

УДК 628.4.038

## **Influence of Kavitationsionno Activated Water on Characteristics Cement Compound**

**Tatyana A. Kulagina<sup>a\*</sup> and Vladislav A. Popkov<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>*Siberian Federal University*

*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

<sup>b</sup>*Radiochemical plant Mining and Chemical Combine*

*53 Lenin Str., Zheleznogorsk, 662970, Russia*

Received 18.12.2014, received in revised form 08.02.2015, accepted 21.03.2015

*In the article presents the results of investigations of the processes solidify liquid of radioactive waste low and intermediate level to inorganic astringent (cementation process). Formed by cementing the product has a number of advantages: high mechanical strength, is not combustible, radiation and chemically stable, low external radiation cementations materials due to the high density. Cementing of technology as conditioning of liquid radioactive waste is a process of immobilization of liquid radioactive waste to cement matrix to obtain a solid final product (cement compound). Substantiated the use of effects cavitation technology, quite easy to implement, energy efficient and in some cases having no alternative. Disposal of waste radiochemical production during the decommissioning of nuclear power plants on the basis of impulse cavitation technology increases the strength the cement compound.*

*Keywords: cement compound, cavitation technology, the decommissioning of nuclear power plants.*

## **Влияние кавитационно активированной воды на характеристики цементного компаунда**

**Т.А. Кулагина<sup>a</sup>, В.А. Попков<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>*Сибирский федеральный университет*

*Россия, 660041, Красноярск, Свободный, 79*

<sup>b</sup>*Радиохимический завод Горно-химического комбината*

*Россия, 662970, Железногорск, Ленина, 53*

*Изложены результаты исследований процессов отверждения жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровней активности в неорганические вяжущие (процесс цементирования). Образующийся при цементировании продукт обладает целым рядом достоинств: имеет высокую механическую прочность, является негорючим, радиационно*

*и химически устойчив, понижено внешнее излучение цементных материалов из-за высокой плотности. Цементирование как технология кондиционирования жидких радиоактивных отходов представляет собой процесс иммобилизации жидких радиоактивных отходов в цементную матрицу с получением твёрдого конечного продукта (цементного компаунда). Показана целесообразность использования эффектов кавитационной технологии, достаточно легко реализуемой, энергоэффективной и в ряде случаев не имеющей альтернативы. Утилизация отходов радиохимического производства при выводе из эксплуатации ядерных энергетических установок на базе кавитационной технологии приводит к повышению прочности цементного компаунда.*

*Ключевые слова: цементный компаунд, кавитационная технология, вывод из эксплуатации ядерных энергетических установок*

## **Введение**

В соответствии с Международной конвенцией о безопасности обращения с радиоактивными отходами на всех его этапах должны быть обеспечены эффективные средства защиты отдельных лиц, общества в целом и окружающей среды от вредного воздействия радионуклидов и ионизирующего излучения как в настоящее время, так и в будущем. С точки зрения долгосрочной безопасности наиболее важным этапом обращения с радиоактивными отходами является их длительное хранение и захоронение.

Одним из факторов, обеспечивающих безопасность длительного хранения и захоронения радиоактивных отходов, выступает их физико-химическая характеристика. При выборе формы захораниваемых отходов следует учитывать не только соответствие ее качества действующим нормативным требованиям, но и экономические факторы.

Наиболее широко в настоящее время в процессе отверждения жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровней активности используют включение жидких радиоактивных отходов в неорганические вяжущие (процесс цементирования) [1].

Образующийся при цементировании продукт обладает целым рядом достоинств, а именно:

- высокой механической прочностью,
- негорючестью,
- радиационной и химической устойчивостью;
- уменьшением внешнего излучения цементных материалов из-за высокой плотности.

В лаборатории ФГУП «Горно-химический комбинат» проводится серия научно-исследовательских работ по созданию цементных компаундов как один из методов обращения с радиоактивными отходами. Целью их проведения служит определение зависимости свойств цементного компаунда от режима приготовления цементной смеси, подготовки пульпы и свойств используемой воды. Перспективным с точки зрения надежности экономичности и эффективности является использование воды, активированной с помощью эффектов гидродинамической кавитации, т.е. приготовленной на базе кавитационной технологии [2, 3].

Основные задачи при выполнении работ:

- проверка влияния физико-химических свойств воды на качество получаемого цементного компаунда;
- проверка влияния ультразвукового воздействия на пульпу перед «включением» ее в цементный компаунд.

По полученным результатам будут предложены методы подготовки радиоактивных отходов к отверждению в виде цементного компаунда, а также его составляющие.

### Приготовление компаунда

В соответствии с программой проведения экспериментальных работ по выбору состава цементного компаунда и технологических режимов цементирования для приготовления цементного компаунда использовали:

- портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Б, ГОСТ 31108-2003 (по прежней классификации ПЦ 500-Д0), ОАО «Мордовцемент»;
- сорбционная добавка – молотый клиноптилолит Холинского месторождения ТУ 2163-002-12763074 следующего фракционного состава ( % по массе): более 1 мм – 2,55; до 0,5 мм – 13,74; до 0,25 мм – 12,20; до 0,125 мм – 34,19; до 0,1 мм – 15,23; до 0,05 мм – 20,03; менее 0,05 мм – 2,06;
- вода из ППВ (техническая) и вода после кавитационного воздействия (табл. 1);
- нерастворимые остатки гидроксидной пульпы.

Состав цементного раствора корректировался после проведения пробного замеса с использованием приобретенных для проведения опытных операций вяжущих компонентов и определения растекаемости цементного раствора.

Для определения растекаемости цементного компаунда использовали прибор Суттарда по ГОСТ 23789-79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний». Прибор Суттарда с малым вискозиметром состоит из латунного цилиндра, имеющего внутренний диаметр 40 мм и высоту 80 мм, и квадратного листового стекла, размер сторон которого 260 мм.

Образец цементного компаунда после его приготовления заливали в цилиндр, установленный на ровную горизонтальную поверхность в центре стекла, поверхность раствора выравнивали с краями цилиндра. Потом резким движением поднимали цилиндр снизу вверх; при этом цементный компаунд разливался на стекле в лепешку. Растекаемость определяли с помощью линейки как среднее арифметическое двух измерений. Регламентированная растекаемость изолирующего материала составляет 190-200 мм.

При изготовлении образцов применяли следующую схему смешивания компонентов: клиноптилолит с гидроксидной пульпой загружали в пластиковые стаканы в заданных соотношениях и перемешивали. Через 15 мин добавляли расчетное количество цемента и воды и смесь тщательно перемешивали. Полученную смесь вносили в специально изготовленные формы из

Таблица 1. Характеристика используемой воды

Образец воды	Значение показателя	
	pH	солеосодержание, мг/л
Вода из ППВ	7,5	310
Образец № 1	7,8	3,01
Образец № 2	7,7	2,64
Образец № 4	7,6	0,65

фторопласта для формирования образцов диаметром и высотой по 20 мм. Путем легкого постукивания по корпусу форм в течение нескольких минут смесь уплотняли и удаляли из нее воздух. После этого формы с образцами помещали на 24 ч в камеру нормального твердения, обеспечивающую при температуре 20-30 °С относительную влажность воздуха ( $95 \pm 5$  %). Через сутки образцы извлекали из форм и помещали их обратно в камеру нормального твердения на 28 сут. После выдержки образцы испытывали на механическую прочность, водо- и морозостойкость. Для обеспечения сопоставимости и достоверности результатов характеристики образцов устанавливали по данным трех опытов.

### Испытания на механическую прочность

Механическую прочность образцов выявляли по отраслевой инструкции «Цементные компаунды на основе радиоактивных отходов. Определение предела прочности на сжатие на испытательной машине марки TESTING ОИ 001.725-2011». Измерение предела прочности цементных компаундов основано на определении максимальной нагрузки, которую образец выдерживает, не разрушаясь.

При измерении предела прочности исследуемый образец с определенной площадью поверхности подвергался постепенной и равномерной нагрузке (сила  $F$ , кН), величина которой отображается на пульте оператора. В момент разрушения образца значение силы  $F$  резко падает. Последнее максимальное значение силы  $F$  перед снижением величины считается пределом прочности данного образца. Результат измерений прочности, рассчитанный автоматически испытательной машиной на основании введенных данных о площади поверхности образца и измеренной максимальной силе нагрузки, представляется на пульте оператора в МПа.

Механические испытания на сжатие (ГОСТ 310.4) проводили на гидравлическом прессе ВМ-3,4 (диапазон производимого усилия 5-500 кН, напряжение питания 220 В, мощность 1,0 кВт).

При выполнении измерений соблюдают следующие условия: температура воздуха ( $22 \pm 5$ ) °С; относительная влажность воздуха не более 80 %; атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа. Результаты механических испытаний представлены в табл. 2.

### Испытания на морозостойкость

Испытания на морозостойкость проводили по отраслевой инструкции «Цементные компаунды. Определение морозостойкости. Методика проведения испытаний ОИ 001.730-2011» (ГОСТ 10060-2012). Методика испытаний предназначена для определения морозостойкости цементных компаундов, в том числе содержащих радиоактивные отходы. В условиях

Таблица 2. Исходная механическая прочность цементных компаундов

Показатель		Механическая прочность компаунда через 28 суток, МПа							
В/Ц	В/В	С пром. водой		С водой обр. № 1		С водой обр. № 2		С водой обр. № 4	
0.5	0.41	36,0	32,5	27,4	27,7	39,2	45,2	52,2	43,0
		Средн. 34,2		Средн. 27,5		Средн. 42,2		Средн. 47,6	

Таблица 3. Результаты испытаний образцов цементного компаунда

Номер	Механическая прочность, МПа	Среднее значение, МПа	Морозостойкость, МПа	Среднее значение, МПа	Изменение механической прочности после морозостойкости, %
1-1	36,0	34,2	32,8	29,8	-12,9
1-2	32,5		26,8		
2-1	27,4	27,5	21,3	21,6	-21,5
2-2	27,7		22,0		
3-1	39,2	42,2	50,7	42,4	0,5
3-2	45,2		34,1		
4-1	52,2	47,6	52,9	48,4	1,7
4-2	43,0		44,0		

длительного хранения цементная матрица может быть подвержена совместному воздействию знакопеременных температур и водной среды. Для оценки качества цементных компаундов необходимо сравнение прочности на сжатие образцов, подвергнутых переменному замораживанию и оттаиванию, и контрольных образцов в эквивалентном возрасте твердения.

Под морозостойкостью понимают способность цементных компаундов сохранять физико-механические свойства (прочность на сжатие) при многократном переменном замораживании и оттаивании. Согласно требованиям ГОСТ Р 51883-2002 цементные компаунды считаются морозостойкими, если их прочность на сжатие после испытаний составляет не менее 5 МПа. Данная методика разработана на основе базового метода определения морозостойкости по ГОСТ 10060.0-95 – ГОСТ 10060.1-95.

Морозостойкость устанавливали путем сравнения механической прочности образцов, прошедших 30 циклов попеременного замораживания и оттаивания, с их исходной прочностью. Морозостойкость компаунда считается удовлетворительной, если прочность образцов, прошедших испытания, составляет не менее 75 % от исходной прочности (но не ниже допустимых 5 МПа). Для определения морозостойкости использовали шкаф холодильный типа «Ларь» ШН(L)У-0,175 «Бирюса-200К-5» (температура полезного объема не выше минус 18 °С, напряжение питания 220 В, мощность 150 Вт).

Образцы цементного компаунда помещали в сетчатый контейнер. Контейнер погружали в ванну с дистиллированной водой при температуре  $(20 \pm 2)$  °С. Через 96 ч контейнер извлекали из ванны, помещали его в морозильную камеру и выдерживали в ней при температуре минус 18 °С в течение 2 ч. После выдержки в морозильной камере образцы извлекали и помещали в вытяжной шкаф на два часа. После оттаивания образцы визуально осматривали и фиксировали изменения. Испытания повторяли 30 циклов. Результаты представлены в табл. 3.

### Определение скорости выщелачивания

Одним из основных факторов, определяющих надежность длительного хранения и захоронения радиоактивных отходов, является скорость выщелачивания радионуклидов. Согласно ГОСТ Р 51883-2002 скорость выщелачивания радионуклидов (цезия-137 и строн-

ция-90) из цементной матрицы не должна превышать  $1 \cdot 10^{-3}$  г/(см<sup>2</sup>·сут.). В связи с отсутствием в составе пульпы значимого количества стронция-90 и технической сложностью его определения скорость выщелачивания вычисляли по цезию-137. Определение скорости выщелачивания проводили по ГОСТ Р 52126-2003. Подготовленные образцы извлекали из камеры нормального твердения, помещали в пластиковые стаканы и заливали 50 мл дистиллированной воды. Отношение объема контактного раствора к поверхности образца составляло 2,65. Стаканчики закрывали крышками для предотвращения испарения воды и оставляли в вытяжном шкафу.

Через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 и 56 сут контактный раствор сливали и направляли на анализ, а образцы заливали новой порцией дистиллированной воды. В контактной воде определяли концентрацию цезия-137 по методикам, принятым на ФГУП ФЯО «ГХК». Испытания проводили до установления постоянного значения скорости выщелачивания, которое рассчитывали по формуле

$$R_n = \frac{a_n}{A_0 \cdot S \cdot \tau_n} ,$$

где  $R_n$  – скорость выщелачивания цезия-137, г/(см<sup>2</sup>·сут.);  $a_n$  – активность цезия-137, перешедшего в воду за время  $\tau_n$ , Бк;  $A_0$  – удельная активность цезия-137 в образце, Бк/г;  $S$  – площадь открытой геометрической поверхности образца, находящейся в контакте с водой, см<sup>2</sup>;  $\tau_n$  – продолжительность  $n$ -го периода выщелачивания, сут. Результаты измерения скорости выщелачивания цезия-137 представлены в табл. 4.

### Выводы

Цементирование как технология кондиционирования жидких радиоактивных отходов представляет собой процесс иммобилизации жидких радиоактивных отходов в цементную матрицу с получением твердого конечного продукта (цементного компаунда). Полученные данные являются дополнением к результатам работы и ее логическим продолжением. Таким образом, суммарно получено подтверждение существенного влияния кавитационно активи-

Таблица 4. Скорость выщелачивания цезия-137

Номер образца	$A_0$ , Бк/г	$R_n$ , г/(см <sup>2</sup> ·сут)							
		Количество сут							
		1	3	7	10	14	21	28	56
1-1	5850	1,03E-2	2,47E-3	2,93E-4	2,00E-4	1,88E-4	1,26E-4	9,46E-5	4,89E-5
1-2	980	9,4E-2	2,78E-2	3,04E-4	2,17E-4	1,55E-4	1,33E-4	9,01E-5	5,67E-5
2-1	1840	6,12E-2	1,51E-2	2,01E-3	1,13E-3	8,08E-4	5,77E-4	4,95E-4	2,52E-4
2-2	3840	6,69E-2	3,29E-2	1,87E-3	1,16E-3	8,47E-4	5,83E-4	5,09E-4	2,34E-4
3-1	2050	5,07E-2	2,82E-2	1,83E-3	1,45E-3	7,03E-4	6,18E-4	5,23E-4	2,55E-4
3-2	3150	7,95E-2	4,36E-2	2,16E-3	1,67E-3	7,31E-4	6,62E-4	5,18E-4	2,71E-4
4-1	3680	7,34E-2	3,78E-2	2,86E-3	1,91E-3	1,81E-3	7,97E-4	6,96E-4	3,20E-4
4-2	1400	1,22E-1	6,07E-2	3,45E-3	2,13E-3	1,74E-3	8,41E-4	7,19E-4	3,57E-4

рованной воды на характеристики цементного компаунда в процессе его приготовления. Использование эффектов кавитационной технологии целесообразно при утилизации отходов радиохимического производства и приводит к повышению прочности цементного компаунда, а также к улучшению других его характеристик: морозостойкости и скорости выщелачивания радионуклидов из цементной матрицы. Последняя характеристика является одним из основных факторов, определяющих надежность длительного хранения и захоронения радиоактивных отходов.

#### Список литературы

- [1] *Кулагина Т.А., Попков В.А.* // Сложные системы в экстремальных условиях: тез. докладов XVII Всеросс. симпоз. с международным участием. Красноярск: КИЦ СО РАН, 2014. С. 35.
- [2] *Ивченко В.М., Кулагин В.А., Немчин А.Ф.* Кавитационная технология: монография / ред. акад. Г.В. Логвинович. Красноярск: Изд-во КГУ, 1990. 200 с.
- [3] *Демиденко Н.Д., Кулагин В.А., Шокин Ю.И.* Моделирование и вычислительные технологии распределенных систем: монография / ред. чл.-корр. РАН А.М. Федотов. Новосибирск: Наука, 2012. 424 с.