

Отверждение борсодержащих ионообменных смол алюминатным связующим

© О. А. Кононенко^{*а}, В. В. Милютин^{**а}

^а Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; e-mail: *koa1978@mail.ru, **vmilyutin@mail.ru

Получена 25.09.2018, после доработки 25.09.2018, принята к публикации 25.12.2018 УДК 621.039.733,735,736,85

Исследовано отверждение смеси ионообменных смол (ИОС), состоящей из катионита в натриевой форме и анионита в тетраборатной форме, с использованием связующего на основе алюмината кальция марки ВГКЦ-75-05 состава $\text{CaO} \cdot 1.64\text{Al}_2\text{O}_3$. Показано, что при отвержении алюминатом кальция основной продукт гидратации, отвечающий за прочность матрицы, – катонит $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – под действием $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ разлагается, что приводит к получению матриц с низкой прочностью. Для предотвращения этого процесса смесь ИОС перед отверждением обрабатывали раствором нитратов щелочноземельных металлов (Са, Sr, Ва) для понижения реакционной способности $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -ионов за счет образования нерастворимых тетраборатов щелочноземельных металлов. Для уменьшения выщелачивания ^{137}Cs при отверждении вносили сорбент, селективный к цезию – диатомит или клиноптилолит, поверхность которых предварительно модифицировали катионным полимером. Проведение отверждения в вышеописанных условиях позволяет получать алюминатные матрицы с повышенным наполнением по ионообменным смолам, удовлетворяющие всем требованиям к цементированным твердым радиоактивным отходам.

Ключевые слова: отработанные ионообменные смолы, цементирование, алюминат кальция, выщелачивание цезия, ионный обмен, бораты.

DOI: 10.1134/S0033831119050113

В результате эксплуатации АЭС образуются значительные количества отработанных ионообменных смол (ИОС). На АЭС с реакторами ВВЭР отработанные смолы представляют собой смесь сульфокатионита с сильноосновным анионитом, преимущественно в тетраборатной форме. Наиболее известным и простым способом изоляции ИОС является цементирование. Использование для этих целей портландцемента затруднительно из-за ионного обмена между катионитом и продуктами гидратации портландцемента, что приводит к разрушению портландцементных матриц [1].

Для отверждения ИОС предложены связующие с повышенной алюминатной составляющей – глинозёмистый цемент (ГЦ) и высокоглинозёмистый цемент (ВГКЦ) с содержанием 40 и 74 мас% Al_2O_3 соответственно [2]. При отверждении ими смеси ИОС, состоящей из 50% сульфокатионита и 50% сильноосновного анионита, можно получить качественные матрицы, содержащие 15–19 мас% ИОС. Успех применения алюминатных цементов связан с тем, что продукты их гидратации устойчивы к ионному обмену с катионитом [3].

Эксперименты по отверждению смесей ИОС алюминатными связующими проводили с анионитом в нитратной форме. Однако при замене нитратной формы на тетраборатную получить прочные матрицы не удалось. Низкая прочность таких матриц может быть обусловлена реакцией между $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ из анионита и алюминатным цементом, приводящей к образованию менее растворимых соединений, чем обычные продукты гидратации этих цементов. Та-

ким образом, на сегодняшний день не существует эффективного способа цементирования борсодержащих ИОС. Необходимо отметить, что в связи с вводом в эксплуатацию новых мощностей на АЭС с ВВЭР доля борсодержащих отработанных ИОС будет возрастать. Это делает актуальным поиск способов цементирования таких ИОС.

Целью настоящей работы было выяснение причин низкой прочности матриц алюмината кальция на основе гидратированного ВГКЦ, содержащих смеси ИОС с анионитом в форме $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, и поиск путей повышения качества таких матриц. Согласно требованию ГОСТ Р 51883–2002, основными критериями качества являются: прочность при двухстороннем сжатии не ниже 5 МПа, прочность после выдержки в воде в течение 90 сут не ниже 5 МПа, средняя скорость выщелачивания за 90 сут не выше $1 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут).

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие материалы: алюминат кальция (цемент) марки ВГКЦ-75-05 (ТУ 5737-006-00284345–99; состав, мас%: Al_2O_3 не менее 75, СаО не более 20, SiO_2 не более 1.3); диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области (порошок со средним размером частиц 12 мкм, ТУ 5716-019-25310144–2009); клиноптилолит Шивыртуйского месторождения Читинской области [содержит 50–60% цеолита состава $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})_3(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; перед использованием измельчали до размеров частиц менее 250 мкм]; сульфокатионит марки КУ-2×8 на стирол-дивинилбензольной основе (статическая обменная емкость сухого катионита по H^+

3.24 ммоль/г); анионит АВ-17×8 на стирол-дивинилбензольной основе (содержит триметиламмонийные группы, статическая обменная емкость сухого анионита по СГ 2.3 ммоль/г); поли(диаллилдиметиламмонийхлорид) (ПДАДМАХ) марки ВПК-402 (ТУ 6-05-2009-238–86, изм. 1).

При вычислении изменения объема отходов при отверждении смеси ионообменных смол, состоящей из 50 мас% КУ-2 и 50 мас% АВ-17, предполагали, что масса набухших смол равна удвоенной массе сухих смол, а объем набухших смол численно равен массе сухих смол, умноженной на 1.85. Процентное содержание ИОС в матрицах определяли по массе изначально взятых сухих ИОС.

Нужные ионные формы ИОС получали, обрабатывая в динамическом режиме КУ-2×8(H⁺) или АВ-17×8(СГ) растворами солей, содержащих необходимый ион.

Перед отверждением сухие ИОС набухали в дистиллированной воде при требуемом водоцементном отношении в течение 2 ч. При изучении выщелачивания радионуклидов вносили метку ¹³⁷Cs (без носителя) в количестве (1–2)·10⁷ Бк/л и проводили сорбцию ¹³⁷Cs на ионообменных смолах в течение 2 ч при периодическом перемешивании. При проведении отверждения ИОС в присутствии солей щелочноземельных металлов в смесь вносили растворы нитратов кальция, стронция или бария в мольном соотношении [Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺] : [В₄О₇²⁻] = 1 : 1 и периодически перемешивали систему около 2 ч. При необходимости вносили сорбент – диатомит или клиноптилолит. Поверхность сорбента для лучшей совместимости с матрицей предварительно модифицировали ПДАДМАХ согласно работе [4]. После внесения сорбента проводили сорбцию ¹³⁷Cs в течение 1 сут при периодическом перемешивании. Затем вносили цемент марки ВГКЦ-75-05 и перемешивали систему до получения однородной массы. Образующую суспензию разливали в емкости для формирования матриц, герметично закрывали и выдерживали при 25°С в течение времени, необходимого для набора матрицами прочности.

Коэффициенты распределения цезия на сорбентах определяли согласно работе [5]. Прочность матриц при двустороннем сжатии определяли при помощи гидравлического пресса марки ВПРГ, развивающего усилие до 4 т. Водостойкость матриц определяли согласно работе [6]. Выщелачивание ¹³⁷Cs из матриц определяли согласно ГОСТ 29114–91 и работе [7].

Удельную активность радионуклида ¹³⁷Cs в растворах определяли радиометрическим методом по γ -излучению с использованием универсального спектрометрического комплекса (УСК) «Гамма плюс» со сцинтилляционным блоком детектирования СБДГ-01.

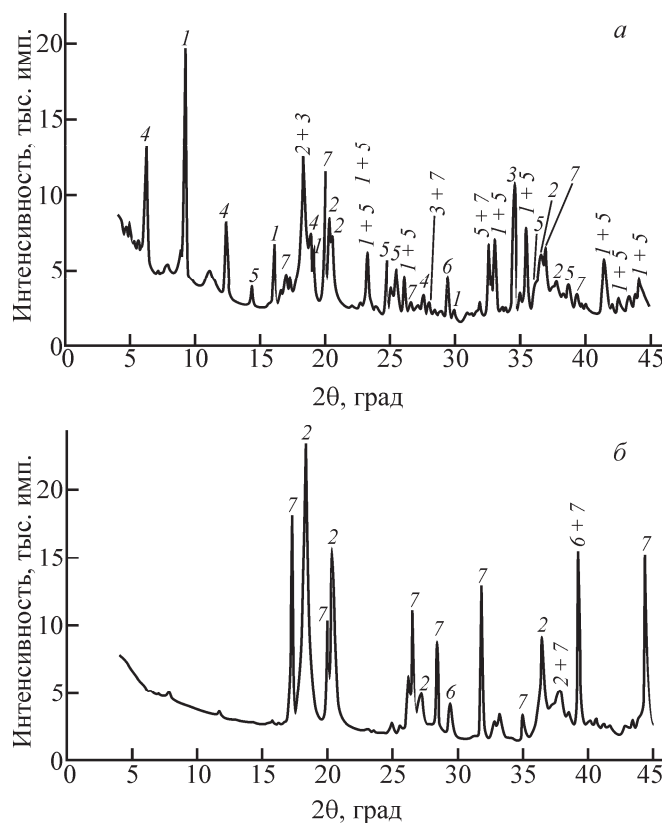


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов гидратации алюмината кальция марки ВГКЦ-75-05 в присутствии смеси сульфокатионита КУ-2(Na⁺) и сильноосновного анионита АВ-17 в В₄О₇²⁻ (а) и NO₃⁻ (б) форме. Массовое соотношение при гидратации: вода : ВГКЦ-75-05 : КУ-2 : АВ-17 = 0.7 : 1 : 0.15 : 0.15. Кристаллические фазы: 1 – Са₆Аl₂[В(ОН)₄]_{3.8}(ОН)_{14.2}·20Н₂О, 2 – гиббсит Al(OH)₃, 3 – портландит Са(ОН)₂, 4 – Al₂СаН_{15.68}О_{11.84}, 5 – β-Са[В(ОН)₄]₂, 6 – кальцит СаСО₃, 7 – катоит Са₃(АlО₃)₂·6Н₂О.

Рентгеновские дифракционные измерения проводили на дифрактометре Еmргеаn (излучение CuK_α, при расчетах учитывали две длины волны – 1.5406 и 1.5444 Å с соотношением интенсивностей в дублете 2 : 1) с увеличенным временем сбора данных.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы матриц на основе гидратированного алюмината кальция (АК), содержащих смесь КУ-2(Na⁺) с АВ-17 в форме В₄О₇²⁻ или NO₃⁻. Из рис. 1 видно, что в отсутствие В₄О₇²⁻ основными кристаллическими фазами матрицы являются катоит Са₃(АlО₃)₂·6Н₂О и гиббсит Al(OH)₃. Рентгенофазовый анализ матриц АК с В₄О₇²⁻ показывает, что в них в качестве основной кристаллической фазы присутствует Са₆Аl₂[В(ОН)₄]_{3.8}(ОН)_{14.2}·20Н₂О. Рефлексы катоита практически отсутствуют, при этом известно, что именно фаза катоита определяет прочность цементных компаундов [8]. Резкое снижение количества катоита объясняет низкую прочность матриц АК в присутствии В₄О₇²⁻. По-видимому, катоит при реакции с В₄О₇²⁻ распадается на 3 фазы: Са₆Аl₂[В(ОН)₄]_{3.8}(ОН)_{14.2}·20Н₂О, более

Таблица 1. Параметры отверждения и прочностные характеристики матриц на основе гидратированного алюмината кальция марки ВГКЦ-75-05, содержащих смесь КУ-2(Na^+) с АВ-17($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$), обработанных нитратами кальция, стронция или бария.^a Массовое соотношение вода : ВГКЦ = 0.7 : 1

Содержание ИОС в матрице, мас%	Э в $\text{Э}(\text{NO}_3)_2$	t_c , сут	P_{90} , МПа	$P(\text{H}_2\text{O})$, МПа
15	–	0.25	1.8	–
15	Ca	15	8.6	9.2
15	Sr	15	9.8	9.8
15	Ba	15	10.5	11.2
0	–	0.13	8.0	7.6
0 ^b	–	18	6.6	5.6

^a t_c – время схватывания (затвердевания) растворцементной суспензии, P_{90} – прочность матрицы на 90-е сутки твердения, $P(\text{H}_2\text{O})$ – прочность после выдержки матрицы в воде в течение 90 сут.

^b Матрица содержит свежесаженный CaV_4O_7 (5% от массы ВГКЦ).

бедную Al по сравнению с катонитом, $\text{Al}_2\text{Ca}\cdot\text{H}_{15.68}\text{O}_{11.84}$, обогащенную Al по сравнению с катонитом, и $\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$.

Таким образом, главной проблемой, препятствующей получению прочных матриц при отверждении отработанных ИОС с анионитом в форме $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ цементом ВГКЦ, является высокая реакционная способность тетраборат-аниона по отношению к алюминатам кальция. Понизить реакционную способность $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ можно, связав его в нерастворимое соединение. При обработке перед отверждением смеси ИОС, состоящей из катионита и анионита в $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ форме нитратами щелочноземельных элементов образуются нерастворимые тетрабораты ЩЗЭ в виде отдельной фазы, при этом анионит переходит в NO_3^- форму.

Свойства матриц на основе АК, полученных при отверждении смеси КУ-2(Na^+) и АВ-17($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$), предварительно обработанной $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ без отмывки от продуктов реакции, приведены в табл. 1. В качестве сравнения в табл. 1 приведены свойства матриц, не обработанных солями щелочноземельных металлов, а также матриц, не содержащих ИОС.

Как видно из табл. 1, предварительная обработка смеси ИОС, где анионит находится в форме $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, солями $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ позволяет получить прочные матрицы. В ряду $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ прочность матриц растет. При этом наблюдается армирующий эффект ИОС: прочность матриц АК с ИОС превосходит прочность аналогичных матриц без ИОС и возрастает после длительной выдержки в воде. Характерной особенностью синтеза матриц АК с обработанными ИОС является длительное время схватывания и общее увеличение времени набора полной прочности. Данное явление связано, по-видимому, с осаждением тетраборатов ЩЗЭ на поверхности частиц цемента, что препятствует доступу воды к частицам цемента и соответственно вызывает замедление гидратации. Подтверждением этого являются результаты, полученные с использованием свежесаженного CaV_4O_7 (табл. 1).

На рис. 2 показаны зависимости скоростей выщелачивания ^{137}Cs и количества вымытого ^{137}Cs из алюминатных матриц, содержащих смесь ИОС с анионитом в тетраборатной форме, обработанную $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ без отмывки от SrV_4O_7 . Как видно из рис. 2, матрица АК не является барьером для миграции ^{137}Cs . За 90 сут выщелачивания она теряет большую часть радиоактивности, при этом скорость выщелачивания ^{137}Cs все

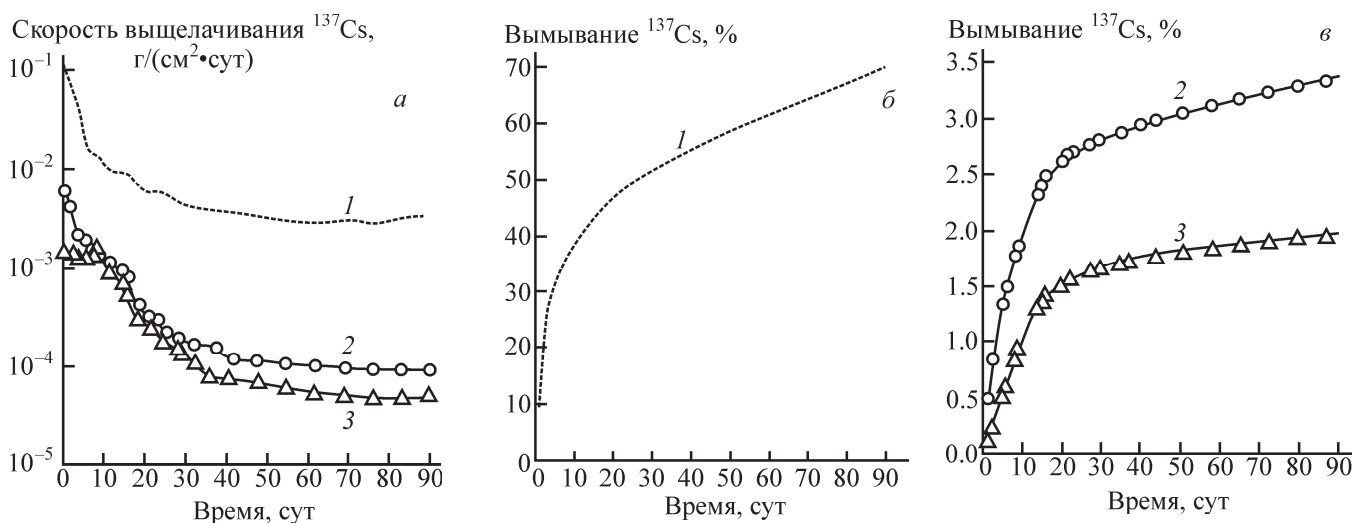


Рис. 2. Зависимости скоростей выщелачивания ^{137}Cs (а) и количества вымытого ^{137}Cs (б, в) из матриц на основе алюмината кальция марки ВГКЦ-75-05, содержащих смесь ИОС с анионитом в тетраборатной форме, обработанную $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, и ^{137}Cs -селективный сорбент, модифицированный поли(диаллилдиметиламмонийхлоридом). Массовое соотношение при гидратации: вода : ВГКЦ : КУ-2(Na^+) : АВ-17($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) : сорбент = 0.7 : 1 : 0.15 : 0.15 : 0.05, время отверждения 90 сут. Матрицы: 1 – без сорбента, 2 – с клиноптилолитом, 3 – с диатомитом.

Таблица 2. Параметры отверждения и прочностные характеристики матриц на основе гидратированного алюмината кальция марки ВГКЦ-75-05, содержащих смесь КУ-2(Na⁺) с АВ-17(B₄O₇²⁻), обработанных растворами нитрата кальция, стронция или бария.^a Содержание сорбента в матрице 5% от массы ВГКЦ. Массовое соотношение вода : ВГКЦ = 0.7 : 1

Э в Э(NO ₃) ₂	Сорбент	% смол в матрице	+ΔV	t _c , сут	P ₉₀ , МПа	P(H ₂ O), МПа
Без обработки	–	8.0	4.16	0.25	5.0	–
Ca	К ^б	14.4	2.37	23	4.6	–
Ca	К	14.4	2.37	18	8.6	7.3
Sr	Д	14.3	2.40	27	9.3	7.1
Ba	Д	14.2	2.48	56	5.6	6.1

^a Сокращения: +ΔV – отношение объема матрицы с ИОС к объему смеси набухших ИОС до отверждения; Д – диатомит; К – клиноптилолит; другие обозначения те же, что в табл. 1.

^б Сорбент не обработан ПДАДМАХ.

время выше $1 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут).

При введении в состав матрицы сорбентов, селективных к цезию, например диатомита или клиноптилолита, скорость выщелачивания ¹³⁷Cs и количество вымытой радиоактивности снижаются более чем на порядок. Для лучшей совместимости сорбента с цементной матрицей поверхность сорбента предварительно обрабатывали катионным полимером (полидиаллилдиметиламмонийхлоридом, ПДАДМАХ). При использовании сорбентов наблюдается закономерность: при одинаковом количестве сорбента в матрице чем больше коэффициент распределения (K_d) ¹³⁷Cs для данного сорбента, тем меньше цезия вымывается из матрицы. Величины K_d ¹³⁷Cs для модифицированных клиноптилолита и диатомита при сорбции из воды, насыщенной продуктами гидратации цемента ВГКЦ (рН 11.6), составляют 1300 и 1800 см³/г соответственно. Средние скорости выщелачивания ¹³⁷Cs за 90 сут для матриц АК с ИОС, содержащих 5% клиноптилолита или диатомита от массы ВГКЦ, составляют $4.4 \cdot 10^{-4}$ и $2.6 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут) соответственно. Матрицы АК, содержащие данные сорбенты, удовлетворяют требованиям к скорости выщелачивания β-радионуклидов из цементированных ТРО.

В табл. 2 показано влияние сорбентов на параметры отверждения и прочностные характеристики матриц на основе алюмината кальция марки ВГКЦ-75-05, содержащих смесь КУ-2(Na⁺) с АВ-17(B₄O₇²⁻) в массовом соотношении 1 : 1. Ионообменные смолы перед отверждением обрабатывали растворами нитрата кальция, стронция или бария. Сорбенты – диатомит или клиноптилолит – вносили в количестве 5% от массы ВГКЦ. Поверхность сорбентов предварительно обрабатывали катионным полимером ПДАДМАХ. Массовое соотношение вода : ВГКЦ = 0.7 : 1.

Как видно из табл. 2, внесение сорбентов, не модифицированных ПДАДМАХ, ухудшает прочностные характеристики матриц. При использовании модифицированных сорбентов получаемые матрицы удовлетворяют требованиям к цементированным ТРО по прочности и водостойкости.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для отверждения смесей ионообменных смол, содержащих анионит в тетраборатной форме, можно использовать высокоглиноземистый композиционный цемент марки ВГКЦ-75-05. Для получения матриц, удовлетворяющих требованиям к цементированным ТРО по прочности и водостойкости, ИОС должны быть предварительно обработаны растворами нитратов щелочноземельных элементов (ЩЗЭ: Ca, Sr, Ba). Для уменьшения выщелачивания ¹³⁷Cs при цементировании вносят сорбент, селективный к цезию, например диатомит или клиноптилолит, поверхность которого предварительно обрабатывают катионным полимером.

При цементировании ИОС, обработанных растворами нитратов ЩЗЭ, объем получаемых цементных матриц примерно в 1.75 раз меньше по сравнению с матрицами, содержащими необработанные ИОС. Предварительная обработка ИОС растворами нитратов ЩЗЭ сильно замедляет скорость формирования матрицы. Это приводит к тому, что при формировании матрицы не происходит сильного разогревания смеси, которое может привести к снижению прочности компаунда [3]. Данный эффект позволяет получать качественные матрицы в случае цементирования больших объемов радиоактивных отходов в условиях плохого теплообмена с окружающей средой.

Список литературы

- [1] Кононенко О. А., Алиев А. Д., Павлов Ю. С. и др. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2017. N 4. С. 51–60.
- [2] Епимахов В. Н., Олейник М. С. // *Атом. энергия*. 2005. Т. 99, N 3. С. 171–177.
- [3] Кононенко О. А., Алиев А. Д., Павлов Ю. С. и др. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2018. N 2. С. 3–11.
- [4] Кононенко О. А., Алиев А. Д., Павлов Ю. С. и др. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2016. N 4. С. 27–37.
- [5] Милютин В. В., Михеев С. В., Гелис В. М., Кононенко О. А. // *Радиохимия*. 2009. Т. 51, N 3. С. 258–260.
- [6] Кононенко О. А., Гелис В. М., Милютин В. В. и др. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2015. N 4. С. 3–9.
- [7] Кононенко О. А., Алиев А. Д., Павлов Ю. С. и др. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2014. N 4. С. 3–10.
- [8] Ларионова З. М. *Формирование структуры цементного камня и бетона*. М.: Стройиздат, 1971. 161 с.