

УДК 621.039.72

Геоцементный камень на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии – устойчивый материал для иммобилизации радиоактивных отходов

А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Х.Б. Авсарагов, Л.Б. Кошкина,
В.А. Маслобоев

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты

Аннотация. Получен геоцементный камень на основе магнезиально-железистых шлаков ГМК "Печенганикель" и раствора щелочного силиката. Показано, что в результате твердения вяжущего на основе тонкомолотого шлака и раствора щелочных силикатов образуется твердотельный продукт: железосодержащие слоистые гидроалюмосиликаты (нонтронит, лимонит), а также гидрогранаты. Наличие водостойких порообразующих силикатных минералов обеспечивает долговечность цементного камня. Изучены сорбционные свойства синтезированного камня по Cs^{134} из модельных растворов и реальных технологических стоков одного из предприятий Мурманской области. Насыщенный радионуклидами геоцементный камень иммобилизован в составе геополимерного вяжущего. Проведены испытания по выщелачиванию радионуклидов из полученных компаундов. Показано, что скорость выщелачивания радионуклидов значительно ниже нормативных требований.

Abstract. The geo-cemented stone on basis of the magnesium-ferrous slag and alkaline silicate solution has been obtained. It has been proved that feriferous layered hydro alumina silicates (nontronite, limonite) and hydro pomegranates are formed as a result of hardening astringent based on the thin-grinding low slag and alkaline silicates' solution. Presence of water-resistant rock-forming silicate materials provides endurance of the cemented stone. The sorption properties of the synthesized materials from modeling solutions and real technological waste water of one of the Murmansk region enterprises have been studied. The saturated (by radionuclides) geo-cemented stone has been immobilized in the geo-polymeric cement structure. Tests on radionuclide lixiviation from the prepared compounds have been carried out. The lixiviation velocity has been proved to be considerably below normative requirements.

1. Введение

Использование атомной энергии объективно предопределяет необходимость проведения комплекса работ с радиоактивными отходами по утилизации различных объектов использования атомной энергии, их контролируемому хранению и окончательному захоронению.

Подземное захоронение на современном этапе развития человеческой цивилизации считают наиболее приемлемым способом изоляции радиоактивных отходов (РО). При выборе участка для размещения могильника РО учитывают характеристику отходов, состояние и состав породного массива и способ захоронения (глубинный или приповерхностный). Состояние и состав породного массива определяет, прежде всего, водопроницаемость геологической формации, которая должна быть не выше 10^{-5} - 10^{-4} м/сут. Наиболее благоприятные условия для захоронения РО складываются в тех геологических формациях, где слагаемые их породы являются также сорбционно-активными по отношению к радионуклидам. Естественно, соблюдение таких жёстких требований при выборе участка для могильника затруднено. Поэтому для обеспечения необходимых условий захоронения РО в подземных могильниках в мировой практике общепризнана многобарьерная концепция защиты, которая основывается на образовании вокруг источника радиационной опасности системы предохранительных барьеров. Барьеры обеспечивают удержание радионуклидов и ограничение их миграции из хранилища.

Эффективность барьеров определяется временем существования могильника. Обычные конструкционные материалы за период геологического масштаба могут подвергнуться разрушению.

Наиболее надежным барьером считают саму геологическую формацию и буферные материалы засыпки природного происхождения. Эти проблемы могут и должны эффективно решаться с учетом региональной специфики. Мурманская область богата минеральным сырьем и отходами горно-металлургического производства, которые могут служить материалом для создания и получения недорогостоящих сорбционно-активных и самотвердеющих композиций для конверсии радиоактивных веществ. В основу синтеза таких материалов положена концепция синтеза коагуляционно-конденсационных структур твердения в высококонцентрированных минеральных дисперсиях (Зосин и

др., 1991). Под высококонцентрированной минеральной дисперсией понимается многофазовая система, содержащая дисперсную фазу и дисперсионную среду, способные к взаимодействию с образованием конденсированных фаз и самотвердению. Такие твердеющие минеральные дисперсии (ТМД) нашли применение для синтеза ряда технических материалов: адсорбентов, цементов и вяжущих (Зосин и др., 1991). Перспективность получения и применения таких ТМД-материалов обусловлена:

- наличием сорбционной активности у продуктов твердения композиции за счет содержания в их составе гидратной воды, связанной ковалентными и водородными связями;
- образованием труднорастворимых соединений между компонентами очищаемого раствора и минералами ТМД-материалов;
- прочностью и пористостью структур твердения, определяемыми размерами исходных частиц минеральной фазы и числом контактов сцепления между ними;
- устойчивостью ТМД-материалов в биогеоценозах за счет близости состава продуктов новообразований, представленных слоистыми и каркасными алюмосиликатами, гидроксидами железа, алюминия, кремния, с конечными продуктами выветривания большинства горных пород (табл. 1), что позволяет называть продукты синтеза в системе твердеющей минеральной дисперсии геополимерными ТМД-материалами.

Наличие вышеперечисленных свойств позволяет рекомендовать ТМД-материалы для экологически чистого обращения с РО.

Таблица 1. Минералы новообразований ТМД-материалов и продуктов метаморфизма горных пород

Новообразования	Продукты метаморфизма
кремневый гель	кремневый гель
алюмокремневый гель	алюмокремневый гель
гидроксиды железа	кварц
гидроксиды алюминия	оксид алюминия
оксигидросоли металлов	гидроксиды железа гидроксиды алюминия
разбухающие глинистые минералы	разбухающие глинистые минералы
гидросиликаты металлов	слюды
гранаты, цеолиты	цеолиты, гидрогранаты

Одной из таких твердеющих минеральных дисперсий является система на основе магнезиально-железистого шлака (МЖС) комбината "Печенганикель" Мурманской области. Выполнены исследования по технологии получения шлакощелочных геополимерных ТМД-материалов – адсорбентов и вяжущих (Зосин и др., 1991; 1981; Зосин, 1988; Гуревич и др., 1982), технологии их применения для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО).

2. Методы и результаты исследований

Гранулированные шлаки рудно-термической и обеднительной плавки при переработке сульфидных медно-никелевых руд по внешнему виду представляют собой песок черного цвета с плотными блестящими зернами неправильной формы. Величина зерен не превышает 5 мм, в основном 0.6-3.0 мм. Плотность шлака 3.12-3.24 г/см³, объемный вес 1.65-1.70 г/см³. По химическому составу в шлаке преобладают оксиды SiO₂, FeO, MgO, Al₂O₃. В течение ряда лет химический состав шлака колеблется в небольших пределах (мас. %): SiO₂ – 39-42, Al₂O₃ – 7-9, FeO – 32-35, CaO – 2-3, MgO – 6-8, S – 0.6-0.8, R₂O – 1.6-1.7.

Шлаковое стекло способно гидратироваться при грануляции шлака и при обработке его паром. Оно разрушается при обработке его разбавленными растворами соляной и серной кислот, NaOH и почти не разрушается Na₂CO₃ и водой. При выщелачивании NaOH и нагревании из шлаков переходят в раствор SiO₂, Al₂O₃ и другие составляющие. При трехчасовом кипячении смеси тонкомолотого шлака и щелочи происходит разрушение шлакового стекла.

Исследования показали, что в результате избирательного растворения ингредиентов стеклообразного магнезиально-железистого алюмосиликата (шлака) в водных растворах щелочных силикатов, сопровождающегося переходом в раствор кремния, алюминия, железа, синтезируются адсорбционно-активные соединения: глинистый минерал – нонтронит, лимонит, цеолит и некоторые аморфные продукты. Полиминеральный состав образующихся фаз предопределяет физико-химические и физико-механические свойства получаемого на основе шлака геополимерного материала: высокую адсорбционную емкость по катионам металлов (0.4-1.2 мг-экв/г), низкую пористость, высокую плотность и высокие эксплуатационные свойства в агрессивных средах.

Отличительной особенностью этих ТМД-материалов на основе магнезиально-железистых шлаков являются их высокие прочностные характеристики и присутствие в их составе компонентов, имеющих высокие сечения захвата γ - и β -излучения, что позволяет использовать эти материалы не только как сорбенты, но и как вяжущие при сооружении могильников радиоактивных отходов и получении компаундов при цементации РО. Ниже приводятся результаты испытаний геополимерных ТМД-материалов на основе магнезиально-железистых шлаков.

Определение физико-технических свойств шлакощелочных адсорбентов-вяжущих и материалов на их основе проведено в соответствии с действующим законодательством России.

Таблица 2. Технические свойства мелкозернистого бетона нормального твердения на геополимерном цементе оптимального состава (1:1), заполнитель – гранулированный шлак комбината "Печенганикель"

Свойства		Значение
Предел прочности, МПа:	при сжатии	80
	при изгибе	9.0
	при растяжении	4.0
Динамический модуль упругости, МПа		$3.5 \cdot 10^4$
Объемный вес, кг/м ³		2700
Морозостойкость (циклов):	лабораторные испытания	300
	натурные испытания	1000
Сульфатостойкость, %		100
Водостойкость при твердении в проточной воде		70
Водонепроницаемость, атм		8
Истираемость, см/(кг/см ² км)		1.4
Линейная деформация, %:	в сухом воздухе	-0.06
	при 95-100 % влажности	-0.01
	в воде	-0.03
Рабочая температура жаростойкого бетона, °С		800
Термостойкость при температуре 800°С, циклов		20
Коэф-т линейного расширения, 1/°С:	при 20-300°С	$0.82 \cdot 10^{-5}$
	при 20-60°С	$0.67 \cdot 10^{-5}$
Коэф-т теплопроводности, ккал/(м °С ч):	влажного бетона	1.29
	выс. при 105°С	0.80
Коэф-т температуропроводности, м ² /ч		$1.22 \cdot 10^{-7}$

ПРОЧНОСТЬ. Цементы на основе магнезиально-железистых шлаков и щелочного компонента относятся к разряду быстро твердеющих гидравлических вяжущих веществ, способных твердеть в нормальных условиях ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), при пониженной температуре (4°C), и в условиях гидротермальной обработки. В табл. 2 приведены прочностные свойства литых мелкозернистых бетонов состава 1:1 молотый/немолотый шлак комбината "Печенганикель". Вяжущее имеет силу сцепления с арматурой из стали 5.08 МПа.

МОРОЗОСТОЙКОСТЬ. Испытания цемента при переменном замораживании и оттаивании показали высокую морозостойкость материала, он выдерживает 300 циклов, а при натуральных испытаниях в морской воде – более 1000.

ВОДОНЕПРОНИЦАЕМОСТЬ. Бетоны на основе шлаков состава 1:1, твердевшие во влажной среде, в воде и в гидротермальных условиях, соответствуют марке В-8, что обуславливает возможность их эксплуатации в условиях гидротехнических сооружений.

ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ составляют для образцов водного твердения 0.15 %, для автоклавного твердения – 0.19 %.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ. Коэффициент стойкости образцов, твердевших в агрессивных средах, по прочности при сжатии к 12 месяцам колеблется от 88 до 102 %, при изгибе – от 119 до 127 %, а для образцов, прошедших гидротермальную обработку, – от 94 до 101 %, при изгибе – от 119 до 122 %.

Установлено, что растворы сульфатов натрия, магния и морская вода не являются агрессивными средами по отношению к шлакощелочным цементам. По классификации Р. Кондо материалы относятся к классу А как практически не корродируемые, с коэффициентом сульфатостойкости более 90 %.

Испытания шлакощелочных цементов на стенде в приливно-отливной зоне, подвергавшихся агрессии морской воды, попеременному замораживанию и оттаиванию два раза в сутки зимой,

попеременному высыханию и намоканию летом, выщелачиванию и механическим нагрузкам, показали высокие эксплуатационно-технические свойства. После 736 циклов попеременного замораживания и оттаивания они показали возрастание прочности до 106 % при сжатии и 137 % при изгибе. Динамический модуль упругости увеличился до 141 % по сравнению со значением в месячном возрасте. Образцы хорошо сохранили форму. Признаков разрушения не обнаружено.

По классификации образцы шлакощелочного цемента отвечают максимальному числу баллов – 10, а бетоны на портландцементе и пуццолановом портландцементе имеют только 5-6 баллов. Бетоны на шлакощелочном цементе относятся к практически некорродируемым в морской воде и рекомендуются для использования в системах иммобилизации радионуклидов, в том числе в сильно минерализованных средах.

ЖАРОСТОЙКОСТЬ. Шлакощелочной бетон состава 1:1 обладает жаростойкими свойствами при температуре до 800°C и рекомендован для производства остеклованных материалов, содержащих иммобилизованные радионуклиды.

КИСЛОТОСТОЙКОСТЬ. Дисперсная часть шлакощелочного бетона содержит 90 % магнезиально-железистого стекла, являющегося кислотоупором 3 сорта. Продукты твердения – новообразования не только уплотняют структуру камня, но и повышают кислотостойкость. Шлакощелочные бетоны состава 1:1 (шлак молотый /шлак дробленый) устойчивы при кипячении в растворе серной кислоты плотностью 1.84 г/см³ и смеси 89 % HNO₃ и 7.5 % H₂SO₄, сохраняют свой вес на 95-96 %, и относятся к кислотостойким материалам. Устойчивость шлакощелочного бетона в горячих (95-100°C) растворах борной кислоты и щелочных растворах составляет 98-100 %. Материалы выдерживают циклические температурные нагрузки при 250-300°C в течение 1000 час без изменения прочности при сжатии.

Для определения сорбционных свойств геополимерных ТМД-материалов на основе магнезиально-железистых шлаков были выполнены исследования по извлечению Cs⁺, Sr²⁺ из модельных и реальных технологических стоков. В качестве индикатора цезия использовали CsNO₃, меченый изотопом цезий-134.

Был подготовлен исходный раствор с массовой концентрацией по цезию 2.6 мкг/мл, активностью 30 КБк/мл. Рабочие растворы с необходимыми параметрами получали, комбинируя реактив CsNO₃ марки хч, дистиллированную воду и морскую воду Кольского залива. Стронций контролировали, используя раствор Sr(NO₃)₂ меченый изотопом ⁹⁰Sr активностью 1.1 КБк/мл. Измерение гамма-активности проводили на установке, оснащенной сцинтилляционным счётчиком с кристаллом NaI(Tl), бета-активности – на модифицированной малофоновой установке УМФ-1500. При β-измерениях образцы предварительно сушили, стронций определяли после достижения равновесия в ряду ⁹⁰Sr – ⁹⁰Y. В работе использовали сорбент крупностью 100-150 мкм, предварительно промытый водой. Процесс сорбции исследовали в статических условиях. Сорбент массой 100-150 мг в стеклянных стаканчиках заливали 10-25 мл раствора. Через определённые промежутки времени на измерения отбирали вытяжку жидкой фазы – 1-2 мл. После замера гамма-активности раствор возвращали в процесс. Количество сорбированного металла определяли по разности активностей исходного раствора и раствора после контакта с сорбентом. По достижении равновесия фазы разделяли, сушили, измеряли гамма- и бета-активности и рассчитывали баланс активности. Опыт считали удовлетворительным, если расхождение баланса не превышало 10 %.

Опыты показали, что из дистиллированной воды цезий и стронций на 97-95 % извлекаются МЖС без какого-либо перемешивания через 29 часов (рис. 1). Изменение концентрации цезия в исходном растворе от 52 мкг/л до 250 мкг/л, что значительно превосходит ожидаемое массовое содержание ¹³⁷Cs в ЖРО, и изменение отношения твердой и жидкой фаз (Т:Ж) в пределах от 1:40 до 1:250 не оказывает заметного влияния на величину сорбции, хотя логично изменяет кинетику процесса: при низких значениях концентрации цезия и Т:Ж скорость сорбции возрастает. В качестве примера на рис. 1 показаны кинетические зависимости сорбции стронция и цезия с разной концентрацией. Как видно из рисунка, процессы отличаются скоростью сорбции в первые моменты времени, хотя во всех случаях примерно через 20 часов наступает равновесие, при этом в растворе остаётся 2-5 % цезия и стронция. Дистиллированной водой радионуклиды не десорбируются.

Из морской воды (солёность 42.8 г/л) за один цикл извлекается только около 55 % цезия, равновесие наступает через 40 часов (рис. 2). Очевидно, влияют конкурирующие процессы, связанные с большим количеством натрия и калия.

Для определения влияния солевого фона на сорбционные свойства исходную воду Баренцева моря разбавляли в 2 и 4 раза, а затем вводили соответствующее количество солей цезия. Как и следовало ожидать, из разбавленных растворов цезий выделяется лучше: при солёности 11 г/л извлекается 80 % цезия. Для определения влияния количества цезия на процесс сорбции в морскую воду вводили цезий в концентрациях 0.4 мг/л, 0.2 мг/л, 0.1 мг/л (содержание природного цезия в воде составляло 0.025 мг/л (рис. 3). На кинетику процесса сорбции это практически не повлияло, т.е. лимитирующим фактором,

определяющим ёмкость и кинетику процесса являются другие факторы, в частности, примеси других катионов и скорость диффузии цезия в жидкой фазе.

Технологические ЖРО представляют собой раствор с содержанием солей 9 г/л, с активностью цезия-137 40 КБк/л, содержание других радионуклидов не определяли. Процесс сорбции суммы радионуклидов (контроль вели по суммарной бета-активности раствора) характеризует рис. 4. В целом кинетика процесса близка сорбции цезия из морской воды соответствующего разбавления. За один цикл извлекается 73-75 % радионуклидов, равновесие устанавливается через 80-100 часов.

Рис. 1. Сорбция цезия и стронция из дистиллированной воды

Цезий при концентрации, мкг/л:
1 – 250, 2 – 145, 3 – 52;
4 – стронций

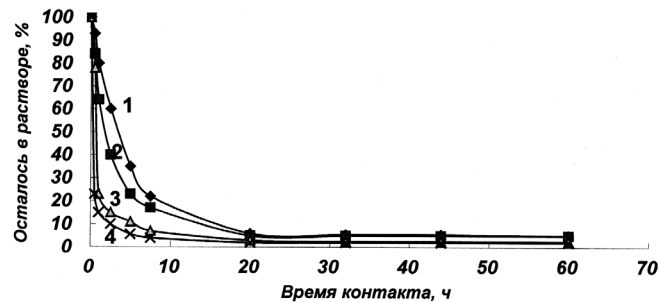


Рис. 2. Сорбция цезия из морской воды при разных разбавлениях

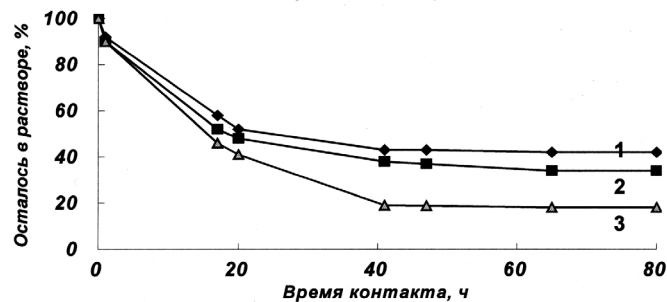


Рис. 3. Сорбция цезия из морской воды при различных исходных концентрациях

Концентрация цезия, мг/л:
1 – 0.4, 2 – 0.2, 3 – 0.1

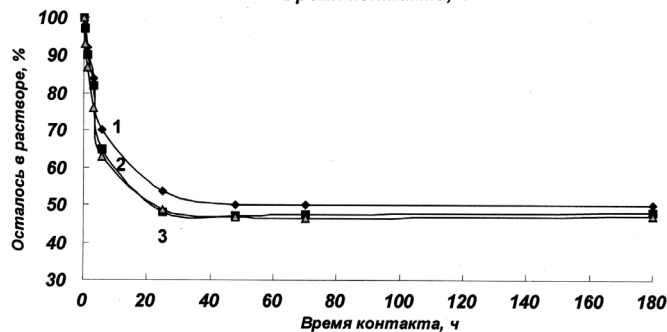
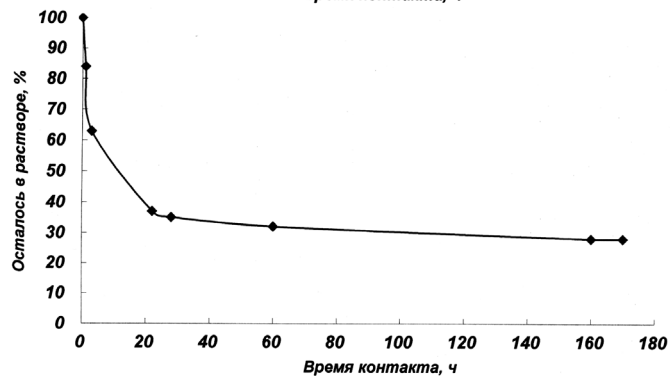


Рис. 4. Сорбция радионуклидов из технологических ЖРО



Для определения свойств геополимерного ТМД-материала в динамическом режиме была проведена серия экспериментов, в которых изменяли как условия сорбции, так и параметры колонки. За критерий оптимума принимали величину сорбционной ёмкости до проскока, полную динамическую ёмкость, степень использования сорбента. В работе использовали колонки с внутренним сечением 0.88 см², высотой фильтрующего слоя – 20.0 см, объёмом фильтрующего слоя 17.8 см³, объёмом, занимаемым сорбентом, – 8.45 см³. Было установлено, что скорость фильтрации не должна превышать 4 м/час, при больших величинах ухудшается степень использования сорбента. Исследование влияния

концентрации цезия в растворе показало, что при низких концентрациях несколько повышается степень использования сорбента на момент проскока, а коэффициент использования сорбента в момент насыщения во всех случаях при концентрациях цезия от 5 до 100 мг/л составляет 100 %. Увеличение температуры процесса от 5 до 50°C приводит к повышению степени использования сорбента к моменту проскока от 50 до 75 %. Степень использования сорбента в момент окончания насыщения увеличивается с 93 до 100 %, т.е. сорбент сохраняет свои свойства в широком диапазоне температур. Исследованиями влияния pH среды на сорбционные процессы было показано, что в кислых средах (pH < 4) сорбция цезия снижается за счёт конкурирующего процесса – сорбции водорода, в щелочных (pH > 8.5) ёмкость сорбента снижается за счёт подавления его функциональных групп. Всё это показывает, что ТМД-материалы на основе магнезиально-железистого шлака относятся к слабокислотным ионообменникам. Оптимальными условиями его использования в динамическом режиме сорбции являются: скорость потока не более 4 м/час, температура – 30°C > t > 4°C, pH среды от 4.8 до 8.5.

Существуют различные пути аппаратурной и технологической реализации на практике процессов очистки ЖРО с помощью сорбентов в статических или динамических условиях.

Активность сухого осадка в опытах на технологическом стоке составила 7380 Бк/г, продукт влажностью 25 % будет иметь активность 5900 Бк/г. Такой продукт удобно цементировать с помощью ТМД-вяжущего, состав которого аналогичен составу ТМД-сорбента. С точки зрения эффективности использования сорбента следует стремиться к максимальному насыщению его вредными примесями. Однако в нашем случае Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (Пассант, 1989) ограничивают удельную активность ЖРО, поступающих на цементирование, величиной 3.7 МБк/л, или 3700 Бк/мл; при более высокой удельной активности ЖРО должны разбавляться. Таким образом, МЖС имеет достаточный запас по ёмкостным характеристикам.

Была проведена проверка химической устойчивости отвержденных по предлагаемой технологии радиоактивных отходов по ГОСТ 29114-91. Испытания показали, что при выщелачивании в течение 28 месяцев выхода радионуклидов в дистиллированную воду не обнаружено. Этот опыт продолжается. Скорость выщелачивания ^{134}Cs в воду составляет менее 10^{-6} г/(см²·сут), что существенно ниже нормативных требований.

3. Выводы

Таким образом, выполненный комплекс исследований ТМД-материалов на основе магнезиально-железистых шлаков позволяет рекомендовать их использование для очистки ЖРО, а также в качестве матричного материала для фиксации радиоактивных отходов и создания геохимических барьеров при организации могильников для их хранения (Зосин, 1988; Зосин и др., 1981).

Литература

- Гуревич Б.И., Дубровская Н.М., Зосин А.П., Лямзин В.К. Вяжущее. А.с. № 1010817. СССР МКИ³ С 04 В 15/04. *Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. фил., № 3279056/29-33; Заявл. 13.03.81.; Опубл. 07.12.82, № 13, 1982.*
- Зосин А.П., Приймак Т.И., Лебедев В.Д., Иванов И.С. Способ получения сорбента. А.с. № 833308 СССР МКИ³ В 01J 39/08, D 02 F 1/28. *Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. фил., № 2786278/23-26; Заявл. 29.06.79; Опубл. 30.05.81, Б.И. № 20, 1981.*
- Зосин А.П., Приймак Т.И., Кошкина Л.Б., Мартынова Т.Ф. Адсорбционно-активные материалы для промышленной экологии. *Апатиты*, 112 с., 1991.
- Зосин А.П. Комплексная переработка отходов медно-никелевой промышленности на строительные и технические материалы. *Апатиты*, 105 с., 1988.
- Пассант Ф. Симпозиум по захоронению низко- и среднеактивных отходов. *Атомная техника за рубежом*, № 5, с.36-38, 1989.