

ЦЕМЕНТИРОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ В КОНТЕЙНЕРЕ

А. П. Варлаков¹, А. А. Жеребцов², А. В. Германов¹, М. А. Маряхин¹, Г. А. Варлакова¹,
В. Г. Петров³, С. Н. Калмыков³, М. К. Крапивина¹

¹АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. академика А. А. Бочвара», Москва

²АО «Прорыв», Москва

³Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Статья поступила в редакцию 15 августа 2022 г.

Исследованы механические, физико-химические и структурные свойства цементных компаундов на основе доменного шлака, полученных методом горячего изостатического прессования (ГИП) в металлическом контейнере. Оценена их радиационная стойкость при воздействии ионизирующего излучения до величины поглощенной дозы 10^9 Гр и 10^{19} альфа-расп./г. При испытаниях установлено, что матрицы соответствуют регламентированным требованиям. Благодаря синтезу цементных компаундов методом ГИП формируются матрицы с повышенными физико-химическими характеристиками. Под действием радиационных нагрузок образцы, содержащие имитаторы высокоактивных отходов, сохраняют свои свойства и структуру.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, цементирование, горячее прессование, металлический контейнер, прочность на сжатие, структура, радиационная стойкость.

Введение

Метод цементирования развивался для кондиционирования средне- и низкоактивных радиоактивных отходов (РАО). Основной массив научно-технических публикаций, посвященных такому способу, приходится на период с 1980 до начала 2000 годов. В работах представлены результаты исследований свойств цементных компаундов и технологических параметров для различных РАО, вяжущих материалов, добавок. Объектами анализа являлись солевые водные растворы, пульпы ионообменных материалов, осадки, илы, жидкие органические радиоактивные отходы, зола от сжигания горючих отходов и другие жидкие и твердые РАО (ЖРО, ТРО) [1–6].

Было исследовано применение практически всех общестроительных и специальных цементов: портландцементов нормально- и быстротвердеющих, высокопрочных, с добавками доменного гранулированного шлака, золы-уноса, известняка, микрокремнезема, обожженных сланцев, пуццоланов, различных композиционных, шлакощелочных, глиноземистых, магнезиальных, вяжущих материалов на основе солей калия, магнезия, алюминия, хрома, а также гипса.

В работах изучалось большое количество минеральных и искусственных, сыпучих и жидких добавок в отдельности, а также многокомпонентных и многофункциональных, позволяющих

добиться различных эффектов: упрочнения, ускорения или замедления схватывания и твердения, повышения плотности, устойчивости к коррозии, водостойкости, уменьшения выщелачивания радионуклидов и др.

Бетон на основе общестроительных цементов широко применяется как конструкционный материал на объектах использования атомной энергии, подвергающихся значительному воздействию ионизирующего излучения (атомные реакторы, хранилища высокоактивных отработанных источников ионизирующего излучения, контейнеры для РАО и т. д.) и имеет высокие характеристики, важные для эксплуатации таких конструкций.

Результаты работ свидетельствуют, что цементный компаунд выдерживает высокие дозовые нагрузки и потенциально может выступать в качестве матрицы для высокоактивных отходов (ВАО) [7–9].

Воздействие ионизирующего излучения от включенных радионуклидов может изменить свойства цементной матрицы. Возможны два типа радиационных повреждений: атомное замещение в результате взаимодействия частиц и химические эффекты вследствие радиолиза и разрушения молекул. При низкой концентрации альфа-излучателей в отходах атомные замещения вряд ли окажут значительное деструктивное воздействие. Главный эффект радиации — газобразование при радиолизе. Под действием излучения цементированные РАО выделяют водород, а кислород — абсорбируется. Механическое воздействие газа на целостность цементированных РАО мало, так как газопроницаемость цементного компаунда высокая. Радиолизу в нем могут подвергаться как вода в гидратных новообразованиях, так и несвязанная поровая вода.

Кондиционирование РАО методом цементирования широко распространено в мире благодаря возможности получения конечного продукта необходимого качества без высоких капитальных и эксплуатационных затрат.

Высокая эффективность достигается при максимальном включении отходов в цементный компаунд и рациональном сокращении вариантов составов композиций, методов приготовления и видов оборудования. Существует большое количество сложных для цементирования отходов, требующих особых методов. Без предварительной обработки, специальных композиций и оборудования они цементируются трудно и включаются в конечный продукт в малом количестве. Сокращение объема кондиционированных РАО целесообразно до технической и экономически обоснованного минимума.

Можно сказать, что к настоящему моменту процесс цементирования радиоактивных отходов хорошо исследован, что позволяет решать любые задачи по их кондиционированию. Основные направления оптимизации составов цементных композиций, методов цементирования и объема РАО определены.

Ориентированность исследований и технологических разработок на практическое применение базируется на системе стандартных требований к конечной форме цементированных РАО, выполнение которых обеспечивает сохранение их первичных физико-химических свойств и целостности при обращении, транспортировании и хранении на период распада включенных радионуклидов до активности безопасного уровня. Кондиционирование РАО — операции по изготовлению упаковок отходов, пригодных для безопасного хранения и (или) транспортирования, и (или) захоронения. Безопасность процесса обеспечивается также качеством контейнера [10].

В Российской Федерации действует государственный стандарт ГОСТ Р 51883–2002, который устанавливает общие технические требования к цементированным РАО, полученным включением жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровней активности в матричные композиции на основе неорганических вяжущих веществ. Стандарт также распространяется на цементные компаунды, содержащие золу от сжигания радиоактивных отходов, и, по сути, устанавливает минимальные значения характеристик цементированных форм РАО, достаточных для безопасного обращения и хранения.

ГОСТ Р 51883–2002 в первую очередь предъявляет требования к механической прочности при сжатии цементных компаундов, которая должна быть не менее 5 МПа с сохранением свойств после воздействия радиационного облучения до значений поглощенной дозы $1 \cdot 10^6$ Гр и испытаний на морозостойкость и длительное пребывание в воде. Механическая прочность (на сжатие) цементированных отходов является важнейшей характеристикой.

Для высокоактивных отходов нормативные документы предъявляют следующие требования: упаковка в целом должна иметь механическую прочность при сжатии не менее 10 МПа, отвержденные отходы — 9 МПа, с сохранением прочности после воздействия радиационных нагрузок до значений поглощенной дозы $1 \cdot 10^8$ Гр для бета-/гамма-излучения и до 10^{19} альфа-расп./г [11].

Для цементированных РАО основным критерием качества выступает механическая прочность.

Как правило, чем выше она у компаунда, тем выше его устойчивость к выщелачиванию, радиационному воздействию, длительному пребыванию в воде, морозостойкость. Прочность цементного камня в значительной степени определяется его пористостью, которая преимущественно и влияет на эти характеристики.

Величина пористости определяется в большей степени количеством воды, используемой при приготовлении цементного раствора, т. е. водоцементным массовым отношением (В/Ц). Его роль не сводится только к процессу гидратационного развития структуры цементного компаунда, но и отвечает за приготовление цементного раствора необходимой вязкости (растекаемости), которая обеспечивает удобоукладываемость смеси и позволяет перемешивать, выгружать из смесителя и транспортировать цементный раствор. Как правило, для полной гидратации портландцемента необходимо порядка 30% воды от массы цемента (В/Ц=0,3). Для обычного портландцемента водоцементное отношение для приготовления цементного раствора требуемой вязкости составляет 0,5–0,7. Для некоторых вяжущих систем этот показатель значительно больше. Свободная вода, не связанная при гидратации, остается в компаунде и формирует поровую структуру. По сути, добавление избыточной для гидратации воды снижает качество цементного компаунда.

При цементировании ВАО важным является то, что чем больше в цементном компаунде воды, тем больше образование водорода в результате радиолитического распада. В работах [12–15] отмечается, что данному процессу в бетонах подвержена главным образом несвязанная (поровая) вода. Некоторые исследователи предлагают сушку затвердевших цементных компаундов для ее удаления, что приводит к снижению выделения водорода. Метод вряд ли имеет практическое применение, так как сушка разрушает затвердевшую гидратную структуру и, кроме того, высушить цементные блоки объемом 100, 200 литров и тем более 1–2 м³ представляется трудноосуществимой задачей.

Улучшить свойства цементной матрицы с РАО различной морфологии, увеличить их содержание в конечном продукте в 2–3 раза по сравнению с известными технологиями, снизить образование водорода при радиолитическом расходе в случае кондиционирования ВАО возможно путем уплотнения ее структуры за счет сокращения объема пор и снижения свободной воды.

Для достижения данной цели перспективной технологией иммобилизации РАО является

метод горячего прессования (ГП) в герметичной капсуле при сниженном В/Ц отношении. Синтез матриц путем ГП представляет собой одновременное механическое прессование и термическую обработку (пропаривание при повышенном давлении водяного пара) цементной смеси (цемент, добавки, вода, РАО) в герметичной металлической капсуле (контейнере), которая обеспечивает уплотнение материала во время обработки методом ГП и служит дополнительным барьером, предотвращая распространение радиоактивного содержимого. Параметры данного процесса (давление, температура и время обработки) подбирают так, чтобы цементный компаунд после него приобретал максимальную плотность и прочность.

Метод ГП позволяет проводить синтез цементных матриц при существенном сокращении В/Ц, что обеспечивает их высокую плотность и непроницаемость. При этом ухудшается текучесть цементного раствора, однако, поскольку цементный компаунд готовят непосредственно в герметичном контейнере, высокой текучести не требуется. Водяной пар, занимая весь объем, обеспечивает гидратацию цемента и формирование цементной матрицы, а также равномерное распределение солей и радионуклидов.

Для исследований метода ГП в герметичной капсуле нами были приняты два способа прессования: в обогреваемой пресс-форме и изостатическое.

Цель настоящей работы заключается в проведении комплексной оценки свойств цементных компаундов, полученных методом горячего прессования в контейнере, и исследование влияния радиационных нагрузок на их свойства и структуру.

Экспериментальная часть

На первом этапе для приготовления цементных компаундов был использован метод изостатического прессования — баротермическая обработка капсул посредством сжатого газа в специальных аппаратах высокого давления и при повышенных температурах. В качестве объекта исследования была выбрана шлакощелочная вяжущая смесь (табл. 1): молотый доменный гранулированный шлак ОАО «Мечел» (Челябинская область), бентонитовая глина (5 мас.% к шлаку) и различные затворители (водный раствор NaOH, имитатор ЖРО с содержанием 545 г/л) [16].

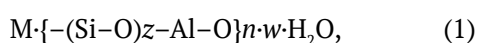
В результате гидратации и твердения такой вяжущей системы в сильнощелочной среде

Таблица 1. Составы цементных компаундов

Состав	Вязущее	Затворитель	В/Ц
1	Шлак	Раствор NaOH	0,1
2			0,3
3		Имитатор	0,1
4			0,2
5			0,3

Имитатор, г/л: NaOH 197; NaNO₃ 209; NaNO₂ 108; NaHCO₃ 18; K₂Cr₂O₇ 11; KCl 2

образуется геополимерная трехмерная алюмосиликатная структура [17] с эмпирической формулой:



где M — это атомы или катионы K, Na или Ca; n — степень поликонденсации; z равно 1, 2, 3 или более.

Структуру материала образуют тетраэдры [SiO₄]₄₋ и [AlO₄]₅₋, связанные между собой кислородными мостиками. При синтезе атомы кремния и алюминия образуют прочные разветвленные цепи Si—O—Al—O в виде двух- и трехмерных структур, благодаря которым геополимеры не уступают по физико-механическим свойствам горным породам. Щелочные и щелочно-земельные металлы являются частями кристаллической решетки, что важно при отверждении радиоактивных отходов и прочной фиксации таких радионуклидов, как цезий и стронций. Существенными достоинствами геополимеров являются их высокая прочность, плотность, водостойкость, тепло-, термо- и коррозионная стойкость.

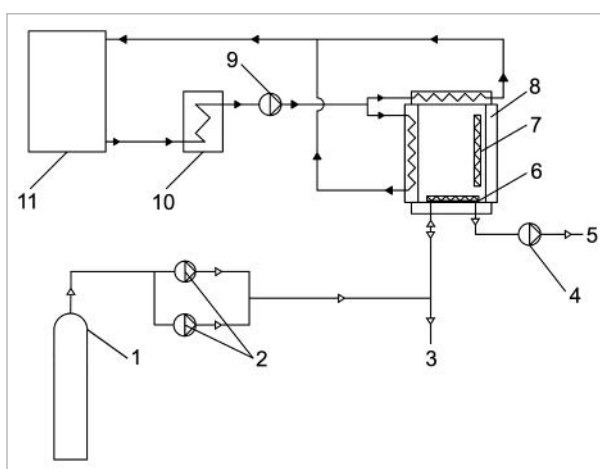
Для получения цементных матриц методом горячего изостатического прессования (ГИП) использовалась установка ГИП АВРА HIRP 1984 (Швейцария) (рис. 1), имеющая следующие характеристики: максимальная рабочая температура — 1400 °С; максимальное рабочее давление — 200 МПа; скорость нагрева — 15 °С/мин.

На рис. 2 представлена принципиальная схема установки.

Для проведения ГИП использовали два типа капсул цилиндрической формы: первый диаметром 65 мм и высотой до 200 мм; второй диаметром 350 мм и высотой до 300 мм. Толщина стенок капсул — 4 мм. Герметизация капсулы осуществлялась сваркой сразу после загрузки смеси. ГИП выполнялось при температуре 300 °С, давлении 100 МПа с выдержкой в течение 3—4 часов. По окончании ГИП фиксировали уменьшение объема капсул 1-го и 2-го типов до 7 и 30% соответственно (рис. 3).



Рис. 1. Установка ГИП АВРА HIRP 1984



1 — емкость хранения аргона; 2 — компрессоры высокого давления; 3 — сброс аргона в атмосферу; 4 — вакуумный насос; 5 — сброс воздуха в атмосферу; 6 — нагреватель донный; 7 — нагреватель боковой; 8 — газостат; 9 — рециркуляционный насос; 10 — радиатор; 11 — емкость обратной охлаждающей жидкости

Рис. 2. Принципиальная схема установки ГИП



Рис. 3. Изменение объема металлических капсул после ГИП

Вскрытие капсул производили через 7 дней после ГИП. Извлекали цементный компаунд (рис. 4), из которого вырезали образцы в форме кубиков со стороной 20 мм (рис. 5) и балочек размером 10×10×30 мм.



Рис. 4. Цементный компаунд, полученный методом ГИП



Рис. 5. Цементные образцы в форме кубиков

Определяли показатели механических, физико-химических свойств полученных компаундов: прочность на сжатие в возрасте твердения 7, 14, 28 суток; морозостойкость; устойчивость к длительному пребыванию в воде и скорость выщелачивания радионуклидов после 28 суток.

Для определения механической прочности на сжатие использовали испытательную машину марки Testing Cybertronic Cyber-Plus Evolution (Германия), морозостойкость оценивали путем периодического замораживания-оттаивания образцов с использованием испытательной камеры тепла-холода REOCAM TC-64 (Россия), для определения водостойкости компаунды помещали в боксы, заливали водой до полного погружения, выдерживали в течение 90 суток с последующим определением прочности на сжатие.

Для оценки влияния радиационных нагрузок на свойства и структуру цементных компаундов определяли показатели механических, физико-химических свойств, фазового состава и микроструктуру компаундов до и после радиационных испытаний.

Для исследования фазового состава и микроструктуры цементных компаундов использовали рентгенофазовый анализ (РФА) и анализ с использованием растрового электронного микроскопа.

Радиационной нагрузке цементные образцы подвергались различными способами: путем облучения электронами на микротроне РТМ-55 (Россия) до значений поглощенной дозы 10^9 Гр и альфа-частицами до достижения 10^{19} расп./г на каскадном ускорителе HVEE (Нидерланды).

Ранее [18] нами было установлено, что максимальное выделение водорода из цементных матриц на основе портландцемента не превышает 10^{-3} моль/(г образца) при значении поглощенной дозы 10^8 Гр.

Результаты и обсуждение

В табл. 2 и 3 представлены результаты определения регламентированных свойств цементных компаундов указанных в табл. 1 составов, приготовленных с применением ГИП и обычным перемешиванием. Приведенные величины являются средними значениями для трех параллельных измерений.

Из данных табл. 2 видно, что прочность цементных компаундов, приготовленных методом ГИП, на 28 суток твердения значительно превышает прочность обычных компаундов, а именно в 3–8 раз, в зависимости от В/Ц, и при В/Ц=0,1 достигает 115 МПа, что сравнимо с характеристиками специальных высокопрочных

Таблица 2. Механическая прочность на сжатие цементных компаундов при твердении и после испытаний на морозостойкость и устойчивость к длительному пребыванию в воде

Состав	Средняя по измерениям прочность на сжатие, МПа							
	Твердение после ГИП			Обычное перемешивание, 28 сут	Морозостойкость		Устойчивость к длительному пребыванию в воде	
	7 сут	14 сут	28 сут		контрольный	после испытаний	контрольный	после испытаний
1	62,9±5,8	76,3±6,5	115,2±9,2	13,5±1,2	118,4±10,2	120,2±11,1	125,1±15,3	115,6±10,3
2	43,4±4,0	50,8±4,5	61,0±5,6	15,4±1,3	67,9±4,5	60,0±5,5	73,5±6,2	60,4±7,0
3	57,3±5,5	70,2±7,0	104,0±8,7	–*	110,6±9,3	101,3±10,5	125,5±17,2	107,3±10,5
4	26,3±2,1	32,6±2,8	40,5±3,8	–*	47,1±4,2	48,3±5,2	52,1±4,4	47,3±2,9
5	18,6±2,1	22,8±3,2	31,0±3,4	12,3±2,9	24,6±2,5	22,2±2,0	27,1±2,2	22,4±1,7

*сухие смеси, цементные образцы приготовить не удалось

Таблица 3. Скорость выщелачивания ^{137}Cs и ^{239}Pu на 28 сут

Состав	Скорость выщелачивания, г/ (см ² ·сут)			
	^{137}Cs		^{239}Pu	
	После ГИП	Обычное перемешивание	После ГИП	Обычное перемешивание
1	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$
2	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
3	$9,0 \cdot 10^{-7}$	–*	$8,3 \cdot 10^{-8}$	–*
4	$6,6 \cdot 10^{-7}$	–*	$1,0 \cdot 10^{-8}$	–*
5	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$

* сухие смеси, цементные образцы не удалось приготовить

Таблица 4. Механическая прочность на сжатие цементных компаундов после испытаний на радиационную стойкость, морозостойкость и устойчивость к длительному пребыванию в воде

Состав	Средняя по измерениям прочность на сжатие, МПа						
	Величина поглощенной дозы после облучения электронами, Гр			Морозостойкость		Устойчивость к длительному пребыванию в воде	
	0	10^8	10^9	контрольный	после испытаний	контрольный	после испытаний
1	115,2±9,2	116,3±8,7	121,4±7,5	122,7±6,1	108,3±7,3	131,0±15,2	112,3±10,1
2	61,0±5,6	61,3±6,0	53,4±4,8	45,5±2,8	53,7±5,0	54,5±5,0	45,6±5,1
3	104,0±8,7	110,1±10,5	100,0±8,9	100,5±9,5	89,8±10,0	104,5±9,5	93,0±10,0
4	40,5±3,8	40,6±4,5	44,3±3,2	35,0±2,1	33,2±3,1	40,0±3,5	34,5±4,0
5	31,0±3,4	31,5±2,5	34,4±2,2	45,7±2,9	44,1±3,0	55,7±7,2	46,3±5,0

Таблица 5. Скорость выщелачивания ^{137}Cs и ^{239}Pu на 28 сут из облученных образцов

Состав	Скорость выщелачивания, г/ (см ² ·сут)			
	^{137}Cs		^{239}Pu	
	10^9 Гр	10^{19} расп./г	10^9 Гр	10^{19} расп./г
1	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$
2	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$
3	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
4	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
5	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$

бетонов. Образцы, показанные на рис. 4 и 5, имеют плотную однородную структуру без видимых дефектов и трещин. При испытаниях на морозостойкость и устойчивость к длительному пребыванию в воде прочность практически не изменялась. В табл. 2 приведены результаты испытаний в сравнении с контрольными образцами в эквивалентном возрасте твердения.

Скорость выщелачивания ^{137}Cs и ^{239}Pu (табл. 3) из цементных компаундов, приготовленных методом ГИП, в 5–10 раз меньше, в зависимости от В/Ц, чем из обычных. Данный показатель для ^{137}Cs величиной менее 10^{-6} г/(см²·сут) сравним со скоростью выщелачивания из стеклоподобных и керамических матриц.

Результаты испытаний по определению механических и физико-химических свойств облученных цементных компаундов приведены в табл. 4 и 5. Испытаниям на морозостойкость и устойчивость к длительному пребыванию в воде подвергались образцы с максимальной дозой облучения (электронами до 10^9 Гр). При визуальном осмотре полученных компаундов дефектов в виде трещин и сколов не обнаружено. В табл. 4 приведены результаты испытаний в сравнении с контрольными образцами в эквивалентном возрасте твердения.

Под воздействием радиационных нагрузок прочность на сжатие для образцов составов 1, 4, 5 увеличивается на (5–10)%. Эффект

радиационного упрочнения отмечается в работе [19]. Потери прочности на сжатие в ходе испытаний на морозостойкость и устойчивость к длительному пребыванию в воде составляют не более 20% и соответствуют регламентированным требованиям для цементированных РАО.

Результаты рентгенофазового анализа, полученные для образцов цементного компаунда до и после облучения электронами до дозы 10^9 Гр и альфа-частицами до 10^{19} расп./г, приведены на рис. 6. Основными идентифицируемыми фазами в образцах являются акерманит $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и мервинит $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$, характерные компоненты доменных шлаков. Также идентифицируются фазы силиката магния-марганца, алюмосиликата кальция-магния, гидратированного алюмосиликата натрия-магния.

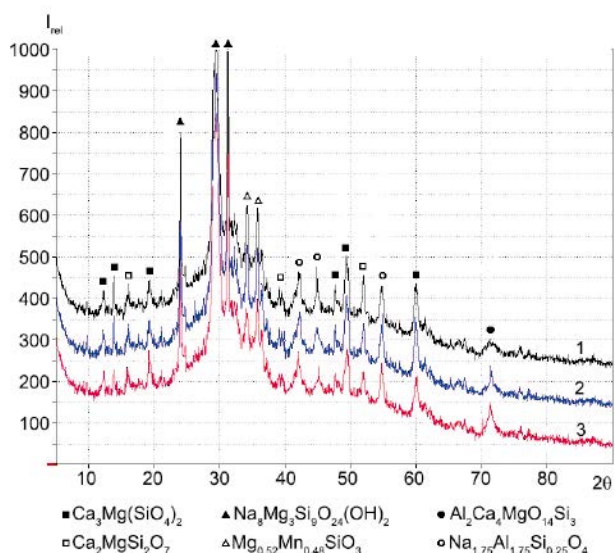
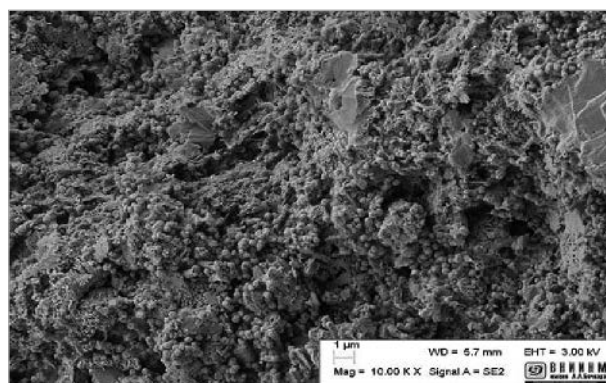


Рис. 6. Рентгенограмма образца цементного компаунда до облучения (1), после облучения электронами до дозы 10^9 Гр (2) и альфа-частицами до 10^{19} расп./г (3)

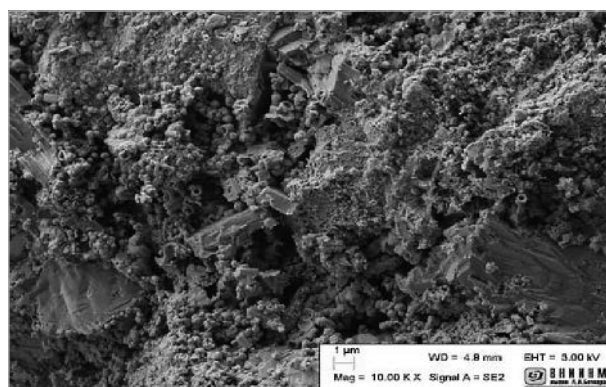
Виды рентгенограмм необлученного и облученных образцов схожи, что позволяет говорить об устойчивости фаз к воздействию ионизирующего излучения.

Снимки, полученные методом растровой электронной микроскопии, показывают, что изменений микроструктуры и морфологии цементных компаундов, формирования новообразований или каких-либо дефектов под действием радиационных нагрузок не наблюдается (рис. 7).

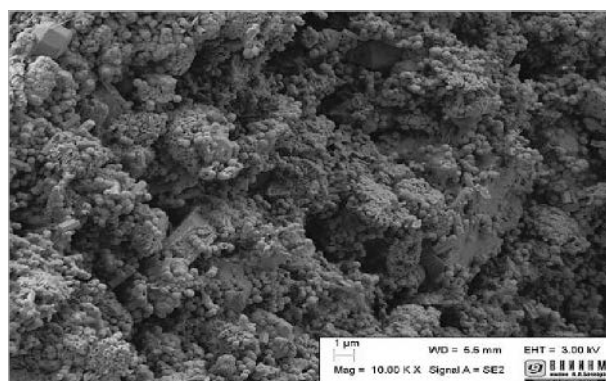
С целью упрощения технологического процесса начаты предварительные испытания метода прессования в обогреваемой пресс-форме, заключающегося в том, что контейнер закрывается крышкой, герметизируется, помещается в



а) до облучения



б) после облучения электронами до дозы 10^9 Гр



в) после облучения альфа-частицами до 10^{19} расп./г

Рис. 7. Микроструктура цементного компаунда до и после облучения

обогреваемую пресс-форму, прессуется сверху пуансоном специального пресса на (10–20) об.% при температуре в капсуле (200–300) °С в течение 2–3 ч. В настоящее время определяются оптимальные технологические параметры и свойства цементного компаунда.

Прочностные показатели полученного методом ГП цементного компаунда намного превышают минимальные значения характеристик цементированных форм РАО низкого и среднего уровней активности, достаточных для безопасного обращения и хранения. Это можно использовать в целях максимального увеличения наполнения конечного продукта радиоактивными

отходами. Начаты исследования цементирования боратного плава и отработанных ионообменных смол для повышения содержания указанных РАО в конечном продукте в 2–3 раза по сравнению с известными технологиями. Предварительные результаты позволяют предположить, что существует возможность получить цементный компаунд с содержанием плава до 45 мас. % и ионообменную смолу до 40 об. %.

Выводы

Применение метода ГИП для синтеза цементного компаунда с пониженным В/Ц позволяет получить плотную матрицу с равномерной структурой по всему объему кондиционированных РАО.

Прочность цементных компаундов на 28 сут составила (31–115) МПа в зависимости от типа затворителя и В/Ц. Уровень данного показателя в (104–115) МПа для образцов, приготовленных при ГИП, значительно превышает прочность кампаундов, полученных традиционным способом, и сравнима с горными породами, такими как мрамор, прочность которого оценивается в (100–250) МПа. Скорость выщелачивания радионуклидов ^{137}Cs составила (10^{-6} – 10^{-7}) г/см²·сут и ^{239}Pu – (10^{-7} – 10^{-8}) г/см²·сут, что сопоставимо с характеристиками стеклоподобных и керамических матриц. Снижения прочности после испытаний на морозостойкость и устойчивость к длительному пребыванию в воде не выявлено.

Воздействие высоких доз ионизирующего излучения, эквивалентных величинам от ВАО, не привело к изменению регламентированных свойств и видимым изменениям микроструктуры цементных компаундов. В некоторых случаях после радиационной нагрузки было отмечено упрочнение образцов.

Смешивание компонентов матрицы проводится непосредственно в контейнере, при этом в смесь могут вводиться фрагменты твердых радиоактивных отходов (детали и конструкционные материалы ОТВС, фильтры, сорбенты пульпы и т. д.). Применение герметичных металлических контейнеров для синтеза матриц методом ГИП обеспечит дополнительную защиту.

Технология имеет большой потенциал для кондиционирования отходов сложного химического состава, таких как боратные плавы от упаривания кубовых остатков ЖРО АЭС, отработавшие ионообменные смолы, ЖРО, содержащие органические вещества, тритий. При применении метода ГИП содержание РАО в

конечном продукте может быть увеличено в 2–3 раза по сравнению с известными технологиями цементирования.

Объем и форма прессованных капсул могут оптимизироваться для максимального наполнения упаковок для захоронения. Например, контейнер НЗК-150-1,5П может быть заполнен прессованными капсулами на 30% больше, чем при заполнении его четырьмя 200-литровыми бочками.

Литература

1. *Соболев И. А., Хомчик Л. М.* Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. — М. : Энергоатомиздат, 1983. 128 с.
2. *Никифоров А. С., Куличенко В. В., Жихарев М. И.* Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. — М. : Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
3. *Поляков А. С., Масанов О. Л., Захарова К. П., Химченко О. Н., Киселев-Дмитриев А. Л., Соболев И. А., Дмитриев С. А., Баринов А. С., Варлаков А. П.* Цементирование радиоактивных солевых концентратов // Атомная энергия. 1994. Т. 77. Вып. 6. С. 468–470.
4. *Improved Cement Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive Waste : Technical Reports Series no. 350.* — International Atomic Energy Agency. Vienna, 1993. 110 p.
5. *Glasser F. P.* Mineralogical aspects of cement in radioactive waste disposal // *Mineralogical Magazine*. 2001. Vol. 65. No. 5. Pp. 621–633.
6. *Varlakov A. P., Zherebtsov A. A.* Innovative and conventional materials and designs of nuclear cementitious systems in radioactive waste management // *Sustainability of Life Cycle Management for Nuclear Cementation-Based Technologies*. Woodhead Publishing Series in Energy, 2021. Pp. 297–338.
7. *Varlakov A. P., Zherebtsov A. A., Ojovan M. I., Petrov V. G.* Long-term irradiation effects in cementitious systems // *Sustainability of Life Cycle Management for Nuclear Cementation-Based Technologies*. Woodhead Publishing Series in Energy, 2021. Pp. 161–180.
8. *Lowinska-Kluge A., Piszorab P.* Effect of Gamma Irradiation on Cement Composites Observed with XRD and SEM Methods in the Range of Radiation Dose 0-1409 MGy // *Acta Phys Pol. A*. 2008. Vol. 114. No. 2. Pp. 399–411.
9. *Варлаков А. П., Германов А. В., Маряхин М. А., Варлакова Г. А., Крапивина М. К., Жеребцов А. А., Петров В. Г., Калмыков С. Н.* Влияние облучения на свойства цементного компаунда как матрицы для отверждения высокоактивных отходов // Атомная энергия. 2021. Т. 130. № 4. С. 218–222.
10. *Гатауллин Р. М., Давиденко Н. Н., Свиридов Н. В. и др.* Контейнеры для радиоактивных отходов

- низкого и среднего уровней активности: монография / Под ред. Сорокина В. Т. — М. : Логос, 2012. 256 с.
11. ГОСТ Р 50926-96. Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования. — М. : Госстандарт России, 1996.
12. Bouniol P., Thouvenot P. Aspects physico-chimiques du comportement des betons sous irradiation // J. Chim. Phys. 1997. Vol. 94. Pp. 410—417.
13. Быков Г. Л., Гордеев А. В., Юрик Т. К., Еришов Б. К. Образование газов при действии гамма-излучения на цементных материал // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 3. С. 248—251.
14. Денисов А. В. Прогнозирование радиационного газовойделения из бетонов защиты ядерных реакторов // Вестник МГСУ. 2011. № 8. С. 274—280.
15. Еришов Б. Г., Юрик Т. К., Быков Г. Л., Гордеев А. В., Козлов П. В., Слюнчев О. М., Ровный С. И., Глаголенко Ю. В. Имобилизации средне- и высокоактивных отходов в цементную матрицу: влияние облучения на образование газов и выщелачивание радионуклидов // Вопросы радиационной безопасности. 2008. № 1. С. 3—15.
16. Vinokurov S. E., Kulyako Yu. M., Slyuntchev O. M., Rovny S. I. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices // Nucl. Mater. 2009. Vol. 385. Pp. 189—192.
17. Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials // J. Thermal Analysis. 1991. Vol. 37. P. 1633—1656.
18. Варлаков А. П., Капустин В. В., Варлакова Г. А., Жеребцов А. А., Петров В. Г., Шишин Е. А., Калмыков С. Н. Влияние радиационных нагрузок, характерных для высокоактивных отходов, на свойства цементной матрицы // Радиоактивные отходы. 2018. № 1 (2). С. 89—96.
19. Жеребцов А. А., Капустин В. В., Варлакова Г. А., Варлаков А. П., Петров В. Г., Власова И. Э., Харитонов И. Д., Калмыков С. Н. Химическая стойкость и структурные характеристики цементных компаундов с имитаторами радиоактивных отходов после воздействия ионизирующего излучения // Атомная энергия. 2019. Т. 127. Вып. 6. С. 328—331.

Информация об авторах

Варлаков Андрей Петрович, доктор технических наук, директор отделения, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара» (123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: APVarlakov@bochvar.ru.

Жеребцов Александр Анатольевич, кандидат химических наук, начальник отдела, АО «Прорыв» (107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, к. 7), e-mail: zhala@proryv2020.ru.

Германов Александр Владимирович, кандидат технических наук, начальник отдела, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара» (123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: AVGermanov@bochvar.ru.

Маряхин Михаил Андреевич, ведущий эксперт, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара» (123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: mamaryakhin@bochvar.ru.

Варлакова Галина Андреевна, кандидат технических наук, главный специалист, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара» (123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: GAVarlakova@bochvar.ru.

Петров Владимир Геннадиевич, кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией, Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова (119991, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3), e-mail: vladimir.g.petrov@gmail.com.

Калмыков Степан Николаевич, академик РАН, декан химического факультета МГУ, Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова (119991, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3), e-mail: stepan@radio.chem.msu.ru.

Крапивина Маргарита Кирилловна, инженер-технолог 1-й категории, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара» (123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а), e-mail: makkravivina@bochvar.ru.

Библиографическое описание статьи

Варлаков А. П., Жеребцов А. А., Германов А. В., Маряхин М. А., Варлакова Г. А., Петров В. Г., Калмыков С. Н., Крапивина М. К. Цементирование радиоактивных отходов методом горячего прессования в контейнере // Радиоактивные отходы. 2022. № 3 (20). С. 19—29. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-3-19-29.

RADIOACTIVE WASTE CEMENTATION VIA THE IN-CONTAINER HOT PRESSING METHOD

Varlakov A. P.¹, Zherebtsov A. A.², Germanov A. V.¹, Mariakhin M. A.¹, Varlakova G. A.¹,
Petrov V. G.³, Kalmykov S. N.³, Krapivina M. K.¹

¹JSC “A. A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials”, Moscow, Russia

²JSC “Proryv”, Moscow, Russia

³Department of Chemistry Moscow State University, Moscow, Russia

Article received on August 15, 2022

The paper explores mechanical, physical, chemical and structural properties of cement compounds based on blast-furnace slag produced in metal containers using the hot isostatic pressing (HIP) method. The study allowed to evaluate the radiation resistance of cement compounds under the influence of ionizing radiation up to an absorbed dose of 10^9 Gy and 10^{19} alpha-dispersion/g. The tests confirmed that the matrices complied with the established regulatory requirements. It was demonstrated that cement compound synthesis based on the HIP method provided matrices with enhanced physical and chemical characteristics. It was also shown that under radiation exposure, cement compounds containing high-level waste simulators retained their properties and structure.

Keywords: radioactive waste, cementation, hot pressing, metal container, compressive strength, structure, radiation resistance.

References

1. Sobolev I. A., Khomchik L. M. *Obezvrezhivaniye radioaktivnykh otkhodov na tsentralizovannykh punktakh* [Radioactive Waste Treatment at Centralized Processing Facilities]. — Moscow, Energoatomizdat Publ., 1983. 128 p.
2. Nikiforov A. S., Kulichenko V. V., Zhikharev M. I. *Obezvrezhivaniye zhidkikh radioaktivnykh otkhodov* [Treatment of Liquid Radioactive waste]. — Moscow, Energoatomizdat Publ., 1985. 184 p.
3. Polyakov A. S., Masanov O. L., Zakharova K. P., Khimchenko O. N., Kiselev-Dmitriyev A. L., Sobolev I. A., Dmitriyev S. A., Barinov A. S., Varlakov A. P. *Tsementirovaniye radioaktivnykh solevykh kontsentratsiy* [Cementation of Radioactive Salt Concentrates]. *Atomnaya energiya — Atomic Energy*, 1994, vol. 77, iss. 6, pp. 468–470.
4. *Improved Cement Solidification of Low- and Intermediate-Level Radioactive Waste*. Technical Reports Series no. 350. International Atomic Energy Agency. Vienna, 1993. 110 p.
5. Glasser F. P. Mineralogical aspects of cement in radioactive waste disposal. *Mineralogical Magazine*, 2001, vol. 65, no. 5, pp. 621–633.
6. Varlakov A. P., Zherebtsov A. A. Innovative and conventional materials and designs of nuclear cementitious systems in radioactive waste management. *Sustainability of Life Cycle Management for Nuclear Cementation-Based Technologies*. Woodhead Publishing Series in Energy, 2021. Pp. 297–338.
7. Varlakov A. P., Zherebtsov A. A., Ojovan M. I., Petrov V. G. Long-term irradiation effects in cementitious systems. *Sustainability of Life Cycle*

Management for Nuclear Cementation-Based Technologies. Woodhead Publishing Series in Energy, 2021. Pp. 161–180.

8. Lowinska-Kluge A., Piszorab P. Effect of Gamma Irradiation on Cement Composites Observed with XRD and SEM Methods in the Range of Radiation Dose 0-1409 MGy. *Acta Phys Pol. A*, 2008, vol. 114, no. 2, pp. 399–411.

9. Varlakov A. P., Germanov A. V., Maryakhin M. A., Varlakova G. A., Krapivina M. K., Zherebtsov A. A., Petrov V. G., Kalmykov S. N. *Vliyaniye oblucheniya na svoystva tsementnogo kompaunda kak matritsy dlya otverzhdeniya vysokoaktivnykh otkhodov* [Irradiation impact on the properties of cement compound considered as a high-level waste solidification matrix]. *Atomnaya energiya — Atomic Energy*, 2021, vol. 130, no. 4, pp. 218–222.

10. Gataullin R. M., Davidenko N. N., Sviridov N. V. et al. *Konteynery dlya radioaktivnykh otkhodov nizkogo i srednego urovney aktivnosti: monografiya* [Containers for Low- and Intermediate-level Waste: Morphology]. Edt. by Sorokin V. T. — Moscow, Logos Publ., 2012. 256 p.

11. GOST R 50926-96. *Otkhody vysokoaktivnyye otverzhdannyye* [High level solidified waste. General technical requirements]. — Moscow, Gosstandart of Russia Publ., 1996.

12. Bouniol P., Thouvenot P. Aspects physico-chimiques du comportement des betons sous irradiation. *J. Chim. Phys.*, 1997, vol. 94, pp. 410–417.

13. Bykov G. L., Gordeyev A. V., Yurik T. K., Yershov B. K. *Obrazovaniye gazov pri deystvii gamma-izlucheniya na tsementnykh material* [Gas Generation Under Gamma Radiation Impact Acting on the

- Cement Material]. *Khimiya vysokikh energii — High Energy Chemistry*, 2008, vol. 42, no. 3, pp. 248–251.
14. Denisov A. V. Prognozirovaniye radiatsionnogo gazovydeleniya iz betonov zashchity yadernykh reaktorov [Forecasting Radiation Gas Releases from Concretes Shielding Nuclear Reactors]. *Vestnik MGSU — Vestnik MGSU*, 2011, no. 8, pp. 274–280.
15. Yershov B. G., Yurik T. K., Bykov G. L., Gordeyev A. V., Kozlov P. V., Slyunchev O. M., Rovnyy S. I., Glagolenko Yu. V. Immobilizatsii sredne- i vysokoaktivnykh otkhodov v tsementnuyu matritsu: vliyaniye oblucheniya na obrazovaniye gazov i vyshchelachivaniye radionuklidov [Immobilization of Medium Level and High Level Wastes in Cement Matrices: Impact of Irradiation on Gas Formation and Radionuclide Leaching]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues*, 2008, no. 1, pp. 3–15.
16. Vinokurov S. E., Kulyako Yu. M., Slyuntchev O. M., Rovny S. I. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices. *Nucl. Mater.*, 2009, vol. 385, pp. 189–192.
17. Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J. Thermal Analysis*, 1991, vol. 37, pp. 1633–1656.
18. Varlakov A. P., Kapustin V. V., Varlakova G. A., Zherebtsov A. A., Petrov V. G., Shirshin E. A., Kalmykov S. N. Vliyaniye radiatsionnykh nagruzok, kharakternykh dlya vysokoaktivnykh otkhodov, na svoystva tsementnoy matritsy [The Effect of Radiation Doses Typical for High-Level Waste on the Properties of the Cement Matrix]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste*, 2018, no. 1 (2), pp. 89–96.
19. Zherebtsov A. A., Kapustin V. V., Varlakova G. A., Varlakov A. P., Petrov V. G., Vlasova I. E., Kharitonov I. D., Kalmykov S. N. Khimicheskaya stoykost' i strukturnyye kharakteristiki tsementnykh kompaundov s imitatorami radioaktivnykh otkhodov posle vozdeystviya ioniziruyushchego izlucheniya [Chemical Resistance and Structural Characteristics of Cement Compounds Containing Imitators of Radioactive Waste after Influence of Ionizing Radiation]. *Atomnaya energiya — Atomic Energy*, 2019, vol. 127, iss. 6., pp. 328–331.

Information about the authors

Varlakov Andrej Petrovich, Doctor of Sciences, Director of Department, JSC “A. A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials” (5a, Rogova st., Moscow, 123060, Russia), e-mail: APVarlakov@bochvar.ru.

Zherebtsov Alexander Anatolevich, PhD, Head of Department, JSC “Proryv” (2/8, b. 7, Malaya Krasnoselskaya st., Moscow, 107140, Russia), e-mail: zhala@proryv2020.ru.

Germanov Aleksandr Vladimirovich, PhD, Head of Department, JSC “A. A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials» (5a, Rogova st., Moscow, 123060, Russia), e-mail: AVGermanov@bochvar.ru.

Mariakhin Mihail Andreevich, Lead Expert, JSC “A. A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials” (5a, Rogova st., Moscow, 123060, Russia), e-mail: mamaryakhin@bochvar.ru.

Varlakova Galina Andreevna, PhD, Main Specialist, JSC “A. A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials” (5a, Rogova st., Moscow, 123060, Russia), e-mail: GAVarlakova@bochvar.ru.

Petrov Vladimir Gennadevich, PhD, Associate Professor, Department of Chemistry Moscow State University (1, b. 3, Leninskie gory st., Moscow, 119991, Russia), e-mail: vladimir.g.petrov@gmail.com.

Kalmykov Stepan Nikolaevich, Doctor of Sciences, Acting Dean of Chemical Faculty of MSU, Department of Chemistry Moscow State University (1, b. 3, Leninskie gory st., Moscow, 119991, Russia), e-mail: stepan@radio.chem.msu.ru.

Krapivina Margarita Kirillovna, engineer-technologist of the 1st category, JSC “A. A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials” (5a, Rogova st., Moscow, 123060, Russia), e-mail: makkrapivina@bochvar.ru.

Bibliographic description

Varlakov A. P., Zherebtsov A. A., Germanov A. V., Mariakhin M. A., Varlakova G. A., Petrov V. G., Kalmykov S. N., Krapivina M. K. Radioactive waste cementation via the in-container hot pressing method. *Radioactive Waste*, 2022, no. 3 (20), pp. 19–29. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-3-19-29. (In Russian).