

УДК 621.039.7

Ю. О. Ольховик¹, П. О. Корчагін²¹ Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, м. Київ² ПАТ «Київський науково-дослідний та проектно-конструкторський інститут "Енергопроект"», м. Київ

ЩОДО ВИБОРУ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЦЕМЕНТУВАННЯ КУБОВОГО ЗАЛИШКУ АЕС З РЕАКТОРАМИ ВВЕР

Виконано порівняння глиноземистих і лужних в'язучих матеріалів для цементування рідких радіоактивних відходів, до складу яких входять сполуки борної кислоти. Зважаючи на необхідність довгострокового збереження ізолюючих властивостей матриці при захороненні РАВ як умови забезпечення екологічно безпечної локалізації кондиціонованого кубового залишку, більш перспективним є застосування лужних в'язучих матеріалів.

Ключові слова: рідкі радіоактивні відходи, кубовий залишок, АЕС, цементування, в'язучі матеріали.

Забезпечення безпеки в процесі поводження з радіоактивними відходами (РАВ) є однією з важливих складових розвитку ядерної енергетики держави відповідно до «Енергетичної стратегії України на період до 2030 року» [1].

До ДП НАЕК «Енергоатом» входять чотири атомні електростанції, на яких в цей час експлуатуються п'ятнадцять енергоблоків із сумарною встановленою потужністю 13 835 млн кВт. Внаслідок виробничої діяльності на АЕС утворюється значна кількість твердих і рідких РАВ різної активності. Річне утворення рідких радіоактивних відходів (РРВ) на одиницю встановленої на АЕС України потужності становить від 70 м³/ГВт (Хмельницька АЕС) до 320 м³/ГВт (Рівненська АЕС), що значно перевищує той самий показник для реакторів ВВЕР, що експлуатуються в Болгарії, Словаччині, Чехії та Фінляндії.

РРВ, які утворюються в процесі експлуатації АЕС, переробляються на установках методом випаровування. Концентрати, отримані переробкою РРВ, являють собою шлами після фільтрації та хімічної обробки РРВ, відпрацьовані іонообмінні смоли, кубові залишки.

Кубові залишки є сольовими розчинами з високою концентрацією, як правило, нітратів і боратів натрію, з питомою активністю до 10⁸ Бк/дм³, що містять продукти поділу, радіонукліди корозійного походження й різні речовини, які використовуються для підтримки водно-хімічного режиму і дезактивації устаткування.

Переробкою кубового залишку на установках глибокого випаровування отримують сольовий плав (кристалогідрат нітратів і боратів натрію), який при температурі 125 °С заливається в металеві контейнери і в такому вигляді направляється на зберігання у сховища АЕС.

Поводження з РРВ на АЕС України характеризується відсутністю завершеного технологічного циклу від переробки до отримання готового для подальшого зберігання або захоронення кінцевого продукту [2],

внаслідок чого ємності для зберігання кубового залишку заповнені на 70—80 % (Запорізька і Южно-Українська АЕС), і їх ресурс для розміщення сольового плаву близький до вичерпання (Запорізька і Рівненська АЕС). Загалом станом на 31.12.2011 на АЕС накопичено більше ніж 10000 м³ кубового залишку і майже 6400 м³ сольового плаву, який згідно з ОСПУ-2005 класифікується як РРВ [3].

На поточний час ДП НАЕК «Енергоатом» не ухвалено дієвих технічних рішень щодо подальшої переробки як кубового залишку, так і сольового плаву, хоча за вимогами національного законодавства до захоронення приймаються лише тверді РАВ.

Одним з найпоширеніших методів переробки і кондиціонування РАВ низького та середнього рівня активності є цементування завдяки доступності й дешевизні матричних матеріалів та відносній простоті технологічних процесів і устаткування [4]. Проте кубові залишки АЕС з реакторами ВВЕР відрізняються від рідких відходів середньої активності реакторів РБМК і заводів з переробки відпрацьованого ядерного палива (ВЯП), перш за все — наявністю в своєму складі метаборату, тетраборату і гідроксиду натрію. Ці компоненти можуть істотно ускладнювати гідратацію й отвердження та негативно впливати на фізико-механічні характеристики цементного компаунда.

Солі борної кислоти, які містяться в кубовому залишку АЕС, істотно гальмують процеси гідратації й отвердження цементу, причому значно більшою мірою, ніж нітрат натрію [5]. Тому традиційне цементування РРВ, що містять борати, до яких належить кубовий залишок, не дає змоги отримати цементні компаунди з регламентованими властивостями без додавання речовин, що нейтралізують вплив борату. Для цементування зазначених РРВ, щоб збільшити наповнення компаунда відходами (сольовим плавом) і прискорити отвердження та подальше набрання міцності, потрібно застосовувати спеціальні добавки, які нейтралізують вплив борату, — NaOH, Na₂SiO₃, Ca(OH)₂, CaCl₂ тощо [6].

На Ростовській АЕС впроваджено метод цементування кубового залишку із солевмістом 700—750 г/дм³ за технологією Всеросійського науково-дослідного інституту неорганічних матеріалів (м. Москва) із застосуванням портландцементу, бентоніту і NaOH [7], що дало змогу отримати компаунд із вмістом солей до 22 %. Автори розробки зазначили, що під час проведення технологічних експериментів з цементування кубового залишку за цією технологією, в процесі перемішування розчину, в змішувачі може спостерігатися явище «помилкового отвердження». Для запобігання цьому явищу потрібне в кожному конкретному випадку коригування технології залежно від варіацій складу основних компонентів кубового залишку. Головним недоліком технології введення до цементного компаунда солей, що містяться в кубовому залишку, є значне збільшення (до 5 разів) об'єму продукту цементування порівняно з вихідним об'ємом сольового концентрату. Властивості кінцевого продукту (цементного компаунда) — механічна міцність і вилуговуваність — відповідають вимогам ГОСТ Р 51883-2002 (табл. 1).

Така цементна матриця, як складова інженерного бар'єра, має забезпечити зберігання РАВ у поверхневому сховищі протягом часу, достатнього для природного розпаду радіонуклідів до регламентованих гігієнічними нормативами рівнів звільнення від регулюючого контролю [9]. Зважаючи на те, що радіонуклідний склад кубових залишків і сольового плаву визначається, головним чином, наявністю ізотопу Cs-137 з періодом піврозпаду 30,2 року та питомою активністю до 10⁷ Бк/дм³, досягнення рівня звільнення 100 Бк/кг потребує ізоляції цього нукліда в матриці протягом 500 років в умовах можливого впливу критичних подій, пов'язаних з природними процесами:

процесами, що спричиняють такі зміни іммобілізуючих і фізико-хімічних властивостей матеріалів РАВ у сховищі, які підвищують фільтраційно-міграційні характеристики нуклідів;

процесами зміни та деградації іммобілізуючих (бар'єрних) властивостей контейнерів з РАВ та інженерних конструкцій сховища;

Таблиця 1. Характеристики цементного компаунда [8]

Показник	Значення показника	Метод випробування
Швидкість вилуговування Cs-137, г/(см ² ·добу)	10 ⁻³	ГОСТ 29114
Механічна міцність (границя міцності на стиснення), МПа	4,9	ГОСТ 310.4
Морозостійкість (кількість циклів замерзання/відмерзання)	30	ГОСТ 10060.1
Радіаційна стійкість при опроміненні, Гр	1·10 ⁶	Вимірювання механічної міцності
Стійкість до перебування у воді, діб	90	

природними процесами, що супроводжуються затопленням сховища РАВ [10].

Гарантувати екологічну безпеку поверхневого захоронення із застосуванням насиченої солями матриці з портландцементу на період 500 років, з огляду на можливий вплив зазначених критичних подій, мабуть, важко. Адже відомо, що розчинні сполуки бору, як і гідроксиди натрію та калію, а також оксалати, комплексопи і поверхнево-активні речовини, що містяться в кубових залишках, негативно впливають на процеси твердіння цементних матриць і суттєво знижують міцність і стійкість бетонів, що перебувають під впливом факторів довкілля (агресивні підземні води, коливання температур, мікробіологічна активність тощо).

Так, поверхнево-активні речовини, що входять до складу кубового залишку, хоча і не взаємодіють хімічно з цементним каменем, однак впливають на характеристики його міцності завдяки проникненню молекул в мікротріщини і дефекти твердого тіла (так званий ефект Ребіндера) [11].

Важливим фактором довгострокової безпеки цементування радіоактивних солевих концентратів є наявність у цементному компаунді пористості, яка спричиняє протікання дифузійного механізму виходу радіонуклідів з матриці. Відомо про можливість вимивання гідроксидних сполук кальцію в разі довгострокового контакту цементного компаунда з підземними водами.

Практичний досвід експлуатації поверхневих сховищ РАВ на спецкомбінатах «Радон», де через 30—40 років після розміщення РАВ зафіксовано вихід радіонуклідів у довкілля із залізобетонних сховищ, споруджених із застосуванням портландцементу, свідчить про необхідність зважених і обережних оцінок щодо довгострокової надійності традиційних технологій цементування РРВ.

Водночас численні роботи В. Д. Глуховського і П. В. Кривенка (м. Київ) доводять, що існує більш ефективний різновид цементів для іммобілізації РАВ — шлаколузні цементи. Наприклад, швидкість вилуговування Cs-137 і Sr-90 із компаундів на основі шлаколузних цементів значно менша, ніж у компаундів на основі портландцементу [12, 13].

Таблиця 2. Швидкість вилуговування Cs-137 з компаундів

Продукт отвердження РАВ	Питома активність РАВ, Бк/кг	Швидкість вилуговування, г/(см ² ·добу)
Кераміка	≥10 ¹⁰	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁸
Скло	≥10 ¹⁰	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁷
Бітум	10 ⁵ —10 ¹⁰	10 ⁻⁴ —10 ⁻⁶
Терморезактивні смоли	10 ⁵ —10 ¹⁰	10 ⁻³ —10 ⁻⁵
Портландцемент (без додаткових компонентів)	10 ⁵ —10 ¹⁰	10 ⁻¹ —10 ⁻³
Портландцемент (з додатковими компонентами)	10 ⁵ —10 ¹⁰	10 ⁻³ —10 ⁻⁵
Шлаколузний цемент	10 ⁵ —10 ¹⁰	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁶

Дані зведеної порівняльної табл. 2 стійкості компаундів до вилуговування свідчать про перспективність застосування шлаколузних цементів для ізоляції РАВ [14].

У разі використання шлаколузних цементів отриманий цементний камінь має значно меншу пористість, що збільшує його експлуатаційні та захисні властивості порівняно із звичайним портландцементом.

Кращі експлуатаційні властивості шлаколузних бетонів, порівняно з традиційними, обумовлені особливостями продуктів отвердження, у складі яких відсутні характерні для традиційного цементного каменю вільний гідроксид кальцію і високоосновні гідросилікати, що негативно впливають на його властивості.

Високі показники фізико-хімічних властивостей штучного каменю на основі шлаколузних цементів дають змогу застосовувати його навіть у тих умовах, в яких не витримує звичайний портландцемент. Виявлено, що шлаколузні цементні камені на відміну від портландцементу та його різновидів мають здатність не тільки зберігати, а навіть підвищувати показники своїх властивостей з часом [15]. Передумовою для такого висновку став виконаний аналіз процесів мінерало- і породотворення, що відбуваються в земній корі та на її поверхні під час взаємодії природних алюмосилікатів із сполуками лужноземельних і лужних металів. Утворенням при цьому низькоосновних гідросилікатів кальцію, кремнієвої кислоти, лужних і лужноземельних гідроалюмосилікатів, аналогів природних породотворюючих мінералів (цеолітів, слюди, кальциту інших тощо) пояснюється вражаюча довговічність споруд стародавнього світу, зведених до нашої ери [16].

Науковцями Київського інженерно-будівельного інституту (нині Київський національний університет будівництва і архітектури) ще 20 років тому встановлено можливість і перспективність екологічно безпечної локалізації РАВ із застосуванням шлаколузних цементів, зокрема РРВ з великим вмістом натрію і боратів, золи від спалювання РАВ тощо [17]. Водночас підкреслимо, що сировиною для шлаколузних цементів є широкий перелік шлаків металургійного виробництва (шлаки на цей час розглядаються як відходи).

На жаль, ще й досі досягнення українських науковців не знайшли свого практичного застосування в системах переробки РРВ АЕС України для створення кінцевого продукту, прийнятного для захоронення в поверхневих сховищах. Замість впровадження ефективних технологій оператор АЕС, відкладаючи вирішення проблеми на невизначений час, напружує для зберігання у своїх сховищах сольовий плав, сумарна кількість якого вже перевищила 33000 контейнерів. Зберігання великих об'ємів накопичених РРВ та їх щорічне збільшення

внаслідок експлуатації енергоблоків призводить до значних витрат ДП НАЕК «Енергоатом» на будівництво нового сховища на Запорізькій АЕС, на продовження експлуатації контейнерів з сольовим плавом, що вичерпали свій ресурс, і до сплати надмірного щорічного екологічного податку за зберігання РАВ на майданчику АЕС. Постійне переупаровування кубового залишку для забезпечення вільних об'ємів сховищ РРВ на АЕС призводить до збільшення концентрації солей і, природно, до формування твердих відкладень у баках для зберігання кубового залишку, що звичайно зменшує ефективний об'єм сховищ. Підвищення рН кубового залишку додаванням NaOH підвищує розчинність солей, але потребує значних фінансових витрат і є тимчасовим заходом, який у кінцевому рахунку збільшує кількість радіоактивно забруднених солей.

Про відсутність стратегічних рішень щодо переробки РРВ і передавання кондиціонованих РАВ на захоронення свідчить те, що в пропозиціях оператора АЕС (ДП НАЕК «Енергоатом») щодо внесення змін до Закону України «Про Загальнодержавну цільову екологічну програму поводження з РАВ» відсутні будь-які заходи щодо розробки технологій і впровадження устаткування для поводження з РРВ, що є важливим чинником екологічної безпеки АЕС.

Водночас у Російській Федерації досліджено фізико-хімічні властивості та структура компаундів, які підтвердили, що використання спеціальної шлаколузної рецептури на основі шлакопортландцементу забезпечує отримання цементного компаунда з вищими технологічними характеристиками порівняно з портландцементним каменем. Досягнуто наповнення 25—26 % (за масою) по солях, 24—27 % — по відпрацьованих іонообмінних смолах, 31—35 % — по сухих шламах при швидкості вилуговування менш як 10^{-4} г/(см²·добу) через одну-дві доби випробувань [18]. На основі цих досліджень створюється система кондиціонування РРВ на АЕС «Бушер» (Іран).

Висновки

Актуальні для АЕС України проблеми кондиціонування РРВ до стану, прийнятного для захоронення, можуть бути вирішені впровадженням технології цементування із застосуванням шлаколузних в'язучих. Підвищена якість шлаколузних цементних компаундів забезпечить довготривалу екологічну безпеку захоронення кондиціонованих РРВ (кубовий залишок, шлами, відпрацьовані іонообмінні смоли тощо) завдяки підвищенню з часом міцності та стійкості компаундів.

Перш за все потрібно визначити оптимальну рецептуру в'язучих матеріалів з урахуванням особливостей хімічного складу кубових залишків

АЕС України та економічних витрат на її застосування. Найважчий для всіх технологій цементування недолік, пов'язаний із збільшенням об'ємів кондиціонованого продукту порівняно з вихідним об'ємом РРВ, залишається, але його масштаб помітно менше, що сприятиме зменшенню витрат оператора АЕС на контейнеризацію та транспортування кондиціонованих РАВ.

Водночас необхідно розробити відповідний нормативний документ (Технічні вимоги), який регламентує фізико-хімічні характеристики продуктів кондиціонування, отриманих за технологією цементування. Технічні вимоги стануть основою критеріїв приймання кондиційованих РРВ на захоронення, які можуть бути практично застосовані для розміщення РАВ у сховищах комплексу «Вектор».

Список використаної літератури

1. Енергетична стратегія України на період до 2013 року: Розпорядження КМ України від 15.03.2006р. №145. [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/145-2006-p>
2. Поводження з радіоактивними відходами при експлуатації АЕС ДП НАЕК «Енергоатом» (станом на 31.12.2012) / М. І. Власенко [та ін.]. [Електронний ресурс]. — Режим доступу : http://www.energoatom.kiev.ua/atachs/Report_RW_2012_ua.pdf
3. Основні санітарні правила забезпечення радіаційної безпеки України: Наказ М-ва охорони здоров'я України від 02.02.2005 № 54. [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z0552-05>
4. Никифоров А. С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А. С. Никифоров, В. В. Куличенко, М. И. Жихарев. — М. : Энергоатомиздат, 1985. — 184 с.
5. Мялкин И. В. Калориметрическое исследование цементных компаундов, применяемых для захоронения радиоактивных отходов / И. В. Мялкин // Современные проблемы теор. и эксперимент. химии. Межвуз. сб. научных трудов. — Саратов, 2011. — С. 72—79.
6. Цементирование радиоактивных солевых концентратов / А. С. Поляков, О. Л. Масанов, К. П. Захарова и др. // Атомная энергия. — 1994. — Т. 77, вып. 6. — С. 468—470.
7. Хромовских Е. В. Жидкие радиоактивные отходы — в цемент / Е. В. Хромовских, Б. С. Зиннуров // Ярмарка инновационных проектов в области обращения с РАО, вывода из эксплуатации и экологической реабилитации. АТОМЭКО: Материалы конференции. — М., 2007. — С. 129—132.
8. ГОСТ Р 51883-2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования : Госстандарт России. — М. : Изд-во стандартов, 2002. — 7 с.
9. Гігієнічні нормативи «Рівні звільнення радіоактивних матеріалів від регулюючого контролю»: Затвердж. постановою головного санітарного лікаря України від 30.06.2010 № 22.
10. Державні гігієнічні нормативи ДГН 6.6.1.-6.5.061-2000. Норми радіаційної безпеки України, доповнення: Радіаційний захист від джерел потенційного опромінення (НРБУ-97/Д-2000). [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://zakon.nau.ua/doc/?uid=1039.8664.0>
11. Коррозия бетона и железобетона. Методы их защиты / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Э. А. Гусев. — М. : Стройиздат, 1980. — 536 с.
12. Щелочные и щелочно-земельные гидравлические вяжущие и бетоны / Под ред. Глуховского В. Д. — К. : Вища шк., 1979. — 232 с.
13. Shi C. Alkali-activated cements and concretes / C. Shi, P. Krivenko, D. Roy. — Taylor & Francis 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, 2006. — 376 p.
14. Рахимов Р. З. Шлакощелочные вяжущие, растворы и бетоны для защиты от экологической и радиационной опасности / Р. З. Рахимов, Н. Р. Рахимова, М. И. Ожован // Вопросы радиационной безопасности. — Озерск, 2012. — № 3. — С. 11—17.
15. Петрова Т. М. Бетоны для транспортного строительства на основе бесцементных вяжущих: дис. ... доктора техн. наук / Т. М. Петрова. — С.-Пб., 1997. — 537 с.
16. Mulone F. G. Potencial for of Alkali-activated silicoaluminat binders in Military Applications / F. G. Mulone, C. A. Randall, T. Kirkpatrick // Dept of the US Army, Waterways Experiment Station, Corps of Engineers, Vicksburg Mississippi, USA, Report WJM — PJGL-8515, Nov.1985; See also note in Ceramic Bulletin, Amer Ceramic Soc., 1986. — № 65. — P. 1263-1264.
17. Екологічно безпечна локалізація відходів радіоактивних щелочних металів в щелочних вяжущих / П. В. Кривенко, Ж. В. Скурчинська, Л. В. Лавриненко і др. // Цемент. — 1993. — № 3. — С. 31—33.
18. Развитие технологии цементирования для кондиционирования РАО / С. Н. Скоморохова, Н. Г. Богданович, Э. Е. Коновалов, Ю. П. Корчагин, Е. К. Арефьев, Я. К. Кочнов, А. Н. Лохов // Безопасность окружающей среды. — 2010. — № 3. — С. 75—80.

Отримано 11.12.2013