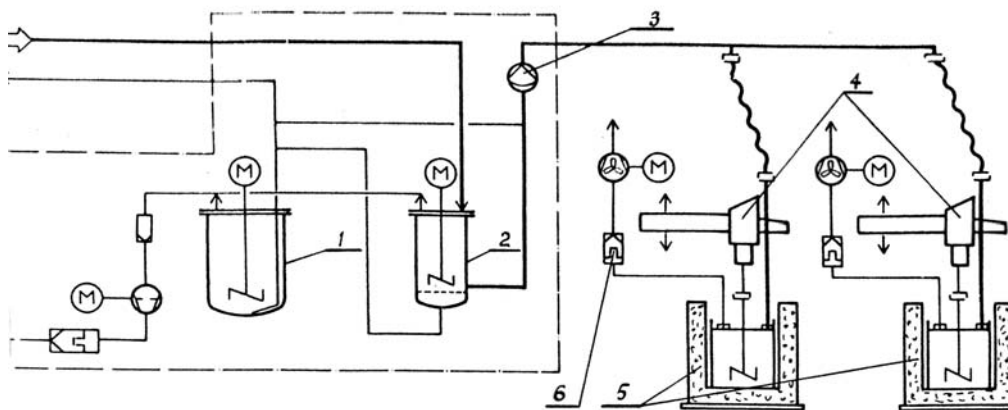


Рис. 14. Упрощенная схема установки MOWA.

- |   |                         |   |                                     |
|---|-------------------------|---|-------------------------------------|
| 1 | - Мерный шламовый бак;  | 4 | - Крышка с отверстиями для питания; |
| 2 | - Мерный бак для смолы; | 5 | - Участок заполнения;               |
| 3 | - Мембранный насос;     | 6 | - HEPA-фильтр.                      |

На MOWA ЖРО (шламы, концентраты выпарки, ионообменные смолы, воды дезактивации) и цемент в определенных количествах подаются в бочки емкостью 200 или 400 л, в которых заранее установлена лопастная мешалка (рис. 15) и перемешивание производится в процессе дозировки компонентов. В крышке каждой бочки имеются отверстия для подачи отходов, цемента, выхода вала мешалки, соединяемого с гидроприводом на время перемешивания, а также для выхода воздуха. В остальном установка MOWA аналогична DEWA. Процесс ведется при водоцементном отношении 0,31 - 0,50; соответственно степень наполнения составляет 6 - 10%. Сообщается, что в процессе цементирования на MOWA получают однородные смеси, затвердевающие за 48 часов. Плотность конечного продукта составляет 1,8 - 2,0 г/см<sup>3</sup>, прочность на сжатие - 24 - 62 МПа, выщелачивание <sup>137</sup>Cs - около 10<sup>-3</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут).

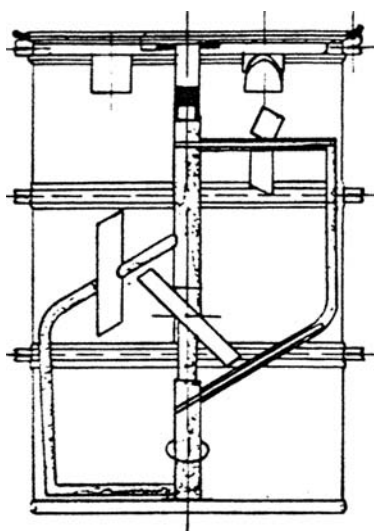


Рис. 15. Контейнер с невозвращаемой лопастной мешалкой

### 7.3 Установки непрерывного цементирования

Многолетний опыт работы установок DEWA и MOWA позволил фирме NUKEM разработать установку непрерывного цементирования на основе шнекового смесителя для одновременной обработки жидких и измельченных твердых отходов, а также ионообменных смол (рис. 16). ЖРО дозируются в смеситель с помощью шнекового насоса, твердые - шнекового транспортера. Вода в случае необходимости может подаваться непосредственно в смеситель. Полученный гомогенный продукт из смесителя подается либо в стандартные бочки, либо в большие (до 4 м<sup>3</sup>) кубические контейнеры. Производительность установки составляет 3 м<sup>3</sup>/ч.

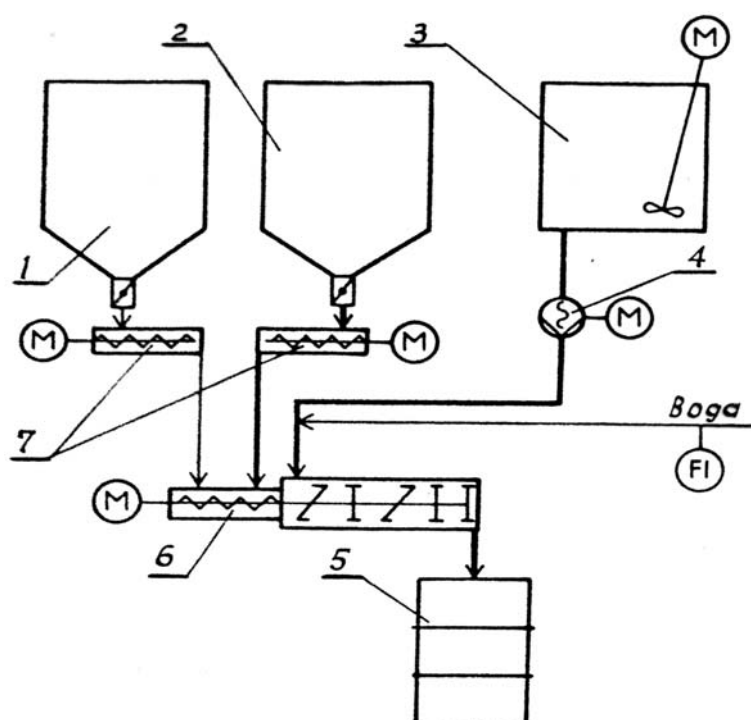


Рис. 16. Упрощенная схема непрерывного цементирования

- |                                |                                     |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1 - Бункер для цемента         | 5 - Контейнер                       |
| 2 - Бункер для твердых отходов | 6 - Смеситель непрерывного действия |
| 3 - Бак для жидких отходов     | 7 - Шнековый транспортер            |
| 4 - Шнековый насос             |                                     |

На основе этих установок фирмой NUKEM разработано и запатентовано еще несколько установок и устройств, улучшающих технологический процесс.

Специалисты фирмы SGN (Франция), с середины 60-х годов занимающейся переработкой отходов АЭС, особое внимание обращают на недопустимость упрощенного подхода к способу цементирования ввиду разнообразия радиоактивных

отходов, что требует проведение опытных работ по кондиционированию каждого вида отходов и выбору типа цемента с последующей отработкой всего комплекса оборудования.

SGN разработаны и запатентованы два способа цементирование радиоактивных отходов: периодический и непрерывный. В обоих способах применяют предварительную обработку ЖРО с целью сокращения их объема и уменьшения выщелачиваемости из конечного продукта цезия и кобальта.

Технологическая схема непрерывного способа цементирование приведена на рис. 17.

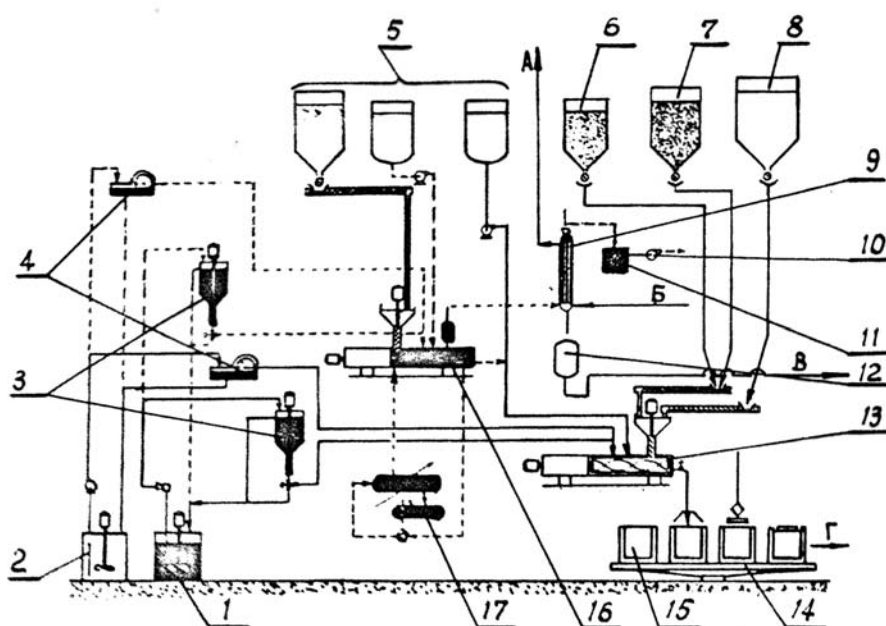


Рис. 17. Аппаратурно-технологическая схема процесса непрерывного цементирования.

- |                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| 1 - Бак для отработанных смол;        | 12 - Бак для сбора конденсата;          |
| 2 - Бак для хранения концентрата ЖРО; | 13 - Смеситель непрерывного действия;   |
| 3 - Дозирующий сгуститель;            | 14 - Поворотный стол;                   |
| 4 - Насос-дозатор;                    | 15 - Контейнер;                         |
| 5 - Баки для добавок;                 | 16 - Сушилка двухшнековая;              |
| 6 - Бак для извести;                  | 17 - Станция масляного нагрева сушилки; |
| 7 - Бак для добавки;                  | А - Слив охлажденной воды;              |
| 8 - Бункер для цемента;               | Б - Охлажденная вода;                   |
| 9 - Конденсатор;                      | В - В хранилище жидких отходов;         |
| 10 - Вентилятор;                      | Г - На герметизацию и хранение.         |
| 11 - Фильтр газовый;                  |   |

Это двухступенчатый процесс с предварительной обработкой и концентрированием ЖРО перед перемешиванием с цементом и добавками. Обе операции производятся в смесителях фирмы LIST, которые представляют собой горизонтальные двухшнековые самоочищающиеся аппараты надежной конструкции с высокой стойкостью к истиранию. После перемешивания в течение нескольких минут

цементная смесь непрерывно заливается в металлические или асбесто-цементные контейнеры, расположенные на поворотной столешнице. Клапан на выходе смесителя позволяет остановить выдачу готовой смеси во время короткого интервала, необходимого для смены контейнера. Узел подачи компонентов установки оснащен дозирующими и взвешивающими устройствами, что очень важно для получения качественного конечного продукта. На установке можно перерабатывать также золы и ионообменные смолы.

Продукты, получаемые на вышеописанных установках цементирования, имеют следующие характеристики:

- прочность на сжатие на 28 сутки твердения - 20 МПа;
- выщелачивание  $^{137}\text{Cs}$  в течение 1 года < 1%;
- степень включения отходов - 30 - 50 масс.%.

Кроме указанных установок фирмой SGN разработаны и другие технологические установки и устройства для цементирования ионообменных смол и золы от сжигания горючих ТРО.

#### **7.4 Другие установки**

Подобные технологические процессы и установки разработаны и в других странах: Великобритании (ядерные центры Harwell и Winfrith Risley, фирмы GEC Energy Systems, BNFL), Франции (PEC), Германии (Siemens), США (Chem-Nuclear Systems, HPD, Pacific Nuclear Systems, ядерные центры Hanford, Savannah River и др.). Представляет интерес технологический процесс, используемый в Японии: с целью сокращения объема концентраты ЖРО высушивают до порошкообразного состояния, более того, порошки таблетуют и в таком виде включают в цемент (считается целесообразным временное хранение ЖРО в виде порошков).

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. American Society of Testing and Materials (ASTM) Standard C150.
2. American Society for Testing and Materials (ASTM) Specification C595.
3. American Society for Testing and Materials (ASTM) Specification C1157.
4. ASTM web site: [www.astm.org](http://www.astm.org)
5. F. M. Lea. The Chemistry of Cement and Concrete. Edward Arnold (Publishers) Ltd London. Third Edition. 1970.
6. P. Hewlett. Lea's Chemistry of Cement and Concrete 4<sup>th</sup> Edition. ISBN: 0-7506-6256-5. Elsevier, Butterworth-Heinemann. 12<sup>th</sup> November 2003.
7. H. F. W. Taylor. Cement Chemistry. Published by Thomas Telford. 1997.
8. R. H. Bogue. The Chemistry of Portland Cement. 2<sup>nd</sup> Edition. New York: Reinhold Publishing Corp. 1955.
9. P. Barnes and J. Bensted. Structure and Performance of Cements. 2<sup>nd</sup> Edition. ISBN: 041923330X. Published by Routledge. 1<sup>st</sup> January, 2002.
10. S. H. Kosmatka, B. Kerkhoff and W. C. Panarese. Portland, Blended and Other Hydraulic Cements. 2002.

11. [University of Sheffield](http://www.shef.ac.uk/uni/academic/A-C/ccc/). The Centre for Cement and Concrete. Department of Civil and Structural Engineering. This is the largest concrete academic research centre in the UK. Website address: [www.shef.ac.uk/uni/academic/A-C/ccc/](http://www.shef.ac.uk/uni/academic/A-C/ccc/)
12. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Improved Cement Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes, Technical Reports Series No. 350, IAEA, Vienna (1993).
13. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Conditioning of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes, Technical Reports Series No. 222, IAEA, Vienna (1983).