

На правах рукописи



Германов Александр Владимирович

**Иммобилизация органических жидких радиоактивных отходов
методом пропитки пористых цементных матриц**

**Специальность 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и
радиоактивных элементов**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (ФГУП «Радон»)

Научный руководитель:

доктор технических наук

Варлаков Андрей Петрович

Официальные оппоненты:

ФГУП «РосРАО», заместитель генерального
директора по науке, доктор технических
наук, профессор

Соболев Андрей Игоревич

ОАО «ВНИИАЭС», начальник Центра по
обращению с РАО, кандидат химических
наук

Рыжкова Валентина Наумовна

Ведущая организация:

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева

Защита состоится «12» декабря 2013 г в 13 час. 00 мин. на заседании Объединенного диссертационного совета ДМ 418.002.01 при Открытом акционерном обществе «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (ОАО «ВНИИНМ»), Федеральном государственном унитарном предприятии «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (ФГУП «Радон») и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук» («ИФХЭ РАН») по адресу: 123098, г. Москва, ул. Живописная, д. 44, зд. 12, МСП ОАО «ВНИИНМ», конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОАО «ВНИИНМ».

Автореферат разослан «08» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
ДМ418.002.01, кандидат химических наук, доцент



О.В. Шмидт

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время на предприятиях атомной отрасли в целом накоплен большой объем органических жидких радиоактивных отходов (ЖРО), имеющих характерный для каждого предприятия химический и радиохимический состав. Это масла, смазочные органические и гидравлические жидкости, сцинтилляционные растворы, растворители, экстрагенты.

Для каждого вида органических отходов могут быть применены соответствующие методы переработки. Широко распространены термические методы: сжигание, пиролиз. Для некоторых видов отходов предлагаются методы химического и электрохимического окисления в жидкой фазе, кислотного растворения, очистка. Все перечисленные методы требуют сложного и дорогостоящего оборудования и высокой квалификации персонала. Переработка отходов сопровождается образованием вторичных радиоактивных и, часто, химически вредных отходов. При переработке происходит концентрирование радионуклидов в конечном продукте, что требует повышенных мер по обеспечению радиационной и ядерной безопасности. Методы направлены, как правило, на переработку отходов определенного состава. Поэтому их применение на предприятии может быть экономически целесообразным только при больших объемах отходов. Кроме того, органические отходы накапливались без переработки на атомных предприятиях и представляют в настоящее время смеси различных веществ, переработка и кондиционирование которых является еще более сложной технической задачей.

При сравнительно небольших объемах отходов на предприятии целесообразно применение технически простых методов, которые обеспечивают необходимое качество упаковок для хранения или захоронения, хотя в некоторых случаях увеличивают объем конечного продукта. Одним из таких методов является цементирование органических ЖРО совместно с водными солевыми отходами. Цементирование органических ЖРО без предварительной подготовки не позволяет включать их в конечный продукт более 4-5 % по массе. Наполнение до 15-30 % по массе может быть получено при предварительном эмульгировании отходов в воде, а также при предварительной их адсорбции различными твердыми материалами, которые затем смешиваются с цементным раствором.

Известны способы иммобилизации водных солевых ЖРО методом пропитки пористых керамических матриц, формируемых в виде небольших блоков. Реализация способов предусматривает концентрирование и закрепление радионуклидов в матрице путем её многократной пропитки чередуемой с сушкой. Пропитанные блоки подлежат размещению и омоноличиванию в контейнере с получением целостной матрицы без пустот.

Метод пропитки пористых матриц может быть использован для иммобилизации органических ЖРО. Высокая эффективность технологии, заключающаяся в увеличении наполнения конечного продукта отходами, рациональном сокращении числа и продолжительности сложных радиационно опасных операций, может быть достигнута при использовании пористой матрицы, в объеме равной объему контейнера и размещенной в контейнере при приготовлении. Такие матрицы могут быть приготовлены на основе пористого бетона.

В этой связи актуальными представляются исследования, направленные на создание эффективной технологии иммобилизации органических ЖРО различного вида методом пропитки пористой цементной матрицы, размещенной в упаковке, пригодной для транспортирования и хранения.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнялась в соответствии с планом научно-исследовательских работ ФГУП «Радон» на 2006-2010 год по «Программе совершенствования и повышения качества, безопасности, надежности средств и методов производства при обезвреживании РАО, обеспечения радиационной безопасности населения и охраны окружающей среды Московского региона», шифр темы 2.03.01, на основании постановления Правительства г. Москвы № 945 «О мерах по повышению радиационной безопасности населения г. Москвы». По теме диссертации выполнялась работа в рамках Соглашения № 01.168.24.019. от 08.10.2009 г. между ФГУП «Радон» и Федеральным агентством по науке и инновациям.

Цель работы – разработка научно обоснованных технических решений для создания эффективной технологии иммобилизации органических ЖРО методом пропитки пористой цементной матрицы.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать композицию для приготовления пористой цементной матрицы, обеспечивающую эффективную иммобилизацию органических ЖРО различного вида методом пропитки.
2. Обосновать и определить эффективные параметры пропитки пористой цементной матрицы органическими ЖРО различного вида.
3. Определить зависимость эффективных параметров для оценки и прогнозирования технологии пропитки.
4. Определить распределение радионуклидов по высоте цементной матрицы при пропитке.
5. Определить влияние органических ЖРО различного вида на свойства цементной матрицы.
6. Обосновать технические решения эффективной технологии иммобилизации органических ЖРО методом пропитки пористой цементной матрицы.

Научная новизна работы:

1. Впервые разработана композиция для получения пористой цементной матрицы, обеспечивающей эффективную иммобилизацию органических ЖРО различного вида методом пропитки, характеризующейся пористостью около 70 %, с однородными пораами размером $(1-5) \cdot 10^{-5}$ м, и прочностью, удовлетворяющей регламентированным требованиям к цементированным РАО.
2. Определено, что вязкость органических ЖРО, скорость пропитки и гидравлическое сопротивление данной цементной матрицы не оказывают значимого влияния на степень пропитки.

3. Определена полиномиальная зависимость гидравлического сопротивления данной цементной матрицы от эффективных параметров пропитки органическими ЖРО различного вида.

4. Определена полиномиальная зависимость распределения радионуклидов по высоте цементной матрицы при пропитке органическими ЖРО.

5. По совокупности полученных результатов разработаны и обоснованы технические решения эффективной технологии иммобилизации органических ЖРО методом пропитки пористой цементной матрицы.

Практическая значимость работы. Разработанные технические решения эффективной технологии иммобилизации органических ЖРО обоснованы при испытаниях модуля кондиционирования ЖРО методом пропитки пористых цементных матриц, введенного в эксплуатацию в ФГУП «Радон» в составе миниблочной растворосмесительной установки по «Технологическому регламенту технологического процесса РадХ-12.03/2008. Цементирование радиоактивных отходов. Миниблочная растворосмесительная установка», утвержденному 16.12.2008 г. с изменениями от 02.09.2010 г.

Личный вклад соискателя. Все результаты, составляющие основное содержание диссертации, получены автором лично, а именно:

1. Предложен принцип технологии иммобилизации и разработаны основные положения метода пропитки, методики экспериментальных и опытно-промышленных испытаний.

2. Проведены научные исследования, обобщение и анализ экспериментальных данных.

3. Предложены конструкции и состав оборудования для реализации метода пропитки, проведены его испытания и ввод в эксплуатацию.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и получили одобрение на 5 международных научно-технических конференциях: 1st International Symposium on Cement-based Materials for Nuclear Wastes («NUWCEM 2011», Avignon, France), 11th, 12th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (ICEM' 07 Bruges, Belgium; ICEM' 09 Liverpool, UK), International Conference on Waste Management, Energy Security and a Clean Environment Management (WM'08, Tucson, Arizona), 9th International Symposium «Conditioning of Radioactive Operational & Decommissioning Wastes» (Dresden, 2009) и 7 российских научно-технических конференциях. Результаты работы докладывались на научно-техническом совете ФГУП «Радон» (дек. 2007 г., окт. 2010 г.). На IX Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи в 2009 г. работа была отмечена медалью в номинации «За успехи в научно-техническом творчестве».

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 15 печатных работах, включая 2 статьи в рецензируемых научных журналах ВАК, 1 патент РФ на изобретение и 12 публикаций в сборниках трудов и тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3-х глав, заключения и списка литературы из 138 наименований; изложена на 166 страницах машинописного текста, включающего 30 рисунков и 26 таблиц.

На защиту выносятся:

1. Обоснование композиции для приготовления пористой цементной матрицы, обеспечивающей эффективную иммобилизацию органических ЖРО различного вида методом пропитки.
2. Обоснование влияния вязкости органических ЖРО, скорости пропитки и гидравлического сопротивления цементной матрицы на степень пропитки органическими ЖРО различного вида.
3. Обоснование полиномиальной зависимости гидравлического сопротивления цементной матрицы от эффективных параметров пропитки органическими ЖРО различного вида.
4. Обоснование полиномиальной зависимости распределения радионуклидов по высоте цементной матрицы при пропитке.
5. Обоснование технических решений технологии эффективной иммобилизации органических ЖРО методом пропитки пористой цементной матрицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи, показана научная новизна работы и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор, в первой части которого анализируются основные методы переработки и кондиционирования органических ЖРО.

Так, для каждого вида органических отходов могут быть применены соответствующие методы переработки, позволяющие разрушить органические компоненты и значительно уменьшить объем отходов. Широко распространены термические методы. Сжигание является одним из основных методов переработки, в процессе которого органические вещества окисляются до простых оксидов. В процессе сжигания образуются вторичные радиоактивные отходы: конденсат, фильтры после очистки отходящих газов, сажа, зольный остаток, содержащий основное количество радионуклидов. Пиролиз представляет собой термическое неполное окисление при недостатке кислорода. Процесс протекает при более низких температурах, чем сжигание, при этом уменьшается коррозия оборудования и унос радионуклидов в газовую фазу.

Для отходов, содержащих преимущественно растворимые в воде органические вещества, предлагаются методы химического и электрохимического окисления в жидкой фазе. Процессы реализуются при более низких температурах, чем сжигание, и не требуют сложной системы очистки отходящих газов. Однако в процессах используются дорогие химические реактивы и оборудование.

Для некоторых отходов применим метод кислотного растворения в смеси азотной и серной кислот при температуре 250 °С. Для процесса требуются оборудование из дорогих

коррозионно-стойких материалов и сложные системы очистки агрессивных газов, так как во время процесса образуются диоксиды серы и азота.

Для очистки отходов может быть использован гидролизный процесс, при котором радионуклиды переходят из органической фазы в водную. Для некоторых отходов может быть использована дистилляция, в результате которой образуется очищенный дистиллят и кубовый остаток, концентрирующий в себе радионуклиды. Очищенные смеси органических веществ представляют собой промышленные отходы и требуют дальнейшей переработки.

Для кондиционирования органических ЖРО применяется цементирование, которое может осуществляться различными способами. Простое цементирование, при котором органические отходы вводят напрямую без предварительной подготовки в цементный раствор малоэффективно, так как не позволяет включать отходы в конечный продукт более 4-5 % по массе из-за их отрицательного влияния на приготовление и твердение цементного компаунда. Большее наполнение может быть получено при предварительном эмульгировании отходов в воде, а также при предварительной их адсорбции различными твердыми материалами, которые затем смешиваются с цементным раствором. В зависимости от сорбирующих материалов и состава органические отходы могут быть переведены в форму от желеобразной до твердой.

Известны способы иммобилизации водных солевых ЖРО методом пропитки пористых керамических матриц, формируемых в виде небольших блоков. Концентрирование радионуклидов в матрице происходит путем её многократной пропитки чередуемой с сушкой и последующей обработкой защитным покрытием. Пропитанные блоки подлежат размещению и омоноличиванию в упаковке с получением целостной матрицы без пустот, пригодной для транспортирования и хранения.

Иммобилизация методом пропитки пористых матриц может быть применена для органических ЖРО. Метод пропитки с различными целями применяется при обработке бетонных изделий растворами, полимерными материалами, маслом. А также при ликвидации свежих разливов нефти с помощью пористых цементных гранул.

Во второй части обзора рассматриваются состав, свойства, способы приготовления, характеристики пористой цементной матрицы. Из работ Бутта Ю.М., Портик А.А., Горлова Ю.П. и др. следует, что при одинаковой пористости наилучшими прочностными свойствами обладает цементная матрица с наиболее мелкими однородными порами. Пористые цементные матрицы обладают, так называемой ячеистой структурой, представленной ячеистыми порами (80-90 % объема порового пространства), размер которых может варьироваться от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-3}$ м, и межпоровыми перегородками, которые состоят из продуктов гидратации, капиллярных (10^{-7} - 10^{-6} м) и гелевых ($< 10^{-8}$ м) пор. Согласно ГОСТ 25485-89 прочность на сжатие типовых цементных матриц пористостью около 70 % составляет 2,5-3,0 МПа. Традиционный способ приготовления цементной матрицы реализуется смешением пены с вяжущим материалом. Композиция в различных пропорциях помимо портландцемента может включать тонкомолотый цемент, способный увеличивать пористость матрицы за счет уменьшения толщины межпоровых перегородок при сохранении ее проч-

ности. Добавка минерализатора пены позволяет увеличить однородность порового пространства, препятствуя слипанию и деформации пузырьков воздуха в начальные сроки твердения, добавка для ускорения твердения матрицы предотвращает оседание пены и последующую усадку, что обеспечивает равномерное распределение пор по объему матрицы. Для сорбции органических веществ и радионуклидов на межпоровых перегородках возможно использование различных сорбирующих материалов.

В третьей части обзора рассматриваются основы процесса пропитки, зависящего преимущественно от двух составляющих – гидравлического сопротивления пористого слоя и проникающих свойств жидкости. Из работ Касаткина А.Г., Дытнерского Ю.И. и др. гидравлическое сопротивление ΔP пористого слоя при движении жидкости в нем может быть рассчитано по формуле

$$\Delta P = \lambda_n \frac{h}{d_{cp}} \frac{\rho w^2}{2} \frac{(1 - \Pi)^2}{\Pi^3} \frac{1}{\Phi^2}, \quad (1)$$

где h – высота пористого слоя, м; ρ – плотность жидкости, кг/м³; w – скорость движения жидкости, отнесенная ко всему сечению пористого слоя, м/с; Π – пористость слоя; d_{cp} – средний размер пор, м; Φ – фактор формы (для пор шаровой формы равен 2/3). Коэффициент гидравлического сопротивления λ_n при очень малых числах Рейнольдса ($Re_n \ll 1$) при пропитке ньютоновской жидкостью пористого материала определяют по зависимости

$$\lambda_n = 220 / Re_n, \quad (2)$$

Методы переработки, позволяющие разрушить органические компоненты и значительно уменьшить объем отходов сложны и дорогостоящи. При переработке образуются вторичные радиоактивные и, часто, химически вредные отходы, происходит концентрирование радионуклидов в конечном продукте, что требует повышенных мер по обеспечению радиационной и ядерной безопасности. При сравнительно небольших объемах отходов целесообразно применение более простых методов, которые обеспечивают качество упаковок, предназначенных для хранения или захоронения.

Для органических ЖРО может быть применена иммобилизация методом пропитки пористых матриц. Потенциальная возможность использования ячеистых пор (80-90 % объема всех пор) цементных матриц для включения в нее органических ЖРО пропиткой придают актуальность разработке эффективной технологии иммобилизации органических ЖРО данным методом.

Для научного обоснования эффективной технологии иммобилизации органических ЖРО методом пропитки пористой цементной матрицы необходимо разработать композицию для приготовления матрицы, характеризующейся пористостью около 70 %, с однородными порами, и регламентированной прочностью, обосновать и определить эффективные параметры пропитки, зависимость параметров для оценки и прогнозирования технологии пропитки, определить свойства пропитанной цементной матрицы и на основании анализа данных оптимизировать технологию.

Вторая глава (экспериментальная часть) включает в себя характеристики исходных материалов, оборудования, методов исследования и результаты исследований.

В исследованиях использовали раствор трибутилфосфата (ТБФ) в синтине, сцинтиллятор и масло нефтяное. Радионуклидный состав и удельная активность отходов представлены в таблице 1. Пористость матрицы Π вычисляли по формуле $\Pi = 1 - \rho_0 / \rho_6$, где ρ_0 – плотность цементной матрицы в состоянии естественной влажности (на 28 суток твердения в воздушно-влажных условиях), определенная по ГОСТ 12730.1-78, кг/м³; ρ_6 – плотность измельченной в порошок цементной матрицы, определенная по методике ГОСТ 8269.0-97, кг/м³. Поровое пространство исследовали с помощью оптического микроскопа марки «Биолам Л-211».

Средний размер пор определяли по формуле $d_{cp} = \frac{\sum d_i m_i}{\sum m_i}$,

где d_i – среднее значение i -го интервала размера пор, м; m_i – количество пор в i -м интервале. Однородность пор определяли путем расчета среднего квадратичного отклонения, характеризующего разброс значений размеров пор в исследуемом образце по формуле

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (d_i - d_{cp})^2 m_i}{\sum m_i}}$$

Диапазон варьирования размеров пор определяли как разность между

наибольшим и наименьшим размером пор.

Таблица 1 – Радионуклидный состав отходов

Удельная активность радионуклидов, Бк/л		
Раствор ТБФ в синтине		
U ²³⁸	U ²³⁵	²³⁴ Th+ ^{234m} Pa
2,0·10 ⁵	2,0·10 ⁵	2,0·10 ⁵
Сцинтиллятор		
Am ²⁴¹	Cs ¹³⁷	Pu ²³⁹
2,4·10 ³	1,1·10 ⁶	2,1·10 ³
Масло нефтяное		
U ²³⁸	U ²³⁵	U ²³⁴
9,0·10 ³	1,3·10 ³	1,5·10 ⁴

Для определения регламентированных характеристик образцы готовили в разборных формах в виде кубиков 2·2·2 см, которые хранили в воздушно-влажных условиях. Прочность на сжатие определяли на разрывной машине марки ИР-5047-50С с максимально-допустимой нагрузкой 50кН. В возрасте твердения 28 суток начинали испытания по определению регламентированных требований к цементированным ЖРО в соответствии с ГОСТ Р 51883-2002.

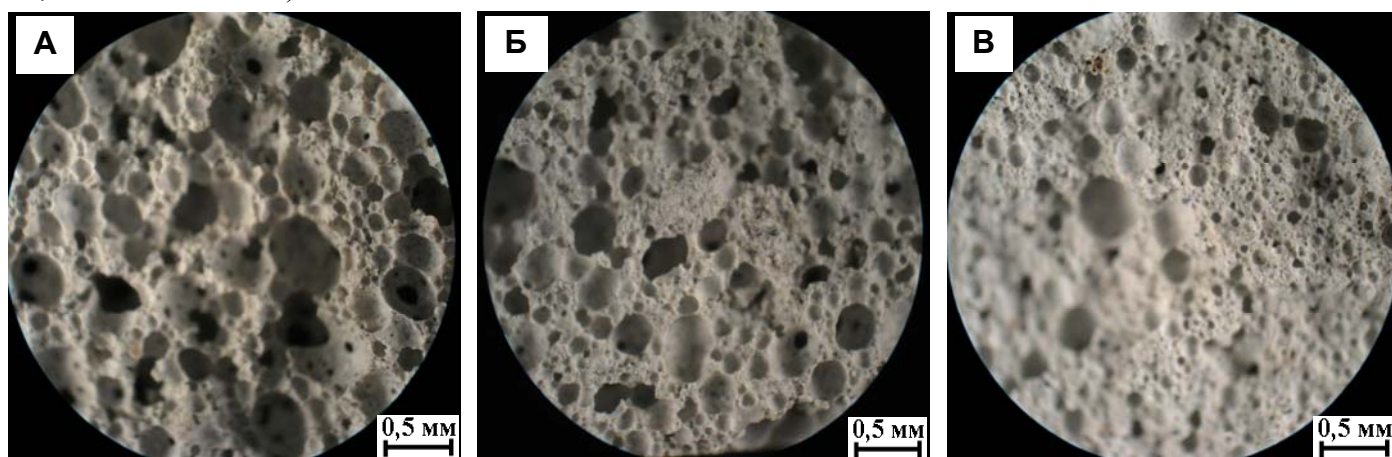
Разработка композиции для приготовления цементной матрицы

Цементную матрицу готовили традиционным способом. Характеристики цементной матрицы и структуру порового пространства формировали, варьируя композицию качественно и количественно (см. рис. 1, 2 и табл. 2). Задачей исследований являлось приготовление цементной матрицы, с прочностью на сжатие более 5 МПа на 28 суток твердения, пористостью около 70 %, с однородными ячеистыми пораи размером (1-5)·10⁻⁵ м.

В качестве основы композиции использовали тонкомолотый цемент (ТМЦ) с удельной поверхностью $S_{уд} = 12100$ см²/г, средним размером частиц $d_{95\%} = 4$ мкм, и портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Б Д0. Соотношение «ТМЦ/портландцемент» варьировали от 0,2 до 1. Концентрация пенообразователя составляла 0,1-0,6 % по массе, водоцементное отношение варьировалось в интервале 0,4-1.

В композицию вводили модифицирующие добавки: минерализаторы пены (мелкодисперсный порошок оксида железа, оксид магния и кварцевый песок в количестве

0,5-3 % по массе); ускорители схватывания (карбонат кальция, силикат натрия и хлорид кальция в количестве 1-5 % по массе); сорбирующую добавку (бентонит в количестве 2,5-10 % по массе).



А – «ТМЦ-портландцемент»; Б – «ТМЦ-портландцемент-порошок оксида железа»;
В – «ТМЦ-портландцемент-порошок оксида железа-карбонат кальция»

Рисунок 1 – Влияние композиции на структуру порового пространства матрицы

Таблица 2 – Характеристики порового пространства цементной матрицы

Композиция (см. рис. 1)	Средний размер ячеистых пор, мкм	Стандартное отклонение	Диапазон варьирования, мкм
А	223	167	1300
Б	131	85	800
В	30	63	500

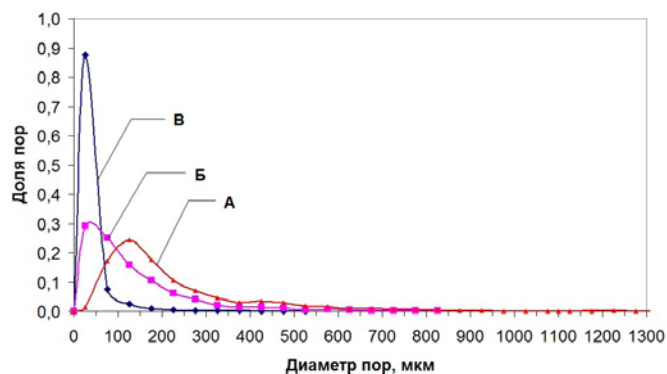


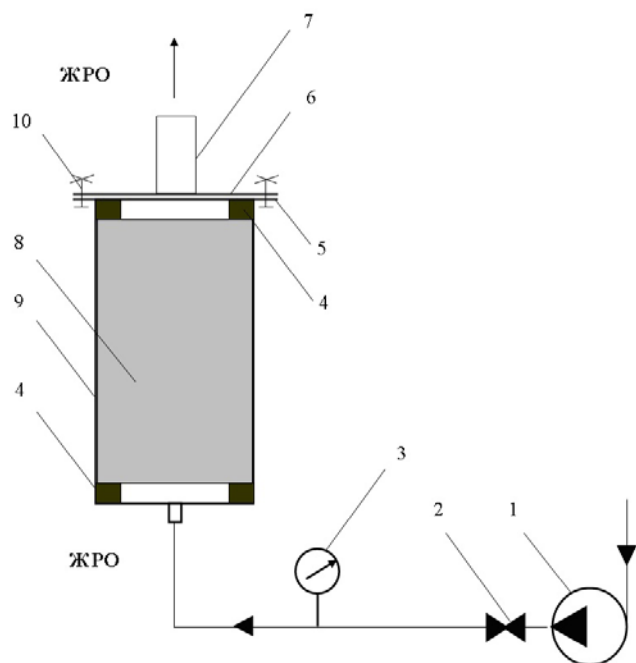
Рисунок 2 – Влияние композиции на распределение пор в матрице

Было определено, что композиция для формирования пористой цементной матрицы требуемого качества содержит ТМЦ и портландцемент в соотношении 1:3, мелкодисперсный порошок оксида железа в количестве 1,5 % по массе, карбонат кальция в количестве 3 % по массе, бентонитовый глинопорошок в количестве 10 % по массе. Водовязущее отношение (В/В) цементного раствора составляет 0,5-0,6, концентрация пенообразователя (ПО) в растворе – 0,2-0,5 %.

Обоснование и определение эффективных параметров пропитки цементной матрицы

Задачей исследований являлось определение интервалов эффективных параметров пропитки пористой цементной матрицы органическими ЖРО различного вида: степени пропитки, гидравлического сопротивления матрицы и скорости пропитки. Параметры определяли на лабораторной установке (рис. 3), использовали матрицы цилиндрической формы с 10-тикратно уменьшенными размерами стандартной бочки объемом 200 л (высота матрицы 0,084 м). Значения параметров, представлены в таблице 3.

Эффективная степень пропитки (отношение наполнения ЖРО цементной матрицы к её пористости) должна находиться в интервале объемной доли ячеистых пор в цементной матрице 0,8-0,9.



1 – ручной насос; 2 – клапан обратного сброса; 3 – манометр; 4 – уплотнительное кольцо; 5 – фланец; 6 – крышка; 7 – сборный патрубок; 8 – цементная матрица; 9 – корпус формы; 10 – крепежная шпилька с гайкой

Рисунок 3 – Лабораторная установка для определения параметров пропитки

Интервалы величин эффективных параметров скорости пропитки и гидравлического сопротивления матрицы приняли, исходя из следующих положений. Минимальная скорость пропитки 0,2 см/мин позволяет пропитать цементную матрицу в 200-л бочке за рациональное время 8 часов (одна рабочая смена). При данной скорости были определены степень пропитки и гидравлическое сопротивление.

Максимальная скорость пропитки была определена в эксперименте при принятом рациональном гидравлическом сопротивлении цементной матрицы 0,5 МПа, которое позволяет пропитывать бочку 200 л, эксплуатируя на объектах ядерного топливного цикла трубопроводы 3-го класса безопасности (НП-070-06). На лабораторной установке рациональное гидравлическое сопротивление цементной матрицы составляло 0,05 МПа.

Степень пропитки цементной матрицы при варьировании параметров пропитки в указанных интервалах (табл. 3) составила 0,8-0,9. Наполнение отходами цементной матрицы – 64 % по объему или 52 % по массе.

Определение зависимости эффективных параметров пропитки

Задачей исследований являлось определение на основе экспериментальных данных зависимости эффективных параметров для оценки и прогнозирования технологии пропитки цементной матрицы органическими ЖРО различного вида.

Таблица 3 – Результаты пропитки матриц на лабораторной установке

Параметр пропитки	Раствор ТБФ в синтине	Сцинтиллятор	Масло нефтяное
Скорость пропитки, см/мин	0,2-9,9	0,2-3,9	0,2-0,9
Фактическое гидравлическое сопротивление, 10^{-2} МПа	0,1-5,0	0,3-5,0	2,0-5,0
Расчетное гидравлическое сопротивление, 10^{-2} МПа	0,1-3,9	0,3-3,9	1,5-3,9

С использованием дисперсионного анализа экспериментальных данных определили значимость влияния на степень пропитки цементной матрицы скорости пропитки, гидравлического сопротивления матрицы, вязкости отходов. Было установлено, что на степень пропитки цементной матрицы данные параметры значимого влияния не оказывают. Поэтому эффективная степень пропитки при заданном качестве матрицы и отходов будет всегда достигаться при варьировании скорости и гидравлического сопротивления в определенных эффективных интервалах. Вместе с тем при реализации технологии необходимо прогнозировать значения параметров пропитки.

При расчете гидравлического сопротивления по уравнению (1) было установлено, что расчетная величина ниже экспериментальной в среднем на 23 % (табл. 3). В расчетах вместо общей пористости матрицы использовали её фактическое объемное наполнение отходами φ , то есть объем ячеистых пор

$$\varphi = \eta\Pi \quad (3)$$

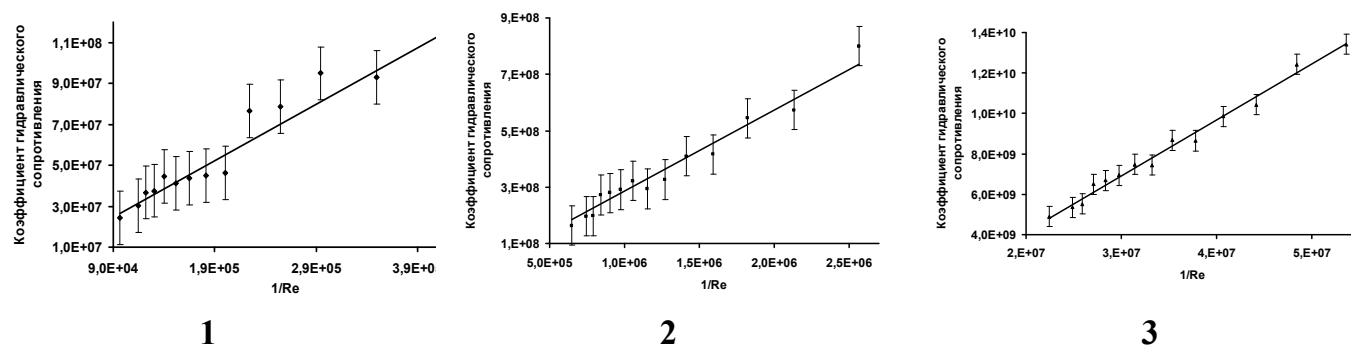
где η – эффективная степень пропитки цементной матрицы отходами.

Для сходимости расчетных и экспериментальных результатов было проведено уточнение зависимости коэффициента гидравлического сопротивления от критерия Рейнольдса (2), на которую могут влиять режим движения жидкости, структура порового пространства и природа жидкости.

Для уточнения функции $\lambda_n = f(Re_n) = A/Re_n$ рассчитали критерий Рейнольдса по уравнению $Re_n = wd_{cp}\rho/\mu$ (μ – вязкость жидкости, Па·с) и коэффициент гидравлического сопротивления по уравнению (1). С помощью регрессионного анализа экспериментальных данных (рис. 4) установили, что зависимость коэффициента гидравлического сопротивления от обратного значения критерия Рейнольдса описывает уравнение

$$\lambda_n = A \left(\frac{1}{Re_n} \right) = A \left(\frac{\mu}{wd_{cp}\rho} \right) \quad (4)$$

где $A=276\pm 4$ для раствора ТБФ в синтине, $A=287\pm 7$ для сцинтиллятора, $A=276\pm 10$ для масла нефтяного. Учитывая значения и погрешность коэффициентов регрессии A для каждого вида ЖРО, посчитали возможным использовать его среднеарифметическое значение: $A=280\pm 14$.



1 – раствор ТБФ в синтине; 2 – сцинтиллятор; 3 – масло нефтяное
Рисунок 4 – Зависимость коэффициента гидравлического сопротивления от обратного значения критерия Рейнольдса
 После подстановки в уравнение (1) расчетной зависимости (4) получили

$$\Delta P = 140 \frac{\mu w h}{d_{cp}^2} \frac{(1 - \varphi)^2}{\varphi^3} \frac{1}{\Phi^2}, \quad (5)$$

При расчете гидравлического сопротивления по уравнению (5) было установлено, что расхождение расчетных и экспериментальных величин составляет не более 3 %.

В технологическом процессе скорость пропитки определяется производительностью дозирующего оборудования, поэтому зависимость (4) можно преобразовать с использованием уравнения (3) и уравнения

$$w = \frac{hG}{V}, \quad (6)$$

где G – производительность подачи отходов, м³/с; V – объем пористой цементной матрицы, м³. После преобразования зависимость (4) принимает вид

$$\Delta P = 140 \frac{G \mu h^2}{V d_{cp}^2} \frac{(1 - \eta \Pi)^2}{(\eta \Pi)^3} \frac{1}{\Phi^2}, \quad (7)$$

Зависимость (7) позволяет прогнозировать параметры технологического процесса пропитки и рассчитывать рациональную категорию безопасности оборудования для его реализации.

Определение зависимости распределения радионуклидов в цементной матрице при пропитке

Задачей исследований являлось определение зависимости распределения радионуклидов по высоте цементной матрицы при пропитке для оценки распределения радионуклидов в матрице, размещенной в 200 л бочке. Исследования проводили на лабораторной установке, использовали матрицы цилиндрической формы с 10-тикратно уменьшенными размерами стандартной бочки объемом 200 л (высота матрицы 0,084 м).

Пропитку цементной матрицы проводили в несколько циклов. Цикл пропитки считали завершенным при прохождении через матрицу порции ЖРО равной объемному наполнению по уравнению (3). Определяли активность каждой порции ЖРО.

Было установлено, что в цементной матрице после каждого цикла пропитки остаются 5-10 % ²³⁸U и 10-15 % ¹³⁷Cs от исходной активности. Варьирование исходной активности органических ЖРО в интервале 10⁴-10⁵ Бк по ²³⁸U и 10⁵-10⁶ Бк по ¹³⁷Cs значимого влияния на данный показатель не оказывает.

Регрессионная зависимость изменения активности радионуклидов ²³⁸U и ¹³⁷Cs по высоте цементной матрицы при пропитке, определенная по экспериментальным данным, имеет вид

$$\omega = ak + bk^2, \quad (8)$$

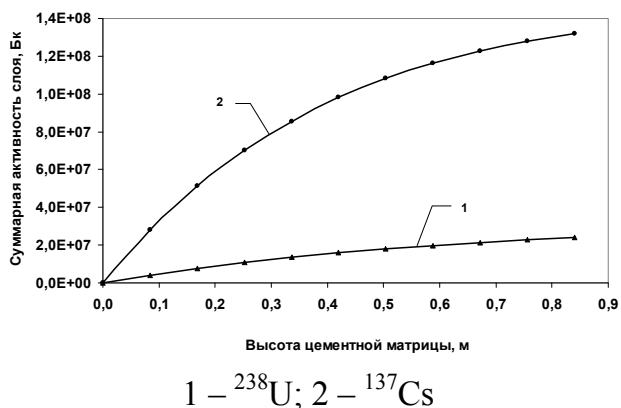


Рисунок 5 – Ожидаемое распределение радионуклидов по высоте цементной матрицы при пропитке в 200-л бочке

где ω – коэффициент, равный отношению активности A (Бк) ^{238}U или ^{137}Cs , содержащейся в цементной матрице высотой h (м) к активности A_{Σ} (Бк) ^{238}U и ^{137}Cs , включенных в цементную матрицу высотой h_{\max} (м) в результате пропитки; $k = h/h_{\max}$; a и b – коэффициенты регрессии: $a=1,66$ или $2,02$ и $b=(-0,67)$ или $(-1,04)$ для ^{238}U и ^{137}Cs соответственно. На рисунке 5 графически представлено расчетное распределение радионуклидов в 200-л бочке.

Влияние органических отходов на свойства конечного продукта

Были исследованы регламентированные свойства матриц до и после пропитки: прочность на сжатие, морозо- и водостойкость, скорость выщелачивания ^{137}Cs и ^{238}U . Кроме того, были определены показатели пожаровзрывоопасности отходов в закрытом тигле (температура вспышки и воспламенения) до пропитки в исходном состоянии и после пропитки в матрице, надежность закрепления отходов в матрице центрифугированием образцов объемом до 120 см^3 в течение 1,5 ч.

Исследования показали, что прочность матриц до и после пропитки на 28 сутки твердения не изменяется и составляет около 5,5 МПа при пористости около 70 %. Прочность на сжатие матриц после испытаний на морозо- и водостойкость без пропитки и после пропитки органическими ЖРО значительно не снижается и составляет также около 5,5 МПа при пористости около 70 %.

Скорость выщелачивания ^{137}Cs и ^{238}U из конечного продукта на 28 суток испытаний равна $(8,5-9,3) \cdot 10^{-4}$ и $(3,5-7,3) \cdot 10^{-4} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ соответственно, скорость выщелачивания органических компонентов на 56 суток – около $10^{-6} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$. Исследования показали, что органические ЖРО не влияют на свойства затвердевшей цементной матрицы, регламентированные ГОСТ Р 51883-2002 и НП-019-2000.

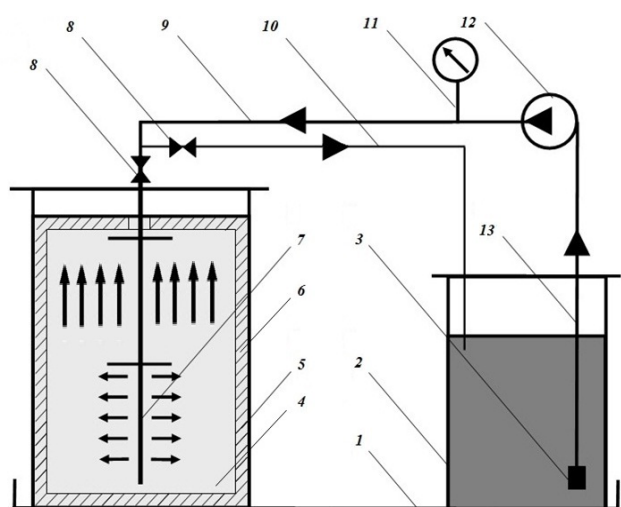
Закрепление отходов в матрице надежно. Так, при центрифугировании образцов после пропитки в течение 1,5 часов с относительной центробежной силой до $90 \text{ м}/\text{с}^2$ ($\approx 9g$) выделение отходов из матрицы не происходит. Пожаровзрывоопасность отходов в конечном продукте по сравнению с их исходным состоянием до пропитки снижается. Температура вспышки и воспламенения исходного раствора ТБФ в синтине составляет 89 и 118 °С, вспышка и воспламенение отходов в матрице после пропитки – при температуре 128 и 140 °С соответственно.

Третья глава (технологическая часть) включает в себя обоснование технических решений технологии эффективной иммобилизации органических ЖРО методом пропитки пористой цементной матрицы. Задачей исследований являлось определение эффективных параметров пропитки цементной матрицы в 200-л бочке органическими ЖРО различного вида.

Для пропитки цементной матрицы в 200-л бочке выбрали необходимое оборудование и разработали устройство для пропитки (рис. 6). При испытаниях технологии пропитки эффективные параметры определяли при производительности подачи раствора ТБФ в синтине 17-90 л/ч, сцинтиллятора – 30 л/ч, масла нефтяного – 21 л/ч.

Пропитка цементной матрицы в 200-л бочке показала, что при эффективной скорости пропитки 0,2-1,1 см/мин и степени пропитки 0,8-0,9 гидравлическое сопротивление цементной матрицы варьируется в эффективном интервале 0,01-0,2 МПа (табл. 4), что согласуется с расчетными величинами по зависимости (7). Наполнение отходами цементной матрицы составляло до 64 % по объему или 52 % по массе.

Размещение цементной матрицы для пропитки в бочке с бетонной обечайкой исключает возможность вспышки и воспламенения отходов при воздействии открытого пламени. Свойства конечного продукта соответствовали регламентированным требованиям, предъявляемым к цементной матрице ГОСТ Р 51883-2002 и НП-019-2000.



1 – поддон; 2 – транспортный контейнер с ЖРО; 3 – механический фильтр; 4 – пористая цементная матрица; 5 – контейнер; 6 – бетонная обечайка; 7 – питающее устройство; 8 – запорный кран; 9 – трубопровод подачи ЖРО; 10 – трубопровод аварийного слива ЖРО; 11 – манометр; 12 – дозирующий насос; 13 – трубопровод всасывания ЖРО

Рисунок 6 – Устройство для пропитки пористой цементной матрицы

Для оценки распределения радионуклидов в цементной матрице при пропитке в 200-л бочке последовательно измеряли активность участков цементной матрицы одинаковой высоты с помощью мобильной установки гамма-спектрометра ISOCS. Было установлено, что активность включенных в цементную матрицу радионуклидов распределяется по высоте матрицы, состоящей из трех слоев высотой 0,24, 0,48 и 0,72 м, в соотношении 0,45-0,55:0,85-0,9:1,0 по ^{238}U и ^{137}Cs соответственно (рис. 7).

Таблица 4 – Результаты испытаний технологического процесса пропитки матрицы, размещенной в 200-л бочке

Гидравлическое сопротивление, 10^{-2} МПа	Производительность, л/ч	Скорость пропитки, см/мин	Время, ч
Раствор ТБФ в синтине			
2	17	0,3	4,1
2	17	0,3	4,2
2	17	0,3	4,6
1	17	0,2	5,6
1	17	0,2	5,6
2	21	0,3	3,9
2	30	0,4	3,3
3	45	0,5	2,2
3	45	0,6	2,0
4	75	0,9	1,4
5	90	1,1	1,1
Сцинтиллятор			
5	30	0,4	3,4
Масло нефтяное			
20	21	0,3	4,6

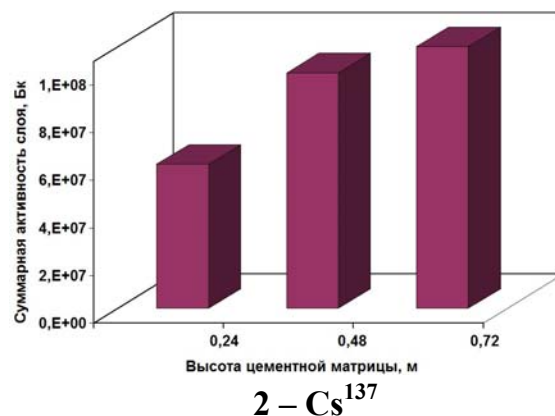
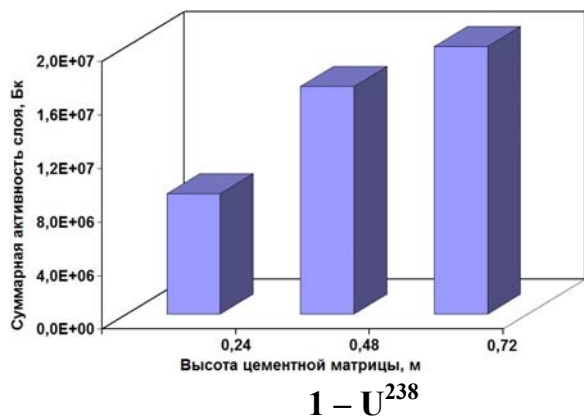


Рисунок 7 – Распределение радионуклидов по высоте цементной матрицы при пропитке в 200-л бочке

Результаты измерений согласуются с расчетными данными по зависимости (8). При повторном измерении через 1 год временного хранения активность участков цементной матрицы в 200-л бочке по ^{238}U и ^{137}Cs значимо не отличалась.

Технология иммобилизации органических ЖРО пропиткой пористых цементных матриц по сравнению с технологией цементирования, предварительно эмульгированных или адсорбированных ЖРО на твердых материалах, позволяет снизить коэффициент увеличения объема конечного продукта в 2-5 раз, значение которого составит 1,6-1,8.

ВЫВОДЫ

1. Разработана композиция для приготовления пористой цементной матрицы, обеспечивающей эффективную иммобилизацию органических ЖРО различного вида методом пропитки и характеризующейся пористостью около 70 % с однородными порами размером $(1-5) \cdot 10^{-5}$ м и прочностью, удовлетворяющей регламентированным требованиям к цементированным РАО: тонкомолотый цемент и портландцемент в соотношении 1:3, мелкодисперсный порошок оксида железа в количестве 1,5 % от массы, карбонат кальция – 3 % от массы, бентонитовый глинопорошок – 10 % от массы, 0,2-0,5 % водный раствор для приготовления пены при отношении В/В 0,5-0,6.

2. Обоснованы и определены эффективные параметры пропитки цементной матрицы: гидравлическое сопротивление цементной матрицы не более 0,5 МПа, степень пропитки 0,8-0,9, скорость пропитки от 0,2 см/мин до 0,9-9,9 см/мин в зависимости от вида органических ЖРО.

3. Определено, что эффективная степень пропитки при заданном качестве матрицы и отходов будет всегда достигаться при варьировании скорости и гидравлического сопротивления в определенных эффективных интервалах.

4. Определена полиномиальная зависимость эффективных параметров для оценки и прогнозирования технологии пропитки цементной матрицы органическими ЖРО различного вида.

5. Определена полиномиальная зависимость распределения радионуклидов ^{238}U и ^{137}Cs по высоте цементной матрицы при пропитке 200 л бочки.

6. Цементная матрица после пропитки характеризуется: прочностью на сжатие около 5,5 МПа; скоростью выщелачивания ^{238}U и ^{137}Cs $10^{-3}-10^{-4}$ г/(см²·сут); требуемой устойчиво-

стью к перепадам температур и длительному пребыванию в воде. Свойства конечного продукта удовлетворяют требованиям, предъявляемым к цементным компаундам ГОСТ Р 51883-2002 и НП-019-2000.

7. Разработано и введено в эксплуатацию устройство для пропитки пористых цементных матриц в стандартной 200-л бочке, при испытаниях которого обоснованы технические решения эффективной технологии иммобилизации органических ЖРО методом пропитки пористой цементной матрицы.

8. Таким образом, в работе научно обоснованы технические решения для технологии, которая позволяет проводить эффективную иммобилизацию разного вида органических ЖРО методом пропитки пористой цементной матрицы, в том числе сложных для переработки, образующиеся на предприятиях в малом количестве, в которой обеспечивается высокое наполнение отходами конечного продукта, а также рационально сокращены число и продолжительность сложных радиационно опасных операций, что значительно повышает экономическую эффективность переработки, экологическую и радиационную безопасность обращения с РАО.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

Издания, рекомендованные ВАК

1. Варлаков, А.П. Исследование методов цементирования органических жидких радиоактивных отходов [Текст] / А.П. Варлаков, **А.В. Германов** // Безопасность жизнедеятельности. – 2010. – №10. – С.42-48.
2. Варлаков, А.П. Иммобилизация органических жидких радиоактивных отходов методом пропитки пористых цементных матриц [Текст] / А.П. Варлаков, **А.В. Германов** // Атомная энергия. – 2012. – Т. 113, вып. 2. – С.83-87.

Патенты

3. Пат. 2361300 Российская Федерация, МПК G 21 F 9/16. Способ кондиционирования жидких радиоактивных отходов [Текст] / Дмитриев С.А., Баринов А.С., Васендин Д.Р., Варлаков А.П., Горбунова О.А., **Германов А.В.**; заявитель и патентообладатель ГУП МосНПО «Радон» (RU). – № 2007142455/06; заявл. 19.11.2007 г., опубл. 10.07.2009. Бюл. № 19 – 812 с.: ил.

Статьи и материалы конференций

4. Development of technology for cementation of oil containing LRW using porous concrete [Текст] / А.П. Varlakov, О.А. Gorbunova, **A.V. Germanov** et al. / Proceedings of the 11th International Conf. on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management ICEM2007. – Oud Sint-Jan Hospital Conference Center, Bruges, Belgium, Sept. 2-6, 2007. – ICEM-07-7292.
5. Development of Technology for Cementation of Problem Liquid Radioactive Waste Using Porous Concrete [Текст] / А.П. Varlakov, О.А. Gorbunova, **A.V. Germanov** et al. / WM'08, Conference. – Phoenix, AZ, February 24- 28, 2008. – ref. 8448.
6. Test of cementation of problem LRW using porous concrete [Электронный ресурс] / А.П. Varlakov, **A.V. Germanov**, А.С. Barinov et al. / 9th International Symp. «Conditioning of Radioactive Operational & Decommissioning Wastes». – Drezden, Germany, April 15-17, 2009. – CD ROM, 4 pages.

7. Cementation of problem LRW using porous concrete [Текст] / А.П. Varlakov, **A.V. Germanov**, S.A. Dmitriev et al. / Proceedings of the 12th International Conf. on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management ICEM2009. – Liverpool, UK, October 11-15, 2009. – ref. 16139.
8. **Германов, А.В.** Технология цементирования сложных ЖРО с использованием пористых бетонов [Текст] / А.В. Германов / Обращение с радиоактивными отходами. Проблемы и решения: матер. второй Рос. конф. молодых ученых и специалистов – Сергиев Посад, 6-10 октября 2008. – С.82.
9. Varlakov, A.P. Immobilization of liquid organic radioactive waste in porous cement matrix [Текст] / А.П. Varlakov, **A.V. Germanov**, A.S. Barinov / 1st International Symp. on Cement-based Materials for Nuclear Wastes. – Avignon, France, October 11-14, 2011. – P126.
10. **Германов, А.В.** Технология цементирования сложных ЖРО методом пропитки пористых бетонных матриц [Текст] / А.В. Германов / Обращение с радиоактивными отходами. Проблемы и решения: матер. третьей Рос. конф. молодых ученых и специалистов - Сергиев Посад, 9-10 февраля 2010. – С.82.
11. Варлаков, А.П. Новая технология цементирования проблемных жидких радиоактивных отходов в ГУП МосНПО «Радон» [Текст] / А.П. Варлаков, А.С. Баринов, **А.В. Германов** / МНТК–2010: матер. седьмой Междунар. науч.–техн. конф. – М., КМЦ ВНИИАЭС, 26-27 мая 2010. – С.252-253.
12. Включение маслосодержащих ЖРО в пористые бетоны [Текст] / А.П. Варлаков, **А.В. Германов**, О.А. Горбунова и др. / Матер. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов, посвященной 45-летию ГУП МосНПО «Радон». – Сергиев Посад, 15 сентября 2006. – С.38-39.
13. Варлаков, А.П. Разработка технологии цементирования маслосодержащих ЖРО с использованием пористых бетонов [Текст] / А.П. Варлаков, О.А. Горбунова, **А.В. Германов** / «Полярное сияние 2007» – Ядерное будущее: безопасность, экономика и право»: матер. десятой Междунар. научн. конф. студентов и молодых специалистов. – С-Петербург, 29 января - 3 февраля 2007. – С.272-273.
14. Варлаков, А.П. Цементирование радиоактивных масел с использованием пористых бетонов [Текст] / А.П. Варлаков, **А.В. Германов**, О.А. Горбунова / «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы»: матер. четвертой Молодежной научн.-практич. конф. – Озерск, 18-20 апреля 2007. – С.65-66.
15. Совершенствование технологии цементирования сложных ЖРО методом пропитки пористых бетонных матриц [Текст] / А.С. Баринов, А.П. Варлаков, **А.В. Германов**, И.С. Булгаков / Итоги научной деятельности ГУП МосНПО «Радон» за 2010-2011 г.г. «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров». – М., 2012. – вып. 18. – С.40-42.

Заказ № 1939/13 . Формат 60x90/16. Усл. печ. 1 л.
Бумага офсетная. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии ООО «Аналитик»
г. Москва, Ленинградское шоссе, д. 18. Тел. 617-09-24