

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ КУБОВОГО ОСТАТКА АЭС НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ С РЕАКТОРОМ ВВЭР-1200

А. Е. Савкин, Е. Е. Осташкина, Ю. Т. Слостенников

Научно-производственный комплекс — Сергиево-Посадский филиал ФГУП «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды», Сергиев Посад, Московская область

Статья поступила в редакцию 24 декабря 2022 г.

Разработана рецептура для получения цементного компаунда на основе имитатора и реального кубового остатка Нововоронежской АЭС с реактором типа ВВЭР при соленаполнении по массе от 25 до 33%. Выполнено опытное подтверждение соответствия показателей качества полученного компаунда требованиям НП-019-15.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, показатели качества, цементный компаунд, соленаполнение, кубовый остаток, ВВЭР-1200, радиоактивные отходы.

Введение

В настоящее время в Российской Федерации для переработки кубовых остатков АЭС широко используют следующие методы: глубокое упаривание (Нововоронежская и Балаковская АЭС); битумирование (Ленинградская и Калининская АЭС); ионоселективная очистка (Кольская АЭС) и цементирование (Ростовская АЭС).

Глубокое упаривание в свое время было передовой технологией, позволяющей сократить объем радиоактивных отходов (РАО) в 3–4 раза, но показатели качества получаемого солевого плава не соответствуют современным нормативным требованиям.

Битумирование позволяет включать в конечный компаунд до 50% солей, хотя пожароопасность самого процесса и конечного продукта постепенно вытесняет эту технологию из системы обращения с РАО на различных объектах.

Ионоселективная очистка позволяет многократно сократить объем РАО, направляемых на захоронение. Однако отсутствие нормативной базы по обращению с очищенными от радионуклидов солями не позволяет широко внедрять эту технологию.

Главным преимуществом цементирования является простота и удовлетворительные показатели качества конечного продукта. Данная технология выбрана для переработки кубовых остатков во многих российских и зарубежных проектах АЭС нового поколения (ВВЭР-1200 и др.). Российский опыт в этой области весьма ограничен. В течение нескольких последних лет эту технологию используют на Ростовской АЭС, при этом, по неофициальным данным, максимальное соленаполнение цементного компаунда составляет (25–27)% масс. Чтобы повысить

конкурентоспособность цементирования, необходимо увеличить соленаполнение цементного компаунда до (30–35) % масс.

В соответствии с типовым проектом АЭС кубовый остаток после доупаривания цементуют либо в объемном смесителе, либо непосредственно в бочке с одноразовой мешалкой. Целью настоящей работы являлась разработка рецептуры цементного компаунда (ЦК) при заданной величине соленаполнения для отверждения имитатора кубового остатка и реальных жидких радиоактивных отходов (ЖРО) реактора типа ВВЭР.

Достижение заявленной цели предполагало решение следующих основных задач:

- разработка рецептуры ЦК с соленаполнением по массе от 25 до 35 % с шагом 2 % на основе имитатора кубового остатка;
- опытное подтверждение соответствия показателей качества полученных образцов ЦК на основе имитатора и реального кубового остатка АЭС с реактором типа ВВЭР требованиям НП-019-15 [1];
- опытное подтверждение соответствия качества получаемого ЦК на основе имитатора кубового остатка требованиям НП-019-15 [1] по механической прочности с учетом технологических параметров при объеме цементного раствора до 180 дм³.

Кубовые остатки АЭС нового поколения относятся к борсодержащим ЖРО, в которых концентрация боратов может достигать 200 г/л. В таких количествах растворимые соли борной кислоты будут оказывать сильное влияние на гидратацию цемента, вызывая мгновенное (ложное) схватывание или замедляя процесс твердения компаунда. Следствием этого будет являться низкая растекаемость цементного раствора и низкая прочность получаемого ЦК даже после нескольких месяцев его твердения.

Из литературы [2]–[5] известно использование специальных цементов: высокоизвестковых, шлаков и шлакопортландцементов, а также добавок к портландцементу, ускоряющих процессы схватывания и твердения (гашеная известь и др.). Однако следует учитывать, что применение специальных вяжущих материалов и добавок к ним ведет к усложнению и удорожанию технологического процесса цементирования ЖРО в связи с использованием дополнительного дозирующего оборудования и увеличения затрат на компоненты. По этой причине в настоящей работе в качестве веществ, улучшающих показатели качества ЦК, применяли следующие широко используемые в отрасли материалы:

- порошковый бентонит в количестве 10 % от массы портландцемента;
- раствор гидроксида натрия (NaOH).

Также был исследован диапазон добавления раствора NaOH, соответствующий количеству сухой щелочи от 3 до 7 г в расчете на 100 г сухих солей кубового остатка. В качестве гидравлического вяжущего использовали портландцемент с нормативным обозначением СЕМ I 42.5 Б по ГОСТ 31108 [6].

Экспериментальная часть

Приготовление цементных образцов

На первом этапе выполняемого исследования были приготовлены образцы ЦК с соленаполнением от 25 до 35 % по массе с шагом 2 % на основе упаренного имитатора кубового остатка. В качестве имитатора кубового остатка АЭС использовали раствор, химический состав которого представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав имитатора кубового остатка АЭС

Сухой остаток, г/л	рН	Концентрация, мг/дм ³							
		Na ⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	CO ₃ ⁻²	BO ₃ ⁻³	ХПК
135	11,0	31 500	2 700	46 000	2 100	4 700	7 900	24 000	3 900

Проводили упаривание имитатора кубового остатка до концентраций, обеспечивающих соленаполнение получаемого ЦК от 25 % до 35 % по массе с шагом 2 %. После упаривания в имитатор кубового остатка добавляли расчетное количество раствора NaOH и перемешивали 20 секунд. В его навеску со щелочью при температуре (70 ± 5) °С в течение 30 секунд вводили предварительно взвешенное вяжущее и перемешивали 3–5 минут. Для определения показателей качества готовили образцы ЦК в форме куба со стороной 2 см, которые выдерживали для твердения в воздушно-влажных условиях в эксикаторе в течение 28 суток.

Аналогичным образом готовили образцы ЦК с соленаполнением 31, 33 и 35 % масс. на основе реального кубового остатка Нововоронежской АЭС (НВАЭС) с реактором типа ВВЭР. Выполняли определение показателей качества в соответствии с НП-019-15 [1] для полученных образцов ЦК.

Рецептура, обеспечивающая получение образцов ЦК, соответствующих требованиям НП-019-15 [1] по всем характеристикам при максимальном соленаполнении, была выбрана в качестве оптимальной для опытного подтверждения.

Опытное подтверждение рецептуры цементного компаунда

Для рецептуры ЦК на основе имитатора кубового остатка проводили опытное подтверждение при масштабировании процесса (увеличении объема цементного раствора до 180 дм³). Испытания проводили при наполнении ЦК солями с массовой долей 31 и 33 %.

В ходе проведения испытаний в 200-литровой бочке при электронагревании от 80 до 90 °С и перемешивании ручным миксером готовили приблизительно 110 л имитатора кубового остатка с содержанием не менее 800 г/л. Затем в бочку загружали необходимое количество добавки (раствор NaOH с концентрацией 40%) и дозировали по массе компоненты вяжущего (портландцемент и бентонит). С помощью миксера проводили перемешивание полученного цементного раствора объемом 180 дм³ в течение 5–10 минут.

Определяли следующие технологические параметры цементного раствора:

- плотность;
- растекаемость;
- сроки схватывания;
- водоотделение;
- наличие или отсутствие «ложного схватывания».

Также проводили опытное подтверждение соответствия требованиям НП-019-15 [1] по механической прочности образцов ЦК, приготовленных из цементного раствора после завершения перемешивания.

Полученные результаты

Результаты определения показателей качества образцов ЦК с соленаполнением от 25 до 35% по массе, приготовленных на основе имитатора кубового остатка с добавлением 40% раствора NaOH и бентонита, представлены в табл. 2.

В табл. 2 контрастным цветом выделена информация для образцов, значения показателей качества которых соответствуют требованиям НП-019-15 [1].

Как видно из табл. 2, образцы ЦК с соленаполнением по массе от 25 до 33% с диапазоном добавления раствора NaOH, соответствующим количеству сухой щелочи от 4 до 6 г в расчете на 100 г сухих солей кубового остатка, отвечают необходимым параметрам по прочности при сжатии, устойчивости к термическим циклам и водостойкости. При соленаполнении компаунда 35% масс. образцы не соответствуют требованиям НП-019-15 [1] по устойчивости к термическим циклам.

Результаты химического анализа реального кубового остатка НВАЭС представлены в табл. 3.

Радионуклидный состав реального кубового остатка НВАЭС представлен в табл. 4.

Таблица 2. Показатели качества цементных компаундов с различным соленаполнением

Индекс образца	Соленаполнение ЦК, по сухому остатку, масс. %	Количество добавленного NaOH, г на 100 г сухого остатка	Прочность при сжатии, МПа	Устойчивость к термическим циклам, МПа	Водостойкость, МПа
258	25	4	9,63	8,83	10,52
259	27	4	9,64	7,99	13,39
260	29	4	9,25	7,27	8,58
261	31	4	7,23	8,36	10,58
262	33	4	8,54	8,15	10,76
263	35	4	7,16	3,21	9,22
245	25	5	6,82	7,36	14,29
246	27	5	7,23	6,26	12,36
247	29	5	8,34	7,06	8,68
248	31	5	10,11	8,51	7,93
249	33	5	9,63	8,05	7,32
250	35	5	8,14	4,39	5,66
229	25	6	7,25	8,48	14,15
230	27	6	5,88	6,60	10,02
231	29	6	8,60	7,29	8,57
232	31	6	8,43	7,16	6,42
233	33	6	6,79	5,95	6,72
234	35	6	5,82	4,46	6,90
185	25	7	7,78	9,10	13,59
186	27	7	7,08	7,18	11,69
175	29	7	3,12	3,32	н. о.
176	31	7	1,57	1,41	н. о.
177	33	7	3,19	4,08	н. о.
178	35	7	2,88	2,81	н. о.

н. о. – не определялась

Таблица 3. Химический состав кубового остатка НВАЭС

Сухой остаток, г/л	pH	Концентрация, мг/дм ³							
		Na ⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	CO ₃ ⁻²	BO ₃ ⁻³	ХПК
306	10,2	86000	9200	128000	3490	9000	7900	52000	6000

Таблица 4. Радионуклидный состав кубового остатка НВАЭС

Удельная активность, Бк/л		
¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	⁶⁰ Co
9,8·10 ⁶	3,4·10 ⁴	1,8·10 ⁴

Результаты экспериментов по цементованию реального кубового остатка НВАЭС с соленополнением ЦК 31, 33 и 35 % масс. с использованием в качестве добавок 40 % раствора NaOH и бентонита представлены в табл. 5.

Таблица 5. Показатели качества цементных компаундов, приготовленных на основе кубового остатка НВАЭС

Индекс образца	Соленополнение ЦК, масс. %	Количество добавленного NaOH, г на 100 г сухого остатка	Прочность при сжатии, МПа	Устойчивость к термическим циклам, МПа	Водостойкость, МПа
281	31	6	8,23	8,36	9,31
282	33	6	8,54	8,15	8,76
283	35	6	6,23	4,02	6,75

Как видно из данных табл. 5, устойчивость к термическим циклам ЦК, приготовленного на основе реального кубового остатка НВАЭС, при соленополнении 35 % не отвечает требованиям НП-019-15 [1]. Скорость выщелачивания радионуклидов для указанного ЦК при соленополнении 31, 33 и 35 % масс. соответствует требованиям данного нормативного документа.

Для осуществления опытного подтверждения при масштабировании процесса (увеличении объема цементного раствора до 180 дм³) были выбраны рецептуры с наполнением ЦК по солям 31 и 33 %. В ходе исследования были получены результаты, указанные ниже.

Технологические параметры получаемого цементного раствора:

- плотность — 1950 кг/м³;
- растекаемость — от 160 до 170 мм;
- водоотделение — отсутствует;
- сроки схватывания, начало/конец — от 4 до 24 часов.

Прочность при сжатии полученных образцов ЦК на 28-е сутки твердения при соленополнении 31 % составила 8,73 МПа, а при соленополнении 33 % — 6,10 МПа.

Выводы

1. Выполнена разработка рецептуры цементного компаунда при соленополнении до 33 % масс. на основе имитатора и реального кубового остатка АЭС с реактором типа ВВЭР

и подтверждено соответствие полученного ЦК нормативным требованиям.

2. Установлено, что образцы ЦК на основе имитатора кубового остатка при соленополнении от 25 до 33 % по показателям качества отвечают характеристикам, указанным в НП-019-15 [1], а образцы ЦК с соленополнением 35 % не соответствуют требованиям по устойчивости к термическим циклам.

3. Образцы ЦК на основе реального кубового остатка НВАЭС с соленополнением 31 и 33 % соответствуют требованиям НП-019-15 [1] по всем показателям качества, включая скорость выщелачивания радионуклидов.

4. Для оптимальной рецептуры ЦК на основе упаренного имитатора кубового остатка в условиях масштабирования процесса (увеличения объема цементного раствора до 180 дм³) выполнено подтверждение соответствия качества получаемого компаунда нормативным требованиям по механической прочности с учетом технологических параметров. Установлено, что при соленополнении ЦК 31 и 33 % технологические параметры цементного раствора отвечают необходимым условиям, а прочность при сжатии соответствует требованиям НП-019-15 [1]. При этом экзотермический эффект при смешении компонентов компаунда не наблюдается.

Литература

1. НП-019-15. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование ЖРО. Требования безопасности.
2. Никифоров А. С., Куличенко В. В., Жихарев М. И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. — М. : Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
3. Zhou H., Colombo P. Solidification of Low-Level Radioactive Waste in Masonry Cement. Rep. BNL-52074, Brookhaven Natl Lab., Upton, NY, 1987.
4. International Atomic Energy Agency. Advances in technologies for the treatment of low and intermediate level radioactive liquid wastes. Technical Reports Series No. 370. 1994. 103 p.
5. Варлаков А. П. Научное обоснование унифицированной технологии цементирования радиоактивных отходов : автореф. дисс. докт. техн. наук. — Москва, ГУП МосНПО «Радон», 2011. 52 с.
6. ГОСТ 31108-2016. Межгосударственный стандарт. Цементы общестроительные. Технические условия.

Информация об авторах

Савкин Александр Евгеньевич, кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог, Научно-производственный комплекс — Сергиево-Посадский филиал ФГУП «Объединенный

эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (141335, Московская обл., Сергиево-Посадский городской округ, с. Шеметово, д. 5, тер. «Радон»), e-mail: AESavkin@radon.ru.

Осташкина Елизавета Евгеньевна, ведущий инженер-технолог, Научно-производственный комплекс — Сергиево-Посадский филиал ФГУП «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (141335, Московская обл., Сергиево-Посадский городской округ, с. Шеметово, д. 5, тер. «Радон»), e-mail: EEOstashkina@radon.ru.

Сластенников Юрий Тувиевич, ведущий инженер, Научно-производственный комплекс — Сергиево-Посадский филиал ФГУП «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (141335, Московская обл., Сергиево-Посадский городской округ, с. Шеметово, д. 5, тер. «Радон»), e-mail: YTSlastennikov@radon.ru.

Библиографическое описание статьи

Савкин А. Е., Осташкина Е. Е., Сластенников Ю. Т. Разработка рецептуры цементного компаунда для отверждения кубового остатка АЭС нового поколения с реактором ВВЭР-1200 // Радиоактивные отходы. 2023. № 1 (22). С. 17–22. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-1-17-22.

DEVELOPMENT OF A CEMENT COMPOUND FORMULATION FOR THE SOLIDIFICATION OF EVAPORATION RESIDUES FROM A NEW GENERATION NUCLEAR POWER PLANT WITH A VVER-1200 REACTOR UNIT

Savkin A. E., Ostashkina E. E., Slastennikov Yu. T.

Research and Production Complex — Sergiev Posad Branch of Joint Ecological-Technological and Research Center for Disposal of Radioactive Waste and Environmental Protection FSUE,
Sergiev Posad, Moscow region, Russia

Article received on December 24, 2022

The paper presents a formulation developed to produce cement compound based on a mockup evaporation residue and a genuine evaporation residue from the Novovoronezh NPP with a VVER-type reactor unit given a salt content of 25 to 33 wt.%. The study experimentally confirms that the quality indicators of the resulting compound comply with NP-019-15 requirements.

Keywords: liquid radioactive waste, quality indicators, cement compound, salt content, evaporation residue, VVER-1200, radioactive waste.

References

1. NP-019-15. *Sbor, pererabotka, khraneniye i konditsionirovaniye ZHRO. Trebovaniya bezopasnosti* [Collection, processing, storage and conditioning of LRW. Safety requirements].
2. Nikiforov A. S., Kulichenko V. V., Zhikharev M. I. *Obvezvrezhivaniye zhidkikh radioaktivnykh otkhodov*

[Liquid Radioactive Waste Treatment]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1985. 184 p.

3. Zhou H., Colombo P. Solidification of Low-Level Radioactive Waste in Masonry Cement. Rep. BNL-52074, Brookhaven Natl Lab., Upton, NY, 1987.

4. International Atomic Energy Agency. Advances in technologies for the treatment of low and intermediate level radioactive liquid wastes. Technical Reports Series No. 370. 1994. 103 p.

5. Varlakov A. P. *Nauchnoye obosnovaniye unifikirovannoy tekhnologii tsementirovaniya radioaktivnykh otkhodov* [Scientific rationale behind the unified radioactive waste cementation method]. Doct. techn. sci. diss. Abstr. Moscow, FSUE Radon Publ., 2011. 51 p.

6. GOST 31108-2016. *Mezhhgosudarstvennyy standart. Tsementy obshchestvoitel'nyye. Tekhnicheskiye usloviya* [Interstate standard. Cements for general construction. Specifications].

Information about the authors

Savkin Alexander Evgenevich, Ph. D., leading process engineer, Research and Production Complex — Sergiev Posad Branch of Joint Ecological-Technological and Research Center for Disposal of Radioactive Waste and Environmental Protection FSUE (5, Shemetovo village, ter. “RADON”, Sergiev Posad city district, Moscow region, 141335, Russia), e-mail: AESavkin@radon.ru.

Ostashkina Elizaveta Evgenyevna, leading process engineer, Research and Production Complex — Sergiev Posad Branch of Joint Ecological-Technological and Research Center for Disposal of Radioactive Waste and Environmental Protection FSUE (5, Shemetovo village, ter. “RADON”, Sergiev Posad city district, Moscow region, 141335, Russia), e-mail: EEOstashkina@radon.ru.

Slastennikov Yuri Tovievich, lead engineer, Research and Production Complex — Sergiev Posad Branch of Joint Ecological-Technological and Research Center for Disposal of Radioactive Waste and Environmental Protection FSUE (5, Shemetovo village, ter. “RADON”, Sergiev Posad city district, Moscow region, 141335, Russia), e-mail: YTSlastennikov@radon.ru.

Bibliographic description

Savkin A. E., Ostashkina E. E., Slastennikov Yu. T. Development of a Cement Compound Formulation for the Solidification of Evaporation Residues from a New Generation Nuclear Power Plant with a VVER-1200 Reactor Unit. *Radioactive Waste*, 2023, no. 1 (22), pp. 17–22. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-1-17-22. (In Russian).