

МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЖРО СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

О. Э. Муратов

Общественный совет Госкорпорации «Росатом», Москва

Статья поступила в редакцию 25 октября 2021 г.

Подготовлена по материалам доклада на Третьей международной научно-практической конференции «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров», ФГУП «РАДОН», 22–23 сентября 2021 г.

В статье рассматривается применение магнезиального матричного материала для отверждения жидких радиоактивных отходов (ЖРО) сложного химического состава, который позволяет включать в отвержденный компаунд высокое содержание радиоактивных солей, что обеспечивается использованием некоторых из них для затворения магнезиального вяжущего. Также показано включение в отвержденный компаунд органических соединений.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, жидкие радиоактивные отходы, магнезиальные матрицы, жидкость затворения, кубовые остатки, степень наполнения.

В настоящее время широко распространенным промышленным методом отверждения низко- и среднеактивных ЖРО является цементование, при котором основным вяжущим является портландцемент, состоящий из трех- и двухкальциевого силикатов, алюмоферритов кальция и трехкальциевого алюмината.

Технология цементования достаточно проста, хорошо отработана, а портландцемент массово выпускается промышленностью. Однако цементование имеет ряд существенных недостатков, главными из которых являются сравнительно невысокая степень включения солей и органики и наличие несвязанной воды в отвержденном компаунде. Ввиду невысокой степени его наполнения радиоактивными солями и органикой значительно увеличиваются объемы вторичных отвержденных отходов, подлежащих захоронению, по сравнению с исходным объемом ЖРО.

С целью повышения эффективности иммобилизации ЖРО сложного химического состава в качестве матричного материала вместо портландцемента предлагается использовать магнезиальные материалы, в которых вяжущим является MgO, а жидкостью затворения — водные растворы солей магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и др.), причем наиболее высокой прочностью обладают компаунды, затворенные 30%-м раствором хлористого магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бишофита). Также в качестве жидкости затворения для магнезиальных вяжущих можно применять и водные растворы гидрохлоридов алюминия и циркония [1].

При использовании различных жидкостей затворения свойства получаемых композитов значительно меняются. При этом образуются оксохлориды, оксосульфаты, оксофосфаты и другие оксосоли магния, являющиеся устойчивыми соединениями с большим количеством химически

связанной воды и обладающие различными физико-химическими свойствами. Например, при использовании раствора $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ получается компаунд с низкой гигроскопичностью, а при H_3PO_4 — значительно повышаются термостойкость и водостойкость компаунда.

В качестве наполнителей для приготовления твердых компаундов могут применяться разные минеральные и/или органические вещества. При использовании различных затворителей и наполнителей получаются самые разнообразные материалы, которые благодаря своему композитному строению обладают многими положительными характеристиками.

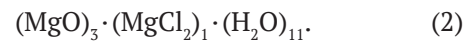
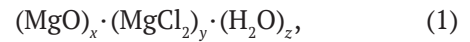
Основными свойствами магнезиальных компаундов являются:

- высокая механическая прочность в течение длительного времени;
- высокая адгезия к минеральным и органическим веществам, обеспечивающая совместимость с составляющими ЖРО и высокую степень наполнения компаунда отходами;
- высокая термо- и морозостойкость;
- малый коэффициент теплового расширения;
- устойчивость к радиационным повреждениям;
- стойкость к воздействию бактерий и микроорганизмов;
- высокая химическая стойкость к воздействию солей, щелочей, масел, органических растворителей;
- высокая влагостойкость и водонепроницаемость;
- высокое содержание химически связанной воды ~ 40%.

Благодаря этим свойствам применение магнезиального матричного материала для отверждения жидких радиоактивных и/или химических отходов позволяет включать в магнезиальные компаунды различные по химическому составу вещества при обеспечении нормативных требований (ГОСТ Р 51883-2002, НП-019-15) к отвержденным отходам [2].

В качестве магнезиального вяжущего, выпускаемого промышленностью, используются порошки магнезитовые каустические ПМК-75, ПМК-82, ПМК-87, ПМК-90 (ГОСТ 1216-87), отличающиеся содержанием оксида магния. Бишофит — это природный минерал, месторождения которого различаются по составу. В химической промышленности, нефтехимии и других отраслях используется технический бишофит, очищенный от примесей, ГОСТ Р 55067-2012.

При твердении смеси через несколько часов происходит образование очень плотного полимерного неорганического вещества — гидратированного оксихлорида магния (1), а наибольшей прочностью обладает материал (2):



Необходимо отметить, что стойкость образовавшегося компаунда зависит от соотношения $MgO/MgCl_2$ и оптимальным является 4/1 (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость устойчивости компаундов от соотношения $MgO/MgCl_2$

№	MgO	MgCl ₂	MgO/MgCl ₂	Устойчивость образцов
1	8,0	4,0	2/1	Развалился через 1 сутки
2	8,6	3,4	2,5/1	Развалился через 3 суток
3	9,0	3,0	3/1	Много трещин
4	9,4	2,7	3,5/1	Отдельные трещины
5	9,6	2,4	4/1	Стойкий, без трещин

Для изготовления магнезиального компаунда с целью определения его характеристик использовались материалы:

- вяжущее — порошок магнезитовый каустический ПМК-82;
- жидкость затворения — 30%-й раствор бишофита;
- минеральный наполнитель — зола, металлургический шлак и др.;
- каталитические добавки-регуляторы.

Вид образцов магнезиального компаунда приведен на рис. 1, а основные характеристики — в табл. 2.



Рис. 1. Образцы магнезиального компаунда

Таблица 2. Основные параметры магнезиального компаунда

№	Параметр	Величина
1	Механическая прочность при сжатии, МПа (соответствует классу бетона В60)	65 МПа
2	Радиационная устойчивость (снижение механической прочности при поглощенной дозе радиационного воздействия 10 ⁶ Гр)	5,7 %
3	Водонепроницаемость (соответствует марке бетона W16)	Менее 1,6 МПа
4	Морозостойкость (снижение механической прочности после выдержки при температуре -50 °С)	4 %

Эффективность применения магниезиально-матричного материала для иммобилизации ЖРО основана на технологическом приеме [3], описанном ниже. В отличие от цементирования, когда в цементное тесто вводятся ЖРО, для приготовления затворителя используют не раствор хлористого магния, а твердый кристаллогидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Это позволяет для приготовления жидкости затворения использовать воду, находящуюся в ЖРО, а также кристаллизационную воду кристаллогидрата, поэтому в отвержденном магниезиальном компаунде обеспечивается повышенное содержание радиоактивных солей и органических веществ, имеющихся в отходах.

В составе различных ЖРО содержатся хлориды, сульфаты, фосфаты и другие соединения, влияющие на свойства компаундов. В качестве примера в табл. 3 приведены химические составы кубовых остатков реакторов РБМК-1000 и спецпрачечной Ленинградского отделения Северо-Западного филиала ФГУП «ФЭО». При использовании магниезиального матричного материала для иммобилизации ЖРО сложного химического состава компоненты отходов являются дополнительной жидкостью затворения и включаются в полимерную структуру компаунда, что также повышает степень его наполнения и сокращает объем вторично образуемых твердых радиоактивных отходов (ТРО), направляемых на захоронение.

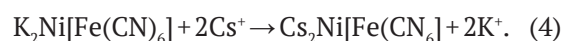
Таблица 3. Химический состав некоторых ЖРО

Компонент	Содержащее вещество	Концентрация вещества, г/л	
		КО РБМК-1000	КО спецпрачечной
NH_3	NH_4NO_3	0,38	0,23
Fe^{3+}	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,39	-
Cl^-	$NaCl$	79,13	10,06
NO_3^-	$NaNO_3$	212,47	2,06
SO_4^{2-}	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	60,37	23,48
PO_4^{3-}	Na_3PO_4	5,40	1,88
SiO_3^{2-}	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	40,11	1,61
$C_2O_4^{2-}$	$Na_2C_2O_4$	1,37	1203
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	-	116,60
ПАВ		1,00	1,2
$Na(OH)$	$NaOH$	0,4	0,004

Также благодаря бактерицидному действию хлормagneзиальных композиций органические наполнители не гниют и не разлагаются с выделением газов, и поэтому отвержденные ЖРО удовлетворяют нормативным требованиям (НП-019-15).

Состав магниезиальных композиций и регулирование их физико-химических и механических характеристик обеспечивается с помощью различных добавок. Магнезиальное вяжущее является быстротвердеющим, начало схватывания происходит через ~20 минут после приготовления магниезиального теста, а конец — не позднее двух часов. Для обеспечения достаточной живучести магниезиальной смеси при ее приготовлении необходимо вводить замедлители схватывания (винная, лимонная кислоты и др.) в дозировке 0,01—0,2 % от массы вяжущего.

Магнезиальные композиции не являются сорбентами на цезий, поэтому для иммобилизации ^{137}Cs необходимо при их приготовлении вводить растворы ферроцианида калия ($K_4[Fe(CN)_6]$) и нитрата никеля ($Ni(NO_3)_2$), образующих при смешении по реакции (3) труднорастворимое соединение — ферроцианид никеля-калия ($K_2Ni[Fe(CN)_6]$), который является эффективным селективным сорбентом на цезий (реакция 4):



Комплексная соль $Cs_2Ni[Fe(CN)_6]$ нерастворима в водных средах при $pH < 10$, поэтому на всех стадиях приготовления компаунда необходимо вести контроль pH, и в случае превышения 10 в состав смеси требуется вводить соляную кислоту до достижения $pH \sim 9-9,7$. При твердении такой смеси происходит образование полимерной структуры, включающей продукты гидратации оксида магния, и через несколько часов в результате отвердевания образуется кристаллическая структура, в составе которой отсутствуют растворимые в воде соединения, что определяет ее водостойкость.

Чтобы подтвердить эффективность магниезиального материала для иммобилизации ЖРО, проведены эксперименты по отверждению кубового остатка от установки дистилляции ЖРО спецпрачечной с содержанием соли 600 г/л и органических веществ с 30%-й активностью $5,3 \cdot 10^7$ Бк/л, которая поровну обусловлена ^{137}Cs и ^{90}Sr и незначительным присутствием ^{60}Co (1—2 %). Для матричного материала применялись:

- вяжущее — порошок магнезитовый каустический ПМК-87 по ГОСТ 1216-87, 40 масс. %;
- затворитель — хлористый магний технический по ГОСТ Р 55067-2012, 10 масс. %;
- каталитическая добавка — порошок шунгита, 0,2 масс. % от общей массы реагентов;
- сорбент на цезий — 0,5 мл 14%-го раствора ферроцианида калия и 0,75 мл 13%-го раствора азотнокислого никеля, образующие при

смешении труднорастворимое соединение ферроцианид никеля-калия (ФЦНК);

- для увеличения степени наполнения компаундов в состав вводили хлорид кальция для связывания фосфатов, оксалатов и силикатов с образованием труднорастворимых соединений.

Время сушки образцов после изготовления в помещении при 18–20 °С составляло 10 сут, а выдержки их в воде — 20 сут. Свойства компаунда:

- степень наполнения сухими радиоактивными солями — 37%;
- механическая прочность — 5,5 МПа;
- удержание ¹³⁷Cs — 95–97%;
- увеличение объема — в 1,4 раза.

Ввиду того, что магнезиальное вяжущее является быстротвердеющим, оно может применяться для иммобилизации отработанных ионообменных смол, плотность которых значительно меньше плотности магнезиального теста. Из-за малого времени схватывания смолы не успевают всплывать до окончания процесса твердения матрицы и равномерно распределяются в объеме отвержденного компаунда (рис. 2).



Рис. 2. Образец магнезиального компаунда с включением ионообменной смолы

Зола от сжигания ТРО является инертным наполнителем магнезиального материала, который влияет только на прочностные характеристики компаунда, поэтому ее количество ограничивается только нормативными требованиями по механической прочности. Результаты

экспериментов по включению различных типов РАО в магнезиальный компаунд приведены в табл. 4.

Таблица 4. Механическая прочность магнезиального компаунда для различных типов РАО

Тип РАО и их содержание в компаунде	Механическая прочность образцов (МПа) при их твердении в сухой среде (числитель) и при 100%-й влажности в эксикаторе (знаменатель)		
	Время выдержки (сут.)		
	10	20	30
КО с содержанием 400 г/л, 13 масс.%	7/6	9/7	10/8
ИОС, 14 масс.%	4/4	5/4,5	5,5/5
КО+ИОС+зола	7/6	8/6,5	9/7,5
Зола	9/8	12/10	18/12

Таким образом, в отличие от портландцементов, магнезиальные матричные материалы позволяют включать в компаунд органику, а также значительно превосходят их по степени наполнения отходами и сопоставимы по данному параметру с битумными, но, в отличие от них, они негорючие и их объем в 2,5–3 раза меньше. Кроме того, описанная технология не требует высоких энергозатрат, процесс отверждения может осуществляться при любых положительных температурах.

Литература

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. — Л.: Изд. Химия, 1974. 792 с.
2. Муратов О. Э., Тихонов М. Н., Царева С. М. Методы переработки жидких радиоактивных отходов // Экология промышленного производства. 2012. № 3. С. 30–43.
3. Патент РФ № 2483375. Композиционный материал для иммобилизации жидких радиоактивных отходов и способ его применения / Степанов И. К., Муратов О. Э., Игнатов А. А. и др.; патентообладатель: Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; заявл. 12.08.2011; опублик. 27.05.2013.

Информация об авторе

Муратов Олег Энверович, кандидат технических наук, член Общественного совета Госкорпорации «Росатом» (119017, Москва, ул. Большая Ордынка, д. 24), e-mail: oleg.muratov@twell.ru.

Библиографическое описание статьи

Муратов О. Э. Магнезиальные матрицы для иммобилизации ЖРО сложного химического состава // Радиоактивные отходы. 2021. № 4 (17). С. 28–32. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-4-28-32.

MAGNESIUM IMMOBILIZATION MATRICES FOR LRW OF A COMPLEX CHEMICAL COMPOSITION

Muratov O. E.

Public Council of the State Corporation Rosatom, Moscow, Russia

Article received on October 25, 2021

Prepared on materials of the Report for the Third International Scientific and Practical Conference on the Environmental Protection and the Management of Radioactive Waste from Scientific and Industrial Centers, FSUE RADON, September 22–23, 2021.

The article considers magnesium matrix material that can be applied to immobilize liquid radioactive waste of a complex chemical composition. This material allows to contain high concentrations of radioactive salts in the solidified compound, which is provided by the use of certain salts contained in the liquid radioactive waste during magnesium binder mixing. The paper also considers the incorporation of organic compounds into the solidified compound.

Keywords: radioactive waste, liquid radioactive waste, magnesium matrices, mixing liquid, still residue, degree of filling.

References

1. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nykh soley* [Mineral Salt Technology]. Leningrad, Khimiya Publ., 1974. 792 p.
2. Muratov O. E., Tikhonov M. N., Tsareva S. M. *Metody pererabotki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov* [Liquid Radioactive Waste Processing Methods]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva — Ecology of Industrial Production*, 2012, no. 3, pp. 30–43.
3. Stepanov I. K., Muratov O. E., Ignatov A. A. et al. *Kompozitsionnyy material dlya immobilizatsii zhidkikh radioaktivnykh otkhodov i sposob yego primeneniya* [Composite Material for Immobilization of Liquid Radioactive Waste, and its Application Method]. Patent RF no. 2483375. Patentee: The National Mineral Resources University (University of Mines); application date: 12.08.2011; publication date: 27.05.2013.

Information about the author

Muratov Oleg Enverovich, Ph.D., member of the Public Council of the State Corporation Rosatom (24, Bolshaya Ordynka st., Moscow, 119017, Russia), e-mail: oleg.muratov@twell.ru.

Bibliographic description

Muratov O. E. Magnesium immobilization matrices for LRW of a complex chemical composition. *Radioactive Waste*, 2021, no. 4 (17), pp. 28–32. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-4-28-32. (In Russian).