

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ РАО

NEW RADWASTE CEMENTATION TECHNOLOGIES

А.С. БАРИНОВ, *к.т.н.*,
 А.П. ВАРЛАКОВ, *к.т.н.*,
 О.А. ГОРБУНОВА, *к.т.н.*,
 Ю.В. НЕВРОВ,
 А.В. ГЕРМАНОВ,
 (ГУП МосНПО «Радон»)

A.S. BARINOV, *Candidate of Technical Science*
 A.P. VARLAKOV, *Candidate of Technical Science*
 O.A. GORBUNOVA, *Candidate of Technical Science*
 Y.V. NEVROV,
 A.V. GERMANOV
 (SUE SIA Radon Moscow)

■ Развитие промышленности, появление все новых видов радиоактивных отходов, увеличение их объема и одновременно усиление контроля безопасности требуют постоянного совершенствования технологий обращения с РАО, в том числе и наиболее распространеного метода их кондиционирования – цементирования.

■ Industrial development along with the appearance of new type of radwaste, increased amounts of radwaste and stricter safety controls over it require that the radwaste management technologies improve continually. This is also true for the most common method of radwaste conditioning - cementation.

ПРОЛИВКА И ПРОПИТКА

Цементирование – один из основных технологических процессов ГУП МосНПО «Радон». Для различных видов ТРО применяются разные методы цементирования: проливка (для крупных фрагментов отходов) или пропитка цементным раствором.

Метод цементирования проливкой заключается в том, что цементный раствор наливается сверху на размещенные в контейнере отходы, под собственным весом проникает по каналам между частицами ТРО, заполняет пустоты между отходами, затвердевая, образует цементный компаунд, объем которого равен исходному насыпному объему ТРО.

При пропитке цементный раствор под давлением через зонд подают в донную часть контейнера с предварительно размещенными в нем ТРО (Способ цементирования твердых радиоактивных отходов, содержащих мелкозернистые материалы, Патент RU № 2142657 С1, 1999). Раствор, равномерно двигаясь снизу вверх, заполняет пустоты между частицами отходов и, затвердевая, образует цементный компаунд, объем которого также равен исходному насыпному объему ТРО.

Метод проливки и пропитки предполагает движение цементного раствора через насыпной слой отходов. Экспериментально подтверждено, что при этом первоначальное соотношение жидкой и твердой фаз раствора меняется. Причины данного явления состоят в следующем. Поскольку цементный раствор представляет собой суспензию, то диспергированные в воде частицы твердой фазы в процессе пропитки способны оседать на цементируемом материале. Это может привести к обеднению содержания цемента в растворе, в результате на последующие слои пропитываемого материала будет воздействовать состав с меньшим количеством цемента, с более высоким значением соотношения «вода/цемент» (В/Ц) (например, В/Ц исходного раствора – 0,6, а на выходе – 0,8-1,0), что в конечном итоге ведет к снижению прочности и стойкости цементного компаунда. Кроме того, на входе оседающие частицы цемента забивают

POURING AND IMPREGNATION

Cementation is one of the main processes employed by Radon Moscow. For various types of solid radwaste, different methods of cementation are used: pouring (for large waste fragments) or impregnation in a cement grout.

The essence of the pouring cementation process is that grout is poured over waste that is placed in casks, the grout then gravitates between the waste fragments filling all voids, and hardens, thus forming a cement compound whose volume is the same as the original volume of the as-loaded solid waste.

Impregnation implies that grout is pressure-fed to the bottom section of the cask with pre-loaded solid radwaste (Cementation Method for Solid Radwaste Containing Fine Materials, Patent of the Russian Federation RU No. 2142657 C1, 1999). The grout, as it moves evenly from the bottom up, fills the voids between the waste particles and hardens, again, thus forming a cement compound whose volume is identical to that of the original volume of the as-loaded solid waste.

Both pouring and impregnation methods envisage movement of grout through a layer of bulk-loaded radwaste. There is experimental proof that as the grout moves, its original liquid-to-solid phase ratio changes. The reasons for this phenomenon can be explained as follows. As the cement grout is, in essence, a suspension, the solid particles that are dispersed in water tend to settle on the material that is being cemented. This may lead to depletion of the cement content in the grout, thus causing a situation when each subsequent level of the material that is treated is exposed to a grout with smaller cement content, and higher water/cement ratio (W/C) (for example, the W/C ratio of the grout at inlet equals 0.6, whereas at outlet it may be 0.8-1.0), which ultimately reduces strength and resistance properties of the compound. In addition, the solids, as they settle near the inlet, clog the passages between fragments of the material that is treated thus hampering the continuation of the cementation process and further depleting of cement the grout that reaches the subsequent levels.

On the other hand, during the cementation process the liquid/solid balance in the grout may turn the other direction, as some types of solid radwaste, such as ash left over from incineration of flammable radwaste, are highly porous and adsorb a lot of water from the grout. Adsorption of water causes a re-

пустоты пропитываемого материала и препятствуют дальнейшему проведению процесса цементирования, еще более обедняя цементом проникающий в последующие слои раствор.

С другой стороны, в процессе цементирования возможно изменение количества не только твердой, но и жидкой фазы раствора, так как часто ТРО, например, зольный остаток от сжигания горючих твердых радиоактивных отходов, имеют пористую структуру и способны адсорбировать воду из цементного раствора. Адсорбция воды приводит к снижению В/Ц цементного раствора, и загустевший состав не способен далее проникать сквозь слои ТРО.

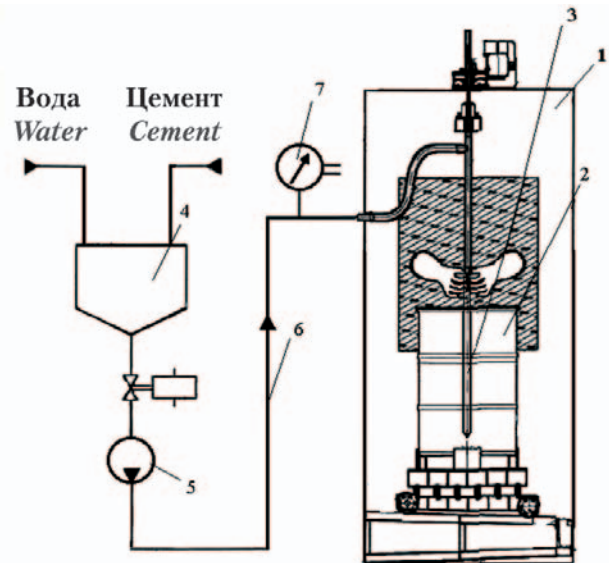
Таким образом, надежность процесса цементирования пропиткой или проливкой (иными словами, гарантия получения цементного компаунда требуемого качества по всему объему контейнера) складывается из двух основных факторов. Во-первых, это равномерность протекания процесса цементирования, то есть заполнение пустот и пор отходов по всему насыпному объему и предотвращение забивания первых слоев, во-вторых – сохранение свойств проникающего раствора.

ВИДЫ ТРО И ЦЕМЕНТНЫЕ РАСТВОРЫ

Методом проливки цементируют относительно крупные ТРО с размером фрагментов 50-150 мм. Это способ достаточно прост и может осуществляться с использованием обычного портландцемента.

При цементировании таких отходов совместно с ЖРО в составе раствора обязательно использовать бентонитовую глину – для снижения скорости выщелачивания радионуклидов. Однако практика показывает, что средний объем пустот в цементном компаунде, которые остаются при статичной проливке ТРО (без последующего вибрирования контейнера), может составлять до 7-8 % общего объема, а вибрирование приводит к повышенному отделению воды на поверхности компаунда. Поэтому при использовании обычного портландцемента для каждого определенного вида ТРО рецептура цементного компаунда должна быть точно подобрана и строго соблюдена в ходе технологического процесса. Качество проливки может быть улучшено за счет использования специальных цементов и добавок, позволяющих получить цементный раствор, более стойкий к расслаиванию, – тонкодисперсных цементов, бентонитовой глины, химических добавок-стабилизаторов. Так, если в составе цементного материала содержится около 30 масс.% тонкодисперсного цемента, то заметно повышается (главным образом за счет увеличения В/Ц) проникающая способность цементного компаунда при сохранении высокой стойкости к расслаиванию.

Цементирование ТРО с размером фрагментов 5-150 мм можно проводить только методом пропитки. Этот метод предполагает особый технологический режим проведения процесса, а также применение специального цементного материала, при использовании которого цементный раствор отличается высокой проникающей способностью и стабильностью.



1-герметичный бокс / airtight box; 2-контейнер с зольным остатком / cask with ash residue; 3-зонд / probe; 4-смеситель / mixer; 5-насос / pump; 6-трубопровод / pipeline; 7-манометр / manometer

Рис. 1. Схема опытно-промышленной установки цементирования пропиткой зольного остатка от сжигания радиоактивных отходов
Fig. 1. Diagram of pilot cementation plant for impregnation treatment of ash residue from radwaste incineration

duction of the W/C ratio in the grout, making the thickened grout unable to further penetrate into layers of radwaste.

Thus, reliability of the cementation process (in other words, guarantees that the full volume of the resulting compound will be of the required quality) is a function of two key factors. The first is uniformity of cementation – meaning that all voids and pores in the entire volume of the bulk-loaded waste will be uniformly filled and that the initial layers will not become clogged; and the second is maintaining the properties of the grout throughout the cementation process.

TYPES OF SOLID RADWASTE AND CEMENTATION GROUTS

Pouring is used on solid radwaste represented by relatively large fragments - 50-150 mm. This method is fairly simple and may be applied with regular Portland cement.

When such waste is cemented with inclusion of liquid radwaste in the grout, bentonitic clay must be used to reduce radio-



Рис. 2. Установка цементирования пропиткой ТРО в бочках 100 л и 200 л
Fig. 2. Impregnation treatment plant for waste pre-loaded into 100 l and 200 l drums



Рис. 3. Установка цементирования пропиткой ТРО в контейнерах марки КРАД
 Fig. 3. Impregnation treatment plant for waste pre-loaded into KRAD casks

В ГУП МосНПО «Радон» разработан и применяется специальный тонкодисперсный портландцемент с композиционной добавкой (Специальный цемент с композиционной добавкой СПЦК, ТУ 5734-001-56873527-2006), позволяющий получать высокопроникающие цементные растворы. Параметры технологического процесса и состав раствора определяются размерами фрагментов цементируемых ТРО.

Раствор может быть приготовлен на ЖРО с использованием обычного портландцемента при условии строгого соблюдения соотношения «ЖРО/цемент» (Р/Ц) в пределах 0,55-0,60 и линейной скорости пропитки в пределах 5-8 см/мин., поскольку процесс характеризуется значительным падением плотности цементного раствора по высоте пропитываемого материала. Использование ЖРО с содержанием солей свыше 30-50 г/л для приготовления пропитывающего цементного раствора нежелательно, так как это ухудшает качество компаунда.

СПЦК используется для улучшения параметров технологического процесса (расширения диапазона Р/Ц до 0,6-1,1), увеличения производительности (повышения линейной скорости пропитки до 20-50 см/мин.), а также повышения качества конечного цементного компаунда. При использовании СПЦК даже с относительно невысокой удельной поверхностью $S_{уд} = 6000-8000 \text{ см}^2/\text{г}$ плотность цементного раствора по высоте контейнера практически не изменяется.

На предприятии создано и эксплуатируется специальное оборудование (рис.1,2,3) для пропитки ТРО как в бочках (100 л и 200 л), так и контейнерах (НЗК, КРАД и т.д.).

При цементировании пропиткой зольного остатка с размером частиц 0,05-5 мм (Устройство для цементирования пропиткой мелкодисперсных радиоактивных и токсичных отходов. Патент RU № 2199164 С2, 2003) используется СПЦК с удельной поверхностью $S_{уд} = 10000-13000 \text{ см}^2/\text{г}$. Цементный раствор при В/Ц=0,8-1,0 с добавкой химического стабилизатора 1-2 масс. % подается под давлением 0,02-0,10 МПа, линейная ско-

nuclides leaching rate. As practice shows, however, the average volume of voids in the cemented compound which remain unfilled as a result of static pouring (i.e. no subsequent application of vibration action) may be as high as 7-8 % of the total voids volume, whereas vibration leads to increased separation of water on the surface of the compound. Thus, when regular Portland cement is used, the recipe for the cement compound for each type of radwaste has to be selected very carefully and maintained thoroughly throughout the process. The quality achieved by the grout-pouring process may be improved through the application of special cements and additives that make the grout more resistant to layering – such as fine cements, bentonitic clay, chemical stabilisers. For instance, if the cement material contains about 30 weight % of fine cement, it improves noticeably (mainly due to the higher W/C ratio) the penetrability of the grout while keeping it resistant to layering.

Solid radwaste with fragment sizes between 5 and 150 mm can only be cemented by impregnation. This method is highly specific in terms of the process and requires utilisation of a special cement material that makes the grout more penetrating and stable.

Radon Moscow has developed and is using a special fine Portland cement with a composite additive (Special Cement With SPCK Composite Additive, Specification TU 5734-001-56873527-2006) to make highly penetrating grouts. Process parameters and grout composition are determined depending on the size of radwaste fragments in the specific waste batch.

The grout may be made using liquid radioactive waste utilising normal Portland cement provided that the liquid waste/cement (L/C) ratio is strictly observed to be within 0.55-0.60 and that the linear penetration rate of the grout is kept within 5-8 cm/min, as this process is characterised by a significant reduction of grout density along the height of the cemented material. It is undesirable to use liquid radwaste with salt contents above 30-50 g/l for grout-making as it deteriorates the quality of the resulting compound.

The SPCK composite is used to improve the process parameters (extend the L/C ratio range to 0.6-1.1), increase productivity (enhance the linear rate of impregnation to 20-50 cm/min), and obtain better-quality final compound. When the SPCK is used, the density of grout remains practically uniform along the full height of the cask even when the additive has a relatively small specific surface $S_{spec} = 6000-8000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Radon Moscow has also built and uses special equipment (see fig. 1, 2, 3) for impregnation of solid radwaste loaded into drums (100 l and 200 l), and casks (NZK, KRAD, etc.).

When impregnating ash residue with particle size of 0.05-5 mm (Unit for Impregnation Cementation of Finely Dispersed Radioactive and Toxic Waste. Patent of the Russian Federation RU No. 2199164 C2, 2003), the SPCK with specific surface of $S_{spec} = 10000-13000 \text{ cm}^2/\text{g}$ is used. The grout that has the W/C ratio of 0.8-1.0 and includes a chemical stabiliser accounting for 1-2 weight % is fed under pressure (0.02-0.10 MPa) resulting in the linear impregnation rate of 4-8 cm/min (see O. A. Gorbunova, Cementation of Solid Radioactive Waste by Highly Penetrating Grouts. Thesis Paper, SUE SIA Radon Moscow, 2004). Precise parameters are determined from the extent of the grout density reduction ($\Delta\rho = \rho_{\text{in lower layers of waste}} - \rho_{\text{top of cask}}$), which has to be equal or above a value which guarantees that the resulting compound will have a strength of 5 MPa. It has been established through experiments that the minimum

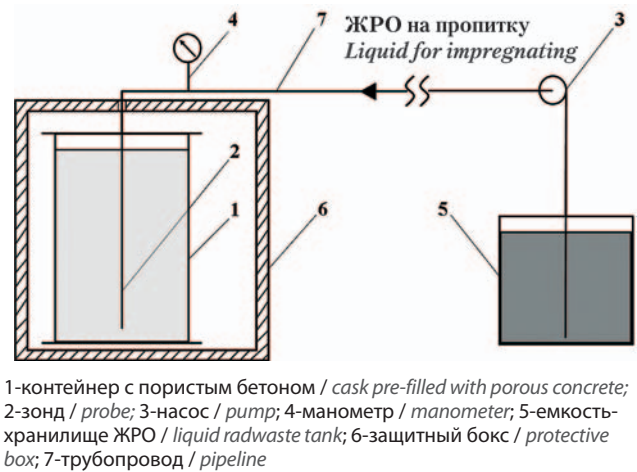
рость пропитки составляет 4-8 см/мин (Горбунова О.А. Цементирование твердых радиоактивных отходов методом пропитки высокопроницаемыми растворами. Дисс. на соискание уч. ст. к.т.н., М., ГУП МосНПО «Радон», 2004). Точные значения параметров определяются по величине снижения плотности цементного раствора ($\Delta\rho = \rho_{\text{в нижних слоях ТРО}} - \rho_{\text{вверху контейнера}}$), которая должна быть не меньше значения, гарантирующего образование компаунда с прочностью 5 МПа. Экспериментально установлено, что минимально допустимая $\Delta\rho$ цементного раствора в ходе пропитки зольного остатка составляет около 6 % от исходного значения плотности. Для снижения выщелачивания радионуклидов из компаунда, полученного пропиткой, в составе высокопроницаемого цементного раствора возможно использовать бентонитовую глину (1-2 масс.%) и, как следствие, пластификатор для восстановления текучести (например, С-3 в количестве 0,1-0,5 масс.%).

ЦЕМЕНТИРОВАНИЕ «ПРОБЛЕМНЫХ» ЖРО

Специалисты «Радона» разработали новую технологию цементирования «проблемных» ЖРО пропиткой пористого бетона (Способ кондиционирования жидких радиоактивных отходов. Заявка на Патент RU № 2007142455 от 19.11.2007 г). К таким отходам можно отнести органические жидкости (масла, растворители, экстрагенты, сцинтилляционные смеси и т.д.), слабокислые водные солевые растворы, жидкости с высоким содержанием поверхностно-активных веществ, с повышенным содержанием α -излучающих радионуклидов. При их переработке предъявляются повышенные требования к радиационной безопасности технологического процесса. Разработанная технология позволяет цементировать небольшие количества «проблемных» ЖРО непосредственно в местах образования (на ядерных объектах) без использования стационарной установки цементирования.

Предварительно в стандартной бочке (100 л или 200 л) по специальной технологии из особого цементного материала изготавливается бетонная пористая матрица. Пористый бетон оставляют твердеть 28 суток, до завершения основных процессов гидратации цемента. Полученный бетон характеризуется следующими показателями: прочность на сжатие 6-10 МПа, плотность – 0,7-0,9 см³/г, объемная доля пустотного пространства – до 70 % объема, средний размер пор – 0,1-0,05 мм. В пустотное пространство методом пропитки через заранее установленный зонд (рис. 4) закачивают «проблемные» ЖРО, которые надежно фиксируются в порах бетонной матрицы. Давление подачи ЖРО при пропитке составляет 0,15-0,3 МПа. К настоящему времени достигнуто наполнение отходами 50-65 % объема компаунда, в зависимости от вида «проблемных» ЖРО.

Разработанные в ГУП МосНПО «Радон» методы, технологии и оборудование цементирования РАО, позволяющие переводить радиоактивные отходы в формы, безопасные для длительного хранения, прошли проверку временем и доказали свою надежность.



1-контейнер с пористым бетоном / cask pre-filled with porous concrete; 2-зонд / probe; 3-насос / pump; 4-манометр / manometer; 5-емкость-хранилище ЖРО / liquid radwaste tank; 6-защитный бокс / protective box; 7-трубопровод / pipeline

Рис. 4. Схема опытно-промышленной установки пропитки пористого бетона жидкими радиоактивными отходами
Fig. 4. Pilot plant for porous concrete impregnation with liquid radwaste

permissible $\Delta\rho$ of the grout used for impregnation of ash residue is about 6 % of the original density. In order for leaching of radionuclides from the resulting compound to be reduced, the composition of the grout may be enhanced with the addition of bentonitic clay (1-2 weight %) and, as a consequence, a plasticiser to restore fluidity (for instance, 0.1-0.5 weight % of C-3).

CEMENTATION OF 'PROBLEMATIC' LIQUID RADWASTE

Radon specialists have also developed a new technology for cementation of 'problematic' liquid radwaste by impregnating porous concrete with it (Liquid Radioactive Waste Conditioning Method. Patent Application RU No. 2007142455 of 19.11.2007). Such waste may be represented by organic liquids (oils, solvents, extractants, scintillation liquids, etc.), weak-acid solutions of salt in water, liquid with high content of surface-active substances, liquids with high content of α -emitting radionuclides. Processing of such waste is associated with stricter radiation safety measures. The technology that has been developed enables treatment of small amounts of such 'problematic' liquid radwaste directly where they are generated (that is, nuclear sites) without the aid of a stationary cementation plant.

Before the start of the process, a porous concrete matrix is created in a standard drum (100 l or 200 l) from a special cement material using a special technology. The porous concrete is then left to cure for 28 days, until the main cement hydration processes finish. The resulting concrete has the following properties: compression strength 6-10 MPa, density 0.7-0.9 cm³/g, volumetric share of voids up to 70 % of the total volume, average pore size 0.1-0.05 mm. A pre-installed probe (see fig. 4) is used to inject the problematic waste into the voids, securing the waste in the pores of the concrete matrix. The liquid radwaste feeding pressure is 0.15-0.3 MPa. As of today, 50-65 % filling of the compound's volume has been achieved, depending on the specific type of 'problematic' radwaste.

The radwaste cementation methods, process and equipment developed by Radon Moscow have stood the test of time and proven their reliability, and are now being successfully used for conversion of radioactive waste into forms that are safe for long-term storage.