

На правах рукописи



Коробейников Денис Анатольевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ИММОБИЛИЗАЦИИ В ЦЕМЕНТОБЕТОННЫХ МАТРИЦАХ
ВЫСОКОТОКСИЧНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ БЕРИЛЛИЙ И ТРИТИЙ**

Специальность 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
А.А. Семенов

Москва
2023

Работа выполнена в отделе специальных неядерных материалов и технологий Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»)

Официальные
оппоненты:

Фомичёв Валерий Вячеславович,
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение «МИРЭА — Российский
технологический университет»

Ведущая организация:

Майников Дмитрий Вячеславович,
кандидат химических наук,
АО «ВНПИпромтехнологии»
АО «Ведущий научно-исследовательский
институт химической технологии»

Защита состоится «19» марта 2024 г. в 11-00 на заседании диссертационного совета Д 99.1.056.03 при «Высокотехнологическом научно-исследовательском институте неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» по адресу 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «ВНИИНМ» и на сайте www.bochvar.ru

Автореферат диссертации разослан «___» января 2024 г.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим отправлять по адресу: 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а.

Учёный секретарь заседания
диссертационного совета Д 99.1.056.03
кандидат технических наук

И.Г. Лесина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Обращение с бериллийсодержащими отходами является актуальной проблемой в связи с повышающимися экологическими требованиями по обеспечению безопасности предприятий, работающих с бериллием. После распада Советского Союза наша страна оказалась лишённой собственного бериллиевого производства с полным технологическим циклом. В настоящее время Госкорпорация «Росатом» ведёт работы по этой теме в рамках проекта «Разработка опытно-промышленной технологии получения гидроксида бериллия, оксида бериллия и металлического бериллия с выпуском экспериментальных партий» (ЕОТП-МТ-379, приказ №1/1731-П от 23.12.2021 г.).

Перспектива создания установок управляемого термоядерного синтеза давно привлекает исследователей всего мира, так как это направление является одним из путей преодоления всемирного дефицита электроэнергии. Наиболее доступным из всех известных вариантов термоядерного синтеза считается реакция слияния ядер тяжелых изотопов водорода: стабильного дейтерия и бета-радиоактивного трития с периодом полураспада 12,32 года. При этом первая стенка токамаков – установок для термоядерного синтеза в тороидальном плазменном шнуре, как правило, облицовывается металлическим бериллием, так как этот материал сочетает хорошие механические и коррозионные свойства с малым зарядом ядра бериллия, что важно для сохранения температуры плазмы в случаях попадания в неё материала первой стенки. Таким образом, бериллий, так же как дейтерий и тритий является важным компонентом современных термоядерных установок и перспективным материалом термоядерной энергетики. Однако бериллий и тритий представляют опасность при воздействии на человеческий организм и потому требуют соблюдения особых мер как на стадии проведения эксперимента, так и при обращении с отходами и выводом термоядерных установок из эксплуатации. При этом возникает задача совместной иммобилизации трития и бериллия в сложных отходах от эксплуатации термоядерных установок, которая ранее не рассматривалась. Например, при нормальной работе международного экспериментального термоядерного реактора ИТЭР ожидается образование порядка 1,5 кг мелкодисперсной бериллиевой пыли, загрязненной тритием, ежегодно.

Бериллий и его соединения – вещества 1 класса опасности. Максимальная токсичность бериллия проявляется у аэрозолей при попадании в органы дыхания. Предельно-допустимая концентрация бериллия в питьевой воде составляет 0,2 мкг/л, что многократно жёстче требований к содержанию ртути, кадмия, свинца и других тяжелых металлов.

Тритий обладает высокой радиотоксичностью и характеризуется сложностью иммобилизации. При окислении трития, то есть при образовании тритийсодержащей воды, токсичность его повышается в 10 000 раз. Вопросам иммобилизации тритийсодержащей воды в минеральных матрицах посвящено много работ. Однако достичь надежной фиксации трития, как правило, не удаётся и для захоронения тритийсодержащих отходов все равно требуется использование защитных герметичных контейнеров, препятствующих выходу трития в окружающую среду.

Степень разработанности темы исследования. В литературных данных по обращению с бериллийсодержащими отходами, описываются методы по извлечению бериллия. Также в литературных данных приводятся некоторые вещества для иммобилизации бериллия, но в них отсутствует технология иммобилизации, нет рекомендаций по использованию модифицированных бетонов для иммобилизации бериллия. По обращению с тритийсодержащими отходами в литературных данных описываются методы осаждения газообразного трития в металлогидриды, перевода тритированной воды в твёрдое состояние – остекловыванием, связыванием в кристаллогидраты, цементированием. В литературных данных отсутствуют упоминания об особенностях использования модифицированных бетонов для иммобилизации тритийсодержащих отходов.

Цели и задачи. Цель работы – определение закономерностей процесса иммобилизации в бетонных матрицах отходов, содержащих бериллий и тритий, и разработка на их основе технологии обращения с бериллий- и тритийсодержащими отходами.

Задачи, которые необходимо решить для достижения цели:

- разработка цементобетонных составов для иммобилизации бериллия и трития;
- исследование и сопоставление механических и эксплуатационных характеристик разработанных цементобетонных составов;
- исследование и сопоставление удерживающих способностей цементобетонных матриц по отношению к бериллию и тритию;
- разработка технологических регламентов процессов иммобилизации бериллийсодержащих и тритийсодержащих отходов для перевода их в безопасное состояние.

Научная новизна:

- получены новые данные по эмиссии различных форм бериллия при его выщелачивании из цементобетонных смесей различного состава;
- определены адгезионные характеристики цементобетонных смесей;
- установлена предельная удерживающая способность бетонных матриц по отношению к бериллию;
- проведено физико-химическое обоснование минеральных форм бериллия в цементобетонных матрицах, рентгенографическим методом

показано, что наиболее вероятной минеральной фазой бериллия при иммобилизации ФБА в них является лейцит;

- определены диффузионные характеристики трития в новых цементобетонных составах;

- установлено полное соответствие процессов выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- разработаны и рекомендованы новые составы для иммобилизации бериллий- и тритийсодержащих отходов в цементных компаундах с использованием модифицирующих добавок;

- проведено физико-химическое обоснование процессов иммобилизации бериллийсодержащих отходов для последующего безопасного захоронения;

- показана возможность использования иммобилизованных бериллиевых отходов в составе бетонных изделий для использования в бериллиевом производстве.

Методология и методы исследования. В работе были использованы следующие методы анализа: рентгеноспектральный анализ для определения состава твердых цементобетонных образцов; атомно-абсорбционный и ICP-MS анализ для определения химического состава выщелачивающих растворов; жидкостная сцинтилляция для определения изотопного состава выщелачивающей воды. При определении закономерностей выщелачивания бериллия и компонентов цементобетона был применен корреляционно-регрессионный анализ. Для определения минеральных фаз бериллия в цементобетонных матрицах был использован рентгенографический анализ.

Положения, выносимые на защиту:

- новые цементобетонные составы для иммобилизации бериллийсодержащих отходов;

- данные по эмиссии различных форм бериллия при его выщелачивании из цементобетонных образцов;

- адгезионные характеристики цементобетонных составов;

- предельная удерживающая способность бетонных матриц по отношению к бериллию;

- физико-химическое обоснование минеральных форм бериллия в цементобетонных матрицах;

- диффузионные характеристики трития в цементобетонных составах;

- данные процессов выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц;

- технология иммобилизации бериллий- и тритийсодержащих отходов.

Степень достоверности и апробация результатов обеспечивается использованием современных метрологически аттестованных методов в соответствии с действующими государственными стандартами;

протоколами испытаний, утвержденными приемочной комиссией, и практическим использованием полученных результатов.

Внедрение результатов.

В АО «ВНИИНМ» были проведены укрупнённые опытно-лабораторные испытания по иммобилизации бериллийсодержащих отходов в соответствии с технологическим регламентом ТР 230.004-19 (Акт № 230/055 от 02.09.2020 г.).

На основании результатов проведённых укрупнённых опытно-лабораторных испытаний по иммобилизации бериллийсодержащих отходов технологический регламент ТР 230.004-19 был внедрён в практику Отдела специальных неядерных материалов и технологий АО «ВНИИНМ» (Акт № 230/056 от 02.09.2020 г.).

По технологическому регламенту ТР 230.004-19 изготовлена опытная партия бетонных блоков, содержащих иммобилизованные бериллийсодержащие отходы, которая была использована в конструкции индукционной плавильной печи разложения кристаллов фторбериллата аммония бериллиевого производства.

Финансовая поддержка работы. Работы по иммобилизации бериллий- и тритийсодержащих отходов в АО «ВНИИНМ» имени академика А.А. Бочвара были профинансированы из средств специальных резервных фондов Госкорпорации «Росатом».

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач, обосновании результатов экспериментов, изложении научных положений и выводов, разработке КД и ТД для иммобилизации бериллийсодержащих и тритийсодержащих отходов и непосредственном проведении лабораторных и укрупнённых опытно-лабораторных испытаний по иммобилизации бериллийсодержащих отходов, а также в подготовке публикаций.

Апробация результатов. Результаты работы представлены на международных и российских конференциях в МИФИ, ВНИИХТ, ВНИИЭФ, ВНИИНМ.

Публикации. Опубликовано 17 работ: 10 статей (9 из которых входят в список рецензируемых журналов ВАК), 7 работ в материалах российских и международных конференций. Все работы опубликованы в соавторстве.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и кратко раскрыты стандартные пункты.

Глава 1 Литературный обзор. Представлен анализ литературных данных современного состояния иммобилизации бериллийсодержащих и тритийсодержащих отходов в России и за рубежом. Приводятся данные о методах иммобилизации бериллийсодержащих отходов, основными из которых являются остекловывание и цементирование. Приведены данные по методам иммобилизации тритийсодержащих отходов, таким как

связывание тритированной воды цеолитами, силикагелем и алюмогелем, получение металлгидридов, перевод в гидроксиды и кристаллогидратов солей металлов, включение в состав химически устойчивых твердых органических соединений, а также цементирование и остекловывание. В главе изложены теоретические основы иммобилизации бериллийсодержащих и тритийсодержащих отходов в цементобетоне. Глава завершается выводами, которые обосновывают актуальность и цель диссертационной работы и ставят задачи для решения поставленной цели.

Глава 2 Оборудование, материалы и методы исследований. В главе приведено оборудование, которое было задействовано при выполнении работы, материалы, методы исследований прочностных характеристик бетонных образцов (испытательный пресс CONTROLS модель 50-C23C02. 2000 кН), а также водонепроницаемости (установка УВФ-6) и морозостойкости. Методы исследований эмиссии бериллия и макрокомпонентов бетона в выщелачивающие растворы (спектрометр атомно-абсорбционный «МГА-915МД» и масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 ICP-MS), исследование химического состава бетонов (волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр «ARL ADVANT’X 4200W») исследование химической устойчивости образцов по выщелачиванию трития (анализатора изотопного состава воды Picarro L2130-i), исследование эмиссии трития в выщелачивающую воду (жидкостной сцинтилляционный альфа-бета радиометр TRI-CARB 4810 TR), исследования химического состава бериллийсодержащих смывных вод и исследования химического состава бериллийсодержащих твердых отходов (спектрометры атомно-абсорбционный «МГА-915МД» и «МГА-1000»), рентгенографические исследования по обнаружению минеральных фаз бериллия (рентгеновский дифрактометр X’Pert PRO MPD).

Глава 3 Экспериментальная часть.

Исследована возможность иммобилизации бериллия как в виде нерастворимого в воде соединения – порошка оксида бериллия BeO марки Н-4, отвечающего требованиям ТУ 95-143-79, так и в виде водорастворимого тетрафторобериллата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (далее – ФБА). Для этого были подобраны несколько типовых составов бетонных смесей.

Составы цементобетонных смесей, использованные при иммобилизации бериллия, приведены в таблице 1. Для подбора оптимального количества модифицирующих добавок в бетоне проводили исследование влияния их количества в смеси на минимальное содержание воды, при котором смесь становится подвижной. Установлено, что оптимальная концентрация

суперпластификатора 20 Gold SCC в цементнобетонной матрице составляет 1,3÷1,5 масс. % от массы цемента.

Таблица 1 – Цементобетонные составы для иммобилизации бериллия

№ серии	Цемент, г ПЦ-500 ГОСТ 10178-85	Песок, г ГОСТ 8736-2014	Вода, г ГОСТ Р 58144-2018	Тонкомолотые наполнители		Модифицирующие добавки		
				Микро-кремнезём, г ГОСТ Р 56178-2014	Известковая мука, г ГОСТ 14050-93	Супер-пластификатор 20 Gold SCC, г ГОСТ 24211-2008	Воздухововлекающая добавка Aer 200S, г ГОСТ 24211-2008	Стабилизатор St 4R, г ГОСТ 24211-2008
№1	700	1350	320	–	–	–	–	–
№2	700	1400	205	–	–	9,1	–	–
№3	700	1300	190	–	–	9,1	4,2	2,8
№4	460	680	320	100	600	6,9	1,8	-

Водоцементное отношение в бетонной смеси подбирали экспериментальным методом с учетом необходимых реологических характеристик, таких как удобоукладываемость и водоотделение приготовленной композиции.

Во всех случаях цементная смесь без добавок (состав № 1) имеет худшие значения механической прочности по сравнению с образцами, содержащими добавки суперпластификатора (составы № 2 и № 3) и немного большей механической прочностью по сравнению с составом № 4 (таблица 2).

Таблица 2 – Свойства цементобетонных составов

№ состава	Свойства бетонов		
	Прочность при сжатии, МПа	Водонепроницаемость, МПа	Марка морозостойкости
1	52,0	-	F100
2	70,3	2,0	F400
3	65,4	2,0	F1000
4	49,9	0,2	F200

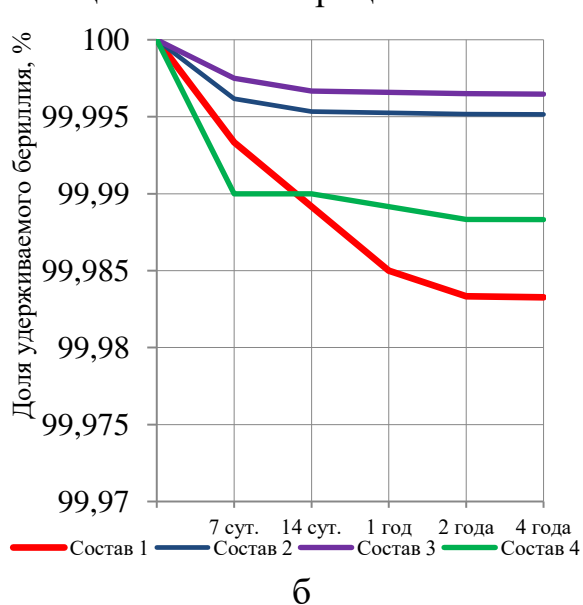
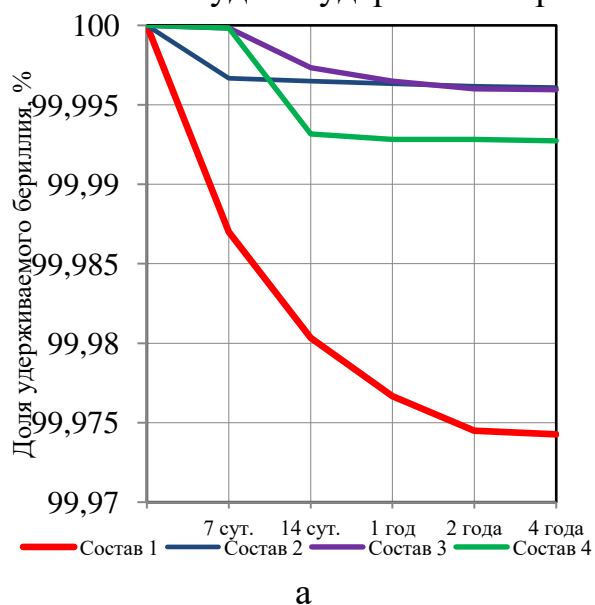
Если на начальной стадии твердения смесей процесс гидратации и кристаллообразования протекает более интенсивно в так называемом самоуплотняющемся бетоне (СУБ) (образец № 3), то по истечении полного срока твердения смесь № 2, содержащая только одну добавку, даже немного превосходит образец 3. Предел прочности при сжатии, определенный после 28 суток нахождения цементной матрицы на воздухе, для всех образцов выше указанного в нормативных требованиях минимального значения 4,9 МПа (50 кг/см²) для иммобилизации радиоактивных отходов. Использование в качестве наполнителя цементных компаундов известковой

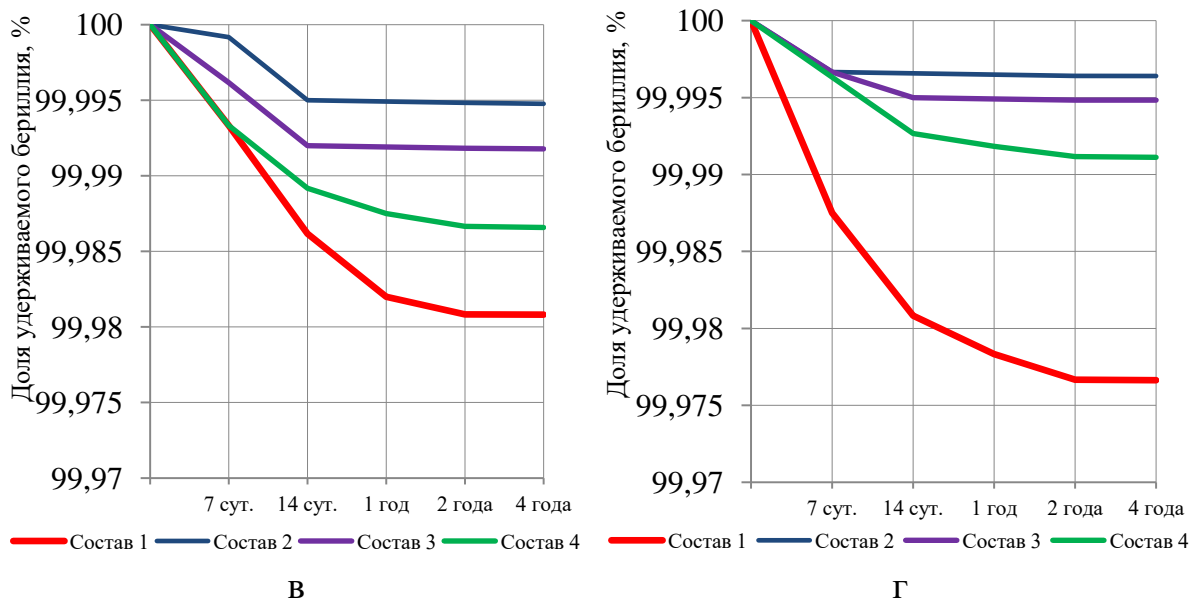
муки и кремнезема признано нецелесообразным, так как они ухудшают водонепроницаемость.

Наилучшую морозостойкость показал состав № 3. У всех модифицированных образцов морозостойкость выше требуемого уровня по ГОСТ Р 51883-2002, которая составляет не менее 30 циклов.

Способность бетонной матрицы к иммобилизации бериллия определяли по эмиссии бериллия при выщелачивании в воде и водных растворах карбоната и сульфата натрия, хлорида натрия. Оксид бериллия был введён в бетонный состав из расчета 2 г BeO на 1 литр воды. Из полученных таким образом цементных смесей приготавливали образцы для испытаний в виде усеченных конусов с диаметром оснований 40 и 65 мм и высотой 90 мм. Опытные образцы помещали целиком в выщелачивающий раствор, который через некоторое время меняли на новую порцию. Объем каждой порции выщелачивающего раствора составлял 300 мл. Эмиссию бериллия определяли по концентрации бериллия в растворах после выщелачивания (мг/л).

Эксперименты по выщелачиванию иммобилизованного оксида бериллия (рисунок 1) установили превосходство модифицированных составов. Выщелачивание бериллия со временем уменьшается. После 4 лет выдержки почти во всех случаях его концентрация находится на границе предела обнаружения (рисунок 1). Образец № 1, не содержащий добавок, показал наихудшее удержание бериллия в цементной матрице.





а) H_2O дис.; б) раствор $NaCl$;
 в) раствор Na_2CO_3 ; г) раствор Na_2SO_4
 Рисунок 1 – Концентрация бериллия в порциях различных
 выщелачивающих растворов при выдержке образцов

Выщелачивающие растворы не проявили количественных и качественных отличий, поэтому дальнейшие эксперименты проводили только на дистиллированной воде.

При внесении в модифицированные цементобетонные смеси бериллия в виде водорастворимого соединения ФБА иммобилизация оказалась ещё более эффективна (рисунок 2). Даже 20 г этого соединения, внесенные в 700 мл цементобетонной смеси (эквивалентно 5,9 г BeO на литр смеси), настолько надежно связываются матрицей, что выщелачивание в течение года не показало заметной эмиссии бериллия (рисунок 3). Содержание бериллия в выщелачивающем растворе после контакта с образцами, содержащими суперпластификатор (составы № 2 и 3), намного меньше ПДК бериллия в питьевой воде (ГОСТ 18294-2004). Дальнейшее увеличение концентрации бериллия в бетоне приводит к скачкообразному росту содержания бериллия в растворах выщелачивания, что говорит о пороговом характере связывания бериллия модифицированными цементобетонными смесями. Состав № 1 без пластифицирующих добавок и в этом случае намного хуже удерживает бериллий и не имеет при этом пороговой величины концентрации бериллия, до которой можно было бы гарантировать надежное его удержание.

Концентрация бериллия в цементобетонных смесях 2,12 г/л является предельной для иммобилизации, выше которой даже модифицированные цементобетонные матрицы перестают удерживать бериллий.

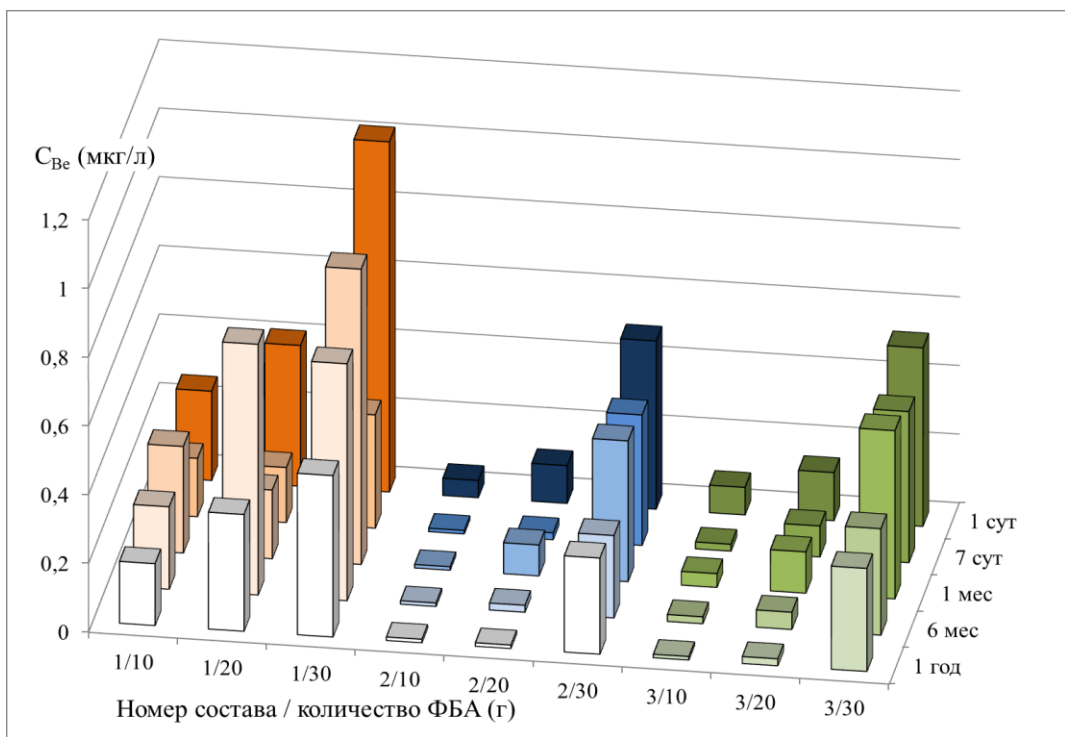


Рисунок 2 – Концентрации бериллия в растворах выщелачивания в зависимости от времени выдержки и количества бериллия в бетоне. Количество ФБА соответствует 700 мл – объему каждого состава

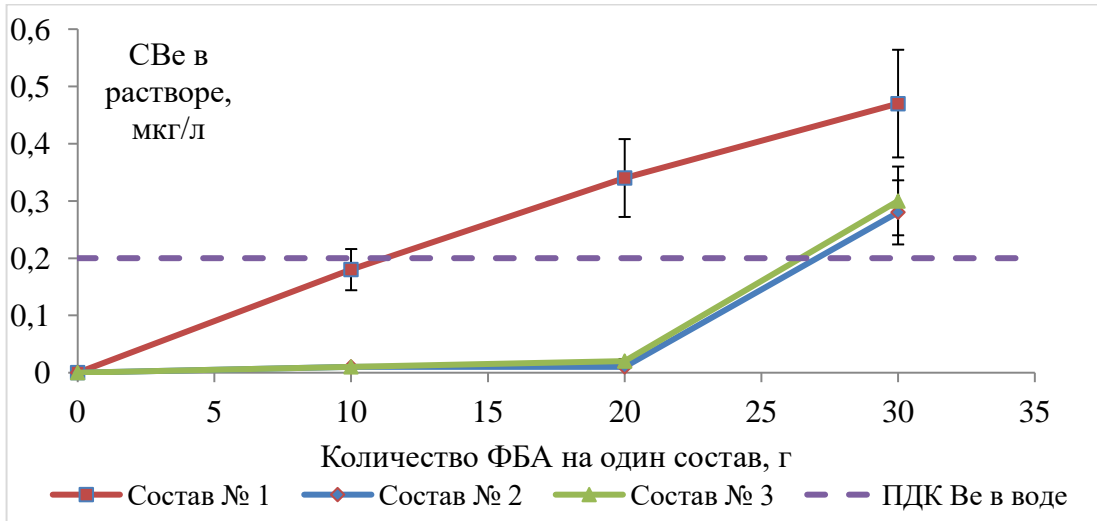


Рисунок 3 – Концентрации бериллия в растворах выщелачивания после года выдержки в зависимости от концентрации ФБА в образцах в сравнении с ПДК бериллия в питьевой воде

При определении возможных минеральных форм, которые образуются при иммобилизации водорастворимых соединений бериллия, был применен корреляционно-регрессионный анализ для определения взаимосвязи процессов выщелачивания бериллия и других компонентов цементобетона.

Была установлена взаимосвязь между процессами выщелачивания бериллия и алюминия (рисунок 4), с выщелачиванием других компонентов цементобетонного камня явной корреляции не выявлено (таблица 3).

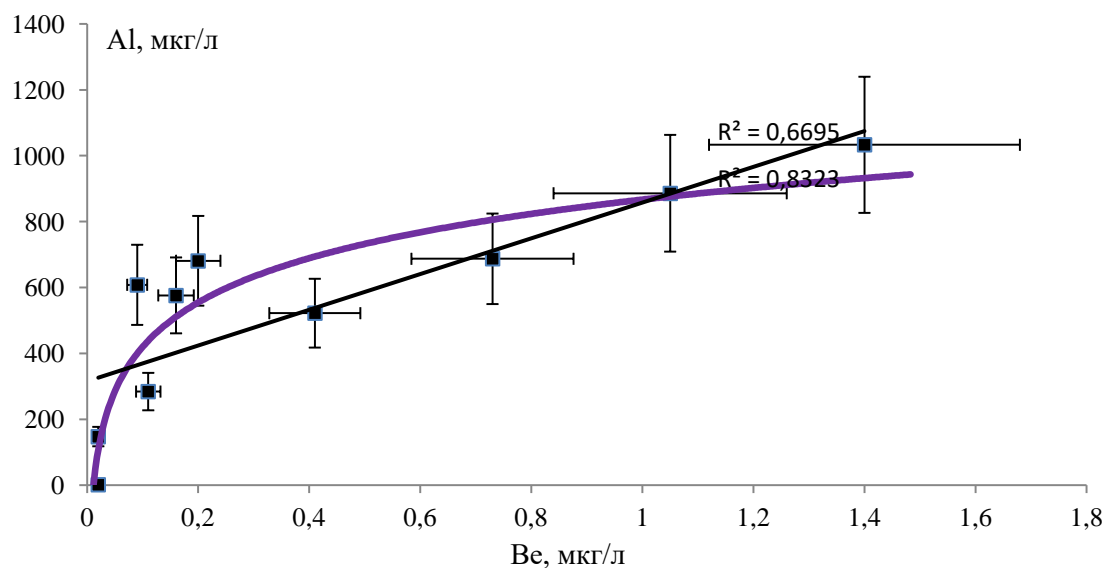


Рисунок 4 – Корреляция концентраций выщелоченного алюминия с концентрациями выщелоченного бериллия в экспериментах с содержанием бериллия 2,12 г/л (20 г ФБА на один состав).

Таблица 3 – Поиск корреляции между массивами концентраций бериллия в растворах после выщелачивания бетона из образцов, содержащих 2,12 г бериллия, и концентраций, перешедших в раствор макрокомпонентов цементобетонного камня (мкг/л)

Сопоставляемые концентрации	Растворы после 1 суток выщелачивания	Растворы после 1 суток, 7 суток, 1 месяца и 6 месяцев выщелачивания
Be – Al	0,9896	0,6695 0,8323 (логарифмическая аппроксимация)
Be – Ca	0,0862	0,0012
Be – Fe	0,4242	0,5411
Be – Mg	0,8945	0,0068
Be – Na	0,5286	0,1863
Be – K	0,0402	0,0200

Идентичное поведение при выщелачивании алюминия и бериллия позволило предположить наличие в составе цементобетонного камня с иммобилизованным бериллием химических соединений и минералов, в которые входят оба этих элемента. В связи с этим наиболее вероятными минеральными формами бериллия при иммобилизации ФБА в

цементобетонных матрицах являются эвклаз, бавенит, аминовит, лейфит и миларит.

Методом рентгенографического анализа было показано что, наиболее вероятной минеральной фазой бериллия является лейфит в скрытокристаллической фазе.

При иммобилизации нерастворимого оксида бериллия и металлического порошка бериллия был предложен механизм адгезионного удержания его частиц в цементобетонной матрице. Для подтверждения этого были проведены исследования адгезионного сцепление цементобетонных составов с пластинами из оксида бериллия. Образцы для испытания представляли собой бетонные столбики высотой 70 мм и диаметром 14,5 мм, сформированные заливкой цементобетонной смеси в пластиковую трубку, размещенную на керамической подложке из оксида бериллия марки Н-4 диаметром 25 мм и толщиной 2 мм. Подложка из керамики оксида бериллия являлась как частью исследуемого образца, так и конструктивом для установки образца в нижний захват испытательной машины. Результаты механических испытаний образцов на отрыв пластины из оксида бериллия от бетона представлены в таблице 4 и на рисунке 5.

Испытания показали, что модифицированные составы № 2 и 3 обладают настолько высокой адгезией по отношению к керамике оксида бериллия, что под нагрузкой разрушение происходит по самой цементобетонной матрице, а отрыва пластины от образца практически не наблюдается. Кардинально отличается ситуация с образцом №1, без модифицирующих добавок. Легко видеть, что отрыв пластин оксида бериллия от бездобавочного бетона происходит почти по всей площади их контакта (рисунок 5).

Таблица 4 – Результаты механических испытаний бетонных образцов

№ образца	Состав № 1		Состав № 2		Состав № 3	
	Усилие, Н	Н/мм ²	Усилие, Н	Н/мм ²	Усилие, Н	Н/мм ²
1	26,8	0,162	51,2	0,310	7,1	0,043
2	19,7	0,119	25,1	0,152	24,7	0,150
3	16,8	0,102	41,9	0,254	27,6	0,167
4	26,5	0,161	46,2	0,280	28,6	0,173
5	27,6	0,167	15,0	0,091	19,7	0,119
6	32,9	0,199	41,2	0,250	27,6	0,167
7	42,1	0,255	85,7	0,519	73,9	0,448
8	18,3	0,111	115,8	0,702	150,2	0,910
9	63,5	0,385	59,5	0,361	52,0	0,315
10	39,6	0,240	209,8	1,272	73,9	0,448
11	51,3	0,311	28,0	0,170	41,9	0,254
12	57,8	0,350	97,9	0,593	6,1	0,037
Среднее	35,2	0,214	68,1	0,413	44,4	0,269



Состав № 1 (без добавок)

Состав № 2 (одна добавка)

Состав № 3 (три добавки)

Рисунок 5 – Подложки после механических испытаний

Для обоснования возможности применения дейтерия как имитатора для исследования процесса выщелачивания трития из цементобетонных матриц были сопоставлены процессы выщелачивания оксидов трития и дейтерия из цементобетонных матриц различного состава. Для этой цели были проведены исследования по выщелачиванию оксида трития и оксида дейтерия.

Для исследования были выбраны три варианта вяжущих: портландцемент ПЦ 500 ДОН, шлакопортландцемент ЦЕМ II/A-III 42,5 Н и гипсоглинозёмистый цемент ГЦ-60 (табл. 5). В большинство цементобетонных смесей для улучшения характеристик бетона была внесена пластифицирующая добавка Sika 20 Gold SCC.

Цементобетонные образцы получали, затворяя цементы водой с повышенным содержанием дейтерия (3000 ppm D₂O). Для того, чтобы избежать изотопного обмена образцов с влагой воздуха, при изготовлении экспериментальных образцов цементобетонные смеси, содержащие дейтерий, заливали в пластиковые трубы, герметизируя их торцы. После 28 суток цементобетонные столбики извлекали из оболочки и разрезали на части. Экспериментальные образцы после резки имели форму цилиндров с диаметром 21,3 мм и высотой от 15,6 до 19,4 мм. До проведения выщелачивания образцы хранили в герметичных контейнерах.

Таблица 5 – Составы исследуемых цементобетонных смесей для иммобилизации D₂O и НТО

№	Состав	Вязущее	Масса вяжущего на 1 л смеси, кг	Масса воды на 1 л смеси, кг	Добавка, г/кг вяжущего	Плотность смеси, кг/м ³
1	ПЦ0 (без добавки)	ПЦ 500 ДОН	1,342	0,572	–	1914
2	ПЦ	ПЦ 500 ДОН	1,698	0,432	8,86	2138
3	ШПЦ	ЦЕМ II/A-III 42,5	1,598	0,407	11,55	2014
4	ГЦ	ГЦ-60	1,706	0,384	7,1	2096

Выщелачивание оксида дейтерия из цементобетонных образцов исследовали путем их погружения в герметичные банки с 20-26 мл дистиллированной воды природного изотопного состава, не меняя воду в процессе всего эксперимента. Пробы воды для изотопного анализа (1 мкл) периодически отбирали шприцем через резиновую септу. Определение изотопной концентрации дейтерия в пробах воды от выщелачивания цементобетонных образцов проводили на анализаторе изотопного состава воды Picarro L2130-I методом спектроскопии поглощения света в ИК-диапазоне в многопоточных неаксиальных кюветах со сканированием по длинам волн.

Исследования по выщелачиванию оксида трития (НТО) проводили в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003. Для испытаний были изготовлены образцы кубической формы 2x2x2 см (рисунок 6) из цементобетонных смесей различного состава. Для их затворения использовали воду с удельной активностью по тритию $1,0 \cdot 10^7$ Бк/мл.



Рисунок 6 – Внешний вид цементобетонных образцов с иммобилизованным тритием

Выщелачивание трития проводили в герметичных банках последовательно порциями воды объемом 80 мл, заменяя их на свежую воду после 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 суток выщелачивания. Воду, контактировавшую с образцами, анализировали на содержание трития. Активность растворов после выщелачивания трития из цементобетонных образцов определяли на альфа-бета радиометре TRI-CARB 4810 TR методом жидкостной сцинтилляции.

На основе данных изотопного анализа и активности трития в растворах выщелачивания двух серий экспериментов были определены степени выщелачивания изотопов водорода и другие характеристики

цементобетонных образцов, содержащих дейтерий и тритий, на основе чего было проведено их сопоставление.

Степень выщелачивания дейтериевой воды вычисляли по формуле (1):

$$F = \frac{(C_{\tau} - C_0)}{(C_{\infty} - C_0)} \quad (1)$$

где C_0 , C_{τ} и C_{∞} это концентрации дейтерия в воде выщелачивания соответственно в начальный, в текущий моменты времени и при полном изотопном уравнивании воды, содержащейся в цементобетонных образцах, с водой выщелачивания.

Степень выщелачивания трития из цементобетонных образцов определяли как отношение суммарной активности всех порций воды, контактировавшей с образцом на текущий момент времени, к исходной активности трития в соответствующем образце.

Зависимости интегральной степени выщелачивания трития от времени очень схожи с соответствующими зависимостями для дейтерия (рис. 7). Регрессионно-корреляционный анализ этих двух величин, соответствующих 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 суткам выщелачивания, показал их сильную корреляцию между собою, как для отдельных выборок, так и для всего массива экспериментальных данных.

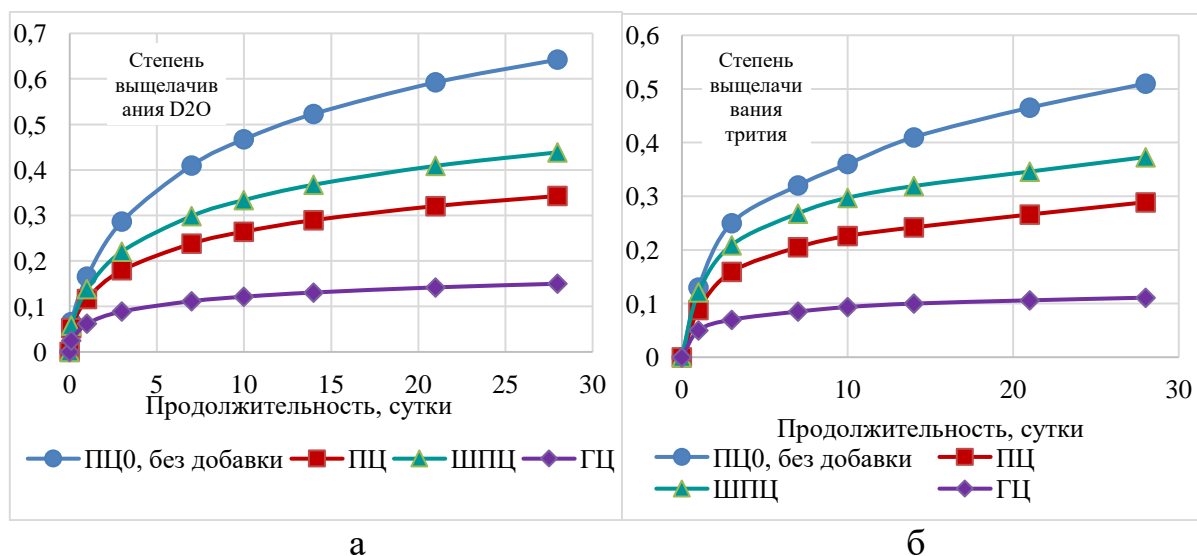


Рисунок 7 – Степень выщелачивания дейтерия (а) и трития (б) из цементобетонных образцов в разные моменты времени

Сильная корреляция между собою характеристик процессов выщелачивания трития и дейтерия ($R^2=0,995$), на которую не влияет различие методик экспериментов и методов анализа для разных серий экспериментов, даёт все основания для использования оксида дейтерия (тяжёлой воды) в качестве имитатора оксида трития при исследовании свойств цементобетонных матриц.

Эксперименты по проницаемости тритийсодержащей воды (НТО) через цементобетонный камень проводили на установке, изображённой на рисунке 7 а. Для этого был выбран образец, обладающий минимальной скоростью изотопного обмена. Из бетона состава № 2 (табл. 5) была изготовлена цилиндрическая мембрана диаметром $D = 21,3$ мм и толщиной $\delta = 2$ мм. Эксперимент выполняли при стандартных условиях, без разности давлений по обе стороны образца, но с разной концентрацией трития в воде: $4,7 \cdot 10^4$ Бк/мл и $0,95$ Бк/мл соответственно. Перед каждым измерением производили тщательное перемешивание объема жидкости. Убыль массы в результате пробоотбора учитывали при определении количества перенесенного трития.

Коэффициент диффузии трития рассчитывали по схеме с постоянной концентрацией диффундирующего вещества. Изменением содержания трития в исходном растворе пренебрегали. Количество прошедшего через мембрану вещества, Q рассчитывали по уравнению (2):

$$Q = S\delta \left[\frac{D_{\text{вн}}}{\delta^2} t - \frac{\varepsilon}{6} \right] \quad (2)$$

где S и δ – площадь и толщина мембраны, а $D_{\text{вн}}$ – коэффициент диффузии трития.

Методом наименьших квадратов определяли значение коэффициента диффузии $D_{\text{вн}}$, при котором различие между теоретическими и экспериментальными значениями количества прошедшего через мембрану трития минимально. Результаты моделирования представлены на рисунке 8 б.

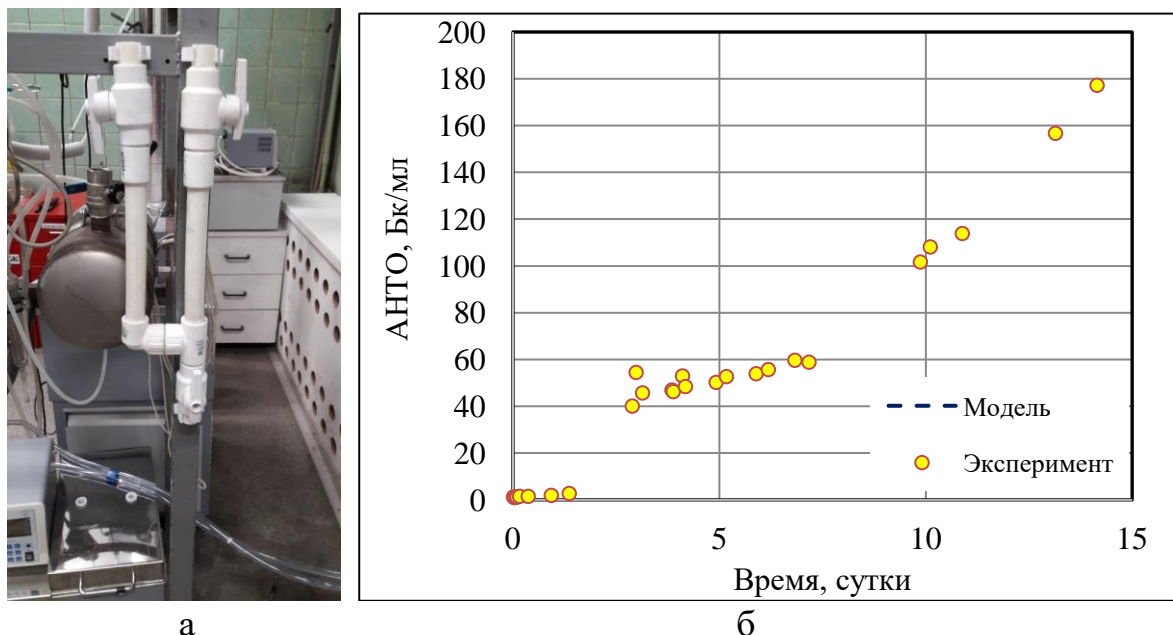


Рисунок 8 – Установка для определения проницаемости цементобетонных образцов по тритию (а) и результаты диффузионного эксперимента (б)

Из данных графика видно, что кривая имеет два участка увеличения концентрации трития: первый – исходное содержание трития в образце, второй – тритий, диффундировавший сквозь мембрану. Экспериментальные диффузионные данные $1,95 \cdot 10^{-12}$ м²/с хорошо совпали с ранее полученными данными. Если принять, что предельная глубина водопроницаемости цемента составляет около 150 мм, то в случае подтопления бетонных изделий с тритийсодержащими РАО грунтовыми водами время выхода трития с такой глубины составит приблизительно 300 дней. Это обосновывает применение гидроизоляции или внешней металлической оболочки при открытом хранении цементобетонных образцов с иммобилизованным тритием в качестве обязательного условия безопасности. Поскольку положительного влияния модифицирующих добавок на удержание трития в цементобетонной матрице не выявлено, то их применять для отходов, загрязненных только тритием, нецелесообразно. Для образцов, содержащих и тритий, и бериллий, рекомендуется использовать модифицированные бетоны с дополнительной степенью гидроизоляции для защиты от выхода трития в окружающую среду.

При совместной иммобилизации трития и бериллия был использован оплавленный бериллиевый порошок, загрязненный тритием в форме воды с тритиевой меткой. Для испытаний были изготовлены кубики размером 2х2х2 см из цементобетонной смеси на основе портландцемента ПЦ 500, в состав которых входил порошок бериллия (0,19 % масс.) и тритий в виде воды с удельной активностью 10^7 Бк/мл, которую использовали для затворения смеси. В ряд цементобетонных смесей вносили пластифицирующую добавку Sika 20 Gold SCC, которая, как было показано ранее, благотворно влияет на процесс иммобилизации бериллия. Контрольные образцы состава Т-1 были изготовлены без добавки бериллия для определения его влияния на удержание трития цементобетонной матрицей. Состав смесей приведен в табл. 6. Исследования выщелачивания трития и бериллия проводили также в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003

Таблица 6 – Составы исследуемых смесей для иммобилизации BeO

Состав	Цемент, г	Песок, г	Вода с меткой трития, г	Добавка Sika 20 Gold SCC, г	Бериллий, г
Т-1	14	25,8	4,2	0,2	-
BeТ-0	14	23,65	6,4	–	0,084
BeТ-1	14	25,8	4,2	0,2	0,084

Поведение трития в образцах, содержащих и не содержащих бериллий, полностью идентично и характеризуется высокой скоростью его выщелачивания в воду. Использование пластифицирующей добавки снижает количество воды затворяемой цементом, и соответственно снижает выход трития. Бериллий из образцов бетона с добавкой

суперпластификатора Sika 20 Gold SCC на основе поликарбоксилатов практически не переходит в выщелачивающий раствор (концентрация бериллия в большинстве проб не превышала ПДК в питьевой воде и была ниже предела обнаружения), тогда как образцы, изготовленные без использования пластификатора, заметно выделяют бериллий при выщелачивании цементобетонных образцов водой. Выщелачивание трития вначале идёт очень быстро, что связано с высокой подвижностью и обменоспособностью трития, находящегося в крупных порах. Затем происходило замедление процесса выщелачивания, связанное с переходом процесса изотопного обмена в глубинные поры.

За 28 суток из цементобетонного образца Вет-0, не содержащего пластификатора, выщелачивается почти половина всего заключённого в нём трития. Из образцов, приготовленных с использованием пластификатора, за это же время выходит около третьей части всего введённого в них трития.

Скорость выщелачивания трития из цементобетонных образцов на 28 сутки составила от 300 до 600 Бк/(см²·сут), а выщелачивание бериллия из наилучших образцов не превысило $6 \cdot 10^{-10}$ г/(см²·сут) и определялось пределом обнаружения прибора. Использование пластифицирующей добавки положительно влияет на процесс иммобилизации как трития, так и бериллия, кроме того, как было показано ранее, это повышает также такие эксплуатационные характеристики цементобетонных композитов как прочность, водонепроницаемость и морозостойкость. Поэтому можно рекомендовать использование пластифицирующей добавки Sika 20 Gold SCC или её аналогов на основе поликарбоксилатов при иммобилизации радиоактивных и высокотоксичных отходов в цементобетонных матрицах.

Глава 4 Предложения по обращению с бериллийсодержащими и тритийсодержащими отходами.

На основании выявленных закономерностей иммобилизации бериллия была разработана технология перевода твердых и жидких бериллиевых отходов в химически инертное состояние, приведенная в технологическом регламенте (ТР 230.004-19).

В соответствии с технологическим регламентом (ТР 230.004-19) в АО «ВНИИНМ» были выполнены укрупнённые опытно-лабораторные работы по иммобилизации бериллийсодержащих отходов. Иммобилизации подлежали бериллийсодержащие отходы в виде воды после мытья полов, оборудования, инструментов и оснастки; боя футеровки; химической посуды; оснастки; приспособлений; инструментов; элементов оборудования; зачисток и возгонов печей горячего прессования и термической обработки. Иммобилизацию отходов проводили в пластиковых ёмкостях объемом 20 литров (рис. 9).



а – бериллийсодержащие отходы, б – процесс иммобилизации бериллийсодержащих отходов, в – иммобилизованные отходы
Рисунок 9 – Процесс иммобилизации бериллийсодержащих отходов

Также были выполнены работы по иммобилизации 30,5 кг бериллийсодержащих отходов с изготовлением бетонных блоков для опор индукционной плавильной печи разложения ФБА (8 блоков размером 150x150x600 мм). Результаты химического анализа не выявили на поверхностях бетона бериллий.

На основании полученных результатов по иммобилизации тритийсодержащих отходов в АО «ВНИИНМ» была организована универсальная система перевода твердых, жидких и газообразных радиоактивных тритийсодержащих отходов в слабо эмитирующие и высокостойкие минеральные матрицы, разработан технологический регламент (ТР 230.004-19) и конструкция герметичного металлического контейнера для иммобилизации в бетонных матрицах тритийсодержащих РАО, образующихся в технологическом цикле предприятия.

Заключение

1. Разработаны и рекомендованы новые составы для иммобилизации бериллий- и тритийсодержащих отходов в цементных компаундах с использованием модифицирующих добавок.

2. Получены новые данные по эмиссии различных форм бериллия (BeO и $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$) при его выщелачивании из цементобетонных смесей различного состава.

3. Определены адгезионные характеристики цементобетонных смесей по отношению к оксиду бериллия и показано, что модифицированные цементобетонные смеси обладают адгезией, превышающей прочность самих образцов.

4. Установлена предельная удерживающая способность бетонных матриц по отношению к бериллию (2,12 г/л).

5. Проведено физико-химическое обоснование минеральных форм бериллия в цементобетонных матрицах. Как наиболее вероятные

минеральные формы бериллия при иммобилизации тетрафторобериллата аммония в цементобетонных матрицах отмечены эвклаз, бавенит, аминовит, лейфит и миларит.

6. Рентгенографическим методом показано присутствие в цементобетонных матрицах с иммобилизованным ФБА лейфита со скрытокристаллическим строением.

7. Определены диффузионные характеристики трития в новых цементобетонных составах и показано, что коэффициенты диффузии трития в них соответствуют ранее известным цементобетонным составам.

8. Сопоставлены процессы выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц и показана возможность использовать дейтерий в экспериментах в качестве имитатора трития.

9. Разработан технологический регламент иммобилизации ТР 230.004-19, примененный для перевода в безопасное состояние бериллийсодержащих технологических отходов производства АО «ВНИИНМ».

10. Разработан технологический регламент иммобилизации тритийсодержащих отходов АО «ВНИИНМ» ТР 230.003-19.

11. Изготовлена опытная партия бетонных блоков, содержащих иммобилизованные бериллийсодержащие отходы, использованная в качестве опоры индукционной плавильной печи бериллиевого производства.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Работы входящие в список рецензируемых журналов ВАК

1. Иммобилизация высокотоксичных бериллийсодержащих отходов в цементном компаунде с использованием суперпластификаторов из класса поликарбоксилатов / А.А. Семенов, Н.И. Шипунов, А.И. Жиделёв [и др.]. – Текст: непосредственный // Атомная энергия. – 2017. – № 122. – С. 93–98.

2. Оценка надёжности иммобилизации водорастворимых бериллийсодержащих отходов в модифицированных цементобетонных смесях / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, С.П. Заикин [и др.]. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2020. – № 1 (102). – С. 76–81.

3. Оценка надёжности иммобилизации тритийсодержащих отходов в слабо-эмитирующих высокостойких минеральных матрицах / Д.А. Коробейников, А.А. Букин, А.А. Семенов [и др.]. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2020. – № 2 (103). – С. 58–68.

4. Коробейников Д.А. Адгезионные испытания цементобетонных смесей для иммобилизации бериллийсодержащих отходов / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, В.В. Горлевский. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2021. – № 4 (110). – С. 36–41.

5. Коробейников Д.А. Исследование предельной удерживающей способности модифицированных цементобетонных матриц по отношению к высокотоксичным бериллиевым соединениям / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, Д.М. Хватов. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2021. – № 5 (111). – С. 42–47.

6. Коробейников Д.А. Физико-химическое обоснование процесса выщелачивания бериллия из цементобетонных матриц / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2022. – № 2 (113). – С. 43–55.

7. Иммобилизация материалов, содержащих тритий и бериллий, в цементобетонных матрицах / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, А.Н. Букин [и др.]. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2023. – № 1 (117). – С. 55–62.

8. Рентгенофазовое исследование цементобетонных матриц с иммобилизованным тетрафторобериллатом аммония / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, Е.Г. Ожогина, Ю.Н. Шувалова. – Текст:

непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2023. – № 2 (118). – С. 70–76.

9. Коробейников Д.А. Сопоставление процессов выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, А.Н. Букин [и др.]. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2023. – № 2 (118). – С. 86–96.

Работы, не входящие в список рецензируемых журналов ВАК

Оценка надёжности иммобилизации бериллийсодержащих отходов в модифицированных цементобетонных смесях / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, С.П. Заикин [и др.]. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2017. – № 2 (89). – С. 40–47.