

КАРБОНАТНО-КАЛЬЦИЕВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ГЛУБИННОМ ЗАХОРОНЕНИИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В.М. Короткевич, В.А. Матюха, Е.Н. Семенов,
А.С. Козырев, Н.А. Михайлова

ФГУП "Сибирский химический комбинат"

Изучено химическое взаимодействие между грунтом и жидкими радиоактивными отходами при их глубинном захоронении. Показано, что при подземном захоронении отходов происходят сложные физико-химические превращения. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные взаимодействия приводят к перераспределению элементов в системе грунт-раствор и изменению состава грунта. Систематическое изучение химических взаимодействий позволяет совершенствовать технологию захоронения жидких радиоактивных отходов и создавать адекватные математические модели для прогнозирования процессов распространения радионуклидов по пласту-коллектору.

На радиохимическом заводе Сибирского химического комбината проводят захоронение жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в глубокозалегающие пористые геологические формации – в пласты-коллекторы [1]. Опытные и опытно-промышленные работы по захоронению жидких радиоактивных отходов показали, что отходы локализованы в пределах ограниченных объёмов геологической среды, не воздействуют на неглубокозалегающие грунтовые воды и надежно защищены от какого-либо контакта с человеком мощными толщами горных пород.

Проницаемая зона пласта-коллектора, в которую поступают отходы, не является однородной. В основном она сложена песчаниками с проплетками глин и узкими пластами песка, не всегда сквозными. Все минералы, входящие в состав песчаников, за исключением кварца, имеют обменные катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и гидроксильные группы, которые могут участвовать в реакциях ионного обмена с ионами, входящими в состав грунтовых вод или отходов, при контакте их с породами. Для разных грунтов обменные емкости мало отличаются друг от друга и определяются в основном содержанием глинистых минералов. Глинистые минералы наиболее подвержены действию различных факторов. При взаимодействии грунтов со сбросными растворами заметно изменяются физические характеристики и химический состав грунтов: наблюдается диспергирование, уменьшение крупности частиц, увеличение частиц с размером $< 0,1$ мм. Также изменяются пористость, плотность упаковки и происходит нарушение связности грунтового скелета.

При заполнении пласта-коллектора отходами происходят сложные физико-химические процессы, обусловленные свойствами отходов, пород пласта и пластовой жидкости. Подземное захоронение кислых растворов ЖРО осуществляется во второй горизонт. Согласно минералогическому составу грунта, в него входят сидерит ($FeCO_3$) – 1,453 %, родохрозит ($MnCO_3$) – 0,082 %, пирит (FeS_2) – 0,061 %. По классификации пластовая вода второго горизонта относится к гидрокарбонатным водам. В её состав входят гидрокарбонат ион – $231,6 \pm 32,01$ мг/л, $Na+K$ – $29,2 \pm 8,15$ мг/л, Ca – 25 ± 13 мг/л, Mg – 15 ± 3 мг/л и другие компоненты, значение рН раствора равно $7,3 \pm 0,35$. Щелочные среднеактивные растворы содержат соли нитрата натрия (до 350 г/л), гидроксид натрия (5 г/л), карбонат натрия (2–5 г/л) и алюминат (2 г/л). Кислые среднеактивные растворы имеют рН=1–2, содержат нитрат натрия (250–350 г/л), гидролизующиеся соли (железо, хром и т.п.) и уксусную кислоту (до 20 г/л) [2]. При контакте грунта и кислых азотнокислых растворов ЖРО между ними

будут происходить химические взаимодействия, которые, в первую очередь, будут связаны с кислотно-основными и окислительно-восстановительными реакциями.

Одним из условий подготовки растворов к глубинному захоронению является удержание в растворе таких элементов, как железо, хром, алюминий и др. для исключения забивки нагнетательных скважин. Однако изучение изменения свойств и состава растворов при длительном контакте ЖРО – грунт не проводилось, обычно ограничивались кратковременным контактом ЖРО с грунтом [3] или даже без него [4, 5] и в дальнейшем определяли стабильность раствора.

Целью работы являлось выяснение химических взаимодействий в среде грунт – ЖРО с целью выявления факторов, влияющих на поведение макрокомпонентов, входящих как в грунт, так и в жидкие радиоактивные отходы, которые, в свою очередь, влияют на распределение радионуклидов. В работе использовали титриметрические и фотоколориметрические методы анализа [6, 7], которые сочетались с балансовыми расчетами при определении содержания CaCO_3 в грунте.

Определение количества кислоты, необходимой для нейтрализации и разложения солей карбонатов и гидрокарбонатов, содержащихся в грунте, проводили титрованием двухфазной пробы, состоящей из 100 г грунта и 150 мл декантата, ежедневно в течение 4 месяцев. Титрование проводили соляной кислотой по индикатору метилоранжу и результаты эксперимента представляли в виде «щёлочности», выражаемой в грамм-эквивалентах кислоты на 1 кг грунта. Оказалось, что для нейтрализации грунта до значений pH, равных 3,1–4,3, требуется 0,065 г-экв. кислоты на один килограмм грунта.

Определение количества кислоты, необходимого для разложения карбонат-гидрокарбонат ионов, и объёма выделяющегося углекислого газа проводили в следующих экспериментах. В коническую колбу ёмкостью 100 мл помещали 50 г грунта, вводили 30 мл раствора, содержащего 0,85 г-экв./л серной или уксусной кислоты. Раствор полностью смачивал грунт, и над его поверхностью находился слой декантата высотой ~ 0,8 см. Растворы с уксусной кислотой содержали, кроме того, ацетат натрия для придания растворам определённого значения pH. Колбу закрывали резиновой пробкой, к которой внутри колбы крепилась полиэтиленовая ёмкость, содержащая раствор натриевой щёлочи. Через определённые промежутки времени ёмкость со щёлочью заменяли на свежую. В отработанной щёлочи определяли содержание карбонатов и пересчитывали на объём выделившегося углекислого газа. Параллельно проводили холостой эксперимент, в котором грунт отсутствовал. Результаты экспериментов приведены на рис. 1.

Как видно на рис. 1, скорость разложения карбонат – гидрокарбонат ионов и скорость выделения углекислого газа существенно зависят от значения pH раствора: чем ниже pH раствора, тем больше скорость газовой выделенности. Расход кислоты на нейтрализацию грунта до pH 3 равен расходу кислоты на разложение карбонат – гидрокарбонат ионов.

При полном разложении карбонатов и гидрокарбонатов в системе грунт – ЖРО количество углекислого газа, согласно минералогическому составу, будет равно 2,8 л газа на 1 кг грунта (газ приведён к нормальным условиям). В экспериментах при разложении пробы грунта серной кислотой найдено, что на 1 кг грунта выделяется в газовую фазу 2,6 литра CO_2 .

Из результатов, приведённых на рис. 1, также видно, что распределение газовой фазы по пласту будет определяться изменением по пласту pH растворов. В то же время углекислый газ, растворяясь в межпоровой жидкости, будет уменьшать значение её pH (рис. 2).

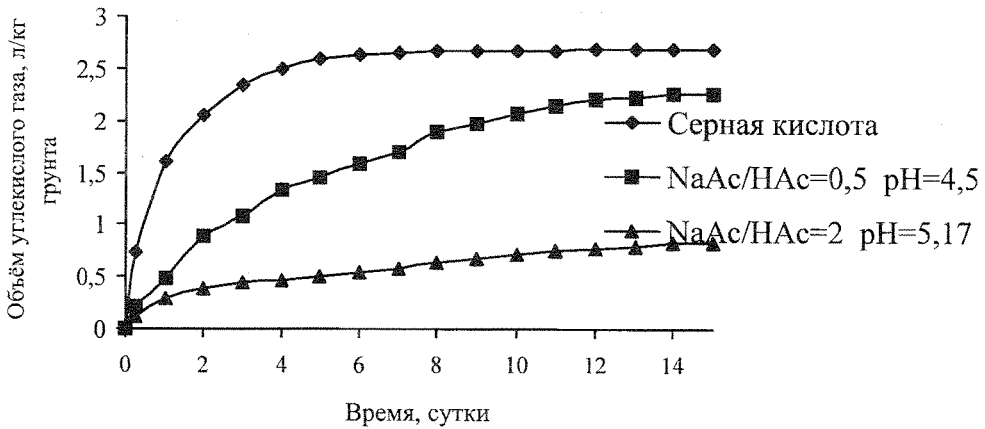


Рис. 1. Динамика газовыделения при обработке грунта кислыми растворами. Концентрации H_2SO_4 и HAc в растворе равны 0,85 г-экв./л, концентрация $NaAc$ – переменная. Соотношение Т:Ж=50:30 г/мл

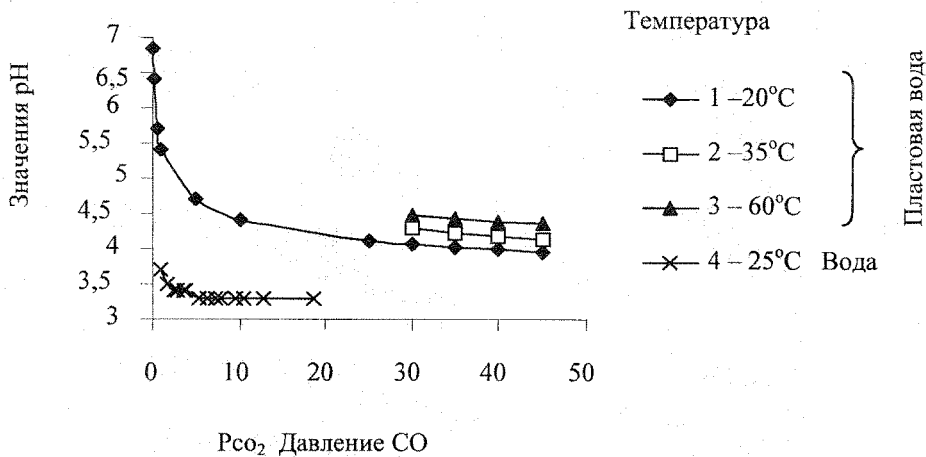


Рис. 2. Изменение pH пластовой воды (расчётные значения – кривые 1-3) и воды (справочные данные – кривая 4) в зависимости от давления

Распространение растворённого углекислого газа с водными растворами будет приводить к предварительной слабокислотной обработке пласта, в результате чего будут полностью или частично вымываться карбонатные соли кальция, магния и т.п. На рис. 3 приведены экспериментальные результаты последовательной промывки грунта порциями воды, насыщенной CO_2 при давлении 1 атм, и соотношении Т:Ж=1 : 5, из которых следует, что в первых порциях промывных вод из грунта вымывается кальций, железо вымывается в значительно меньшей степени.

Как было показано выше, жидкие радиоактивные отходы, закачиваемые в подземные хранилища, содержат 250–350 г/л нитрата натрия. В условиях пласта ($T > 100$ °С, $P = 30–35$ атм) азотная кислота, содержащаяся в кислых отходах, будет проявлять окислительные свойства. Восстановителями будут выступать дисульфид железа и двухвалентное железо, входящее в сидерит. В результате окислительно-восстановительных реакций в системе грунт – ЖРО будут появляться окислы азота. Закись азота достаточно хорошо растворима в воде. При температуре 0 °С 1 объём воды поглощает 1,3052 объёма газа, а при температуре 25 °С – 0,5962 объёма газа. Окись азота в воде растворима незначительно. При температуре 0 °С 1 объём воды растворяет всего 0,07 объёма окиси азота. Двоукись азота при растворении в воде

реагирует с ней, образуя азотную кислоту и окись азота. В то же время анализ газовой фазы из скважины, в которую закачивали кислые ЖРО, показывает отсутствие в ней окислов азота и присутствие элементарного азота. Возможность восстановления окислов азота до элементарного азота требует дополнительного экспериментального доказательства. Появление газовой фазы может быть обусловлено не только химическими реакциями, но и радиационно-химическими процессами.

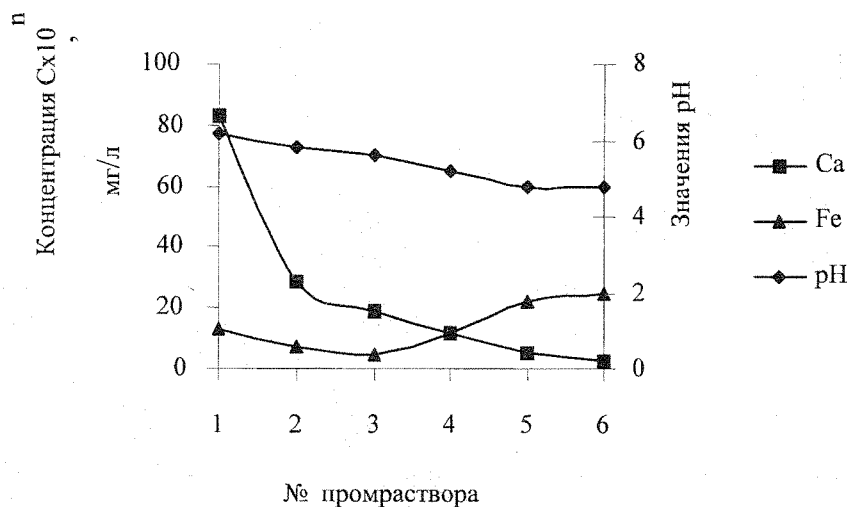


Рис. 3. Значения pH и концентрации кальция и железа при последовательных промывках грунта водой, насыщенной CO_2 , при соотношении $T : Ж = 1 : 5$ Значения множителей: $\text{Ca} - 10^0$, $\text{Fe} - 10^{-1}$

ЖРО, подготовленные к глубинному захоронению в щелочном или кислотном вариантах, не являются равновесными по отношению к грунту и пластовой воде. Поэтому в процессе продвижения растворов по пласту между грунтом и ЖРО будут происходить кислотно-основные и карбонатно-гидрокарбонатно-кальциевые взаимодействия, которые приведут к изменению значений pH растворов и будут влиять на перераспределение макрокомпонентов между грунтом и межпоровой жидкостью и, в соответствии с этим, на распределение радионуклидов.

Были проведены две серии экспериментов. В качестве ЖРО использовались растворы-имитаторы. В 10 колб (для каждой серии) загружали 50 г грунта, взятого из пласта и предварительно усредненного, и заливали 20 мл дистиллированной воды для полного смачивания грунта. Пробы перемешивали и выдерживали 10 суток. В первую колбу вводили 50 мл раствора-имитатора, пробу перемешивали и выдерживали 3 – 4 суток. Затем декантировали 50 мл раствора, выполняли анализы и перенесли декантат во вторую колбу с грунтом. В первую колбу вводили 50 мл свежего раствора-имитатора. Операции повторяли до тех пор, пока первая порция раствора не достигала десятой колбы с грунтом. Схема перемещений порций грунта и растворов показана на рис. 4. Продолжительность эксперимента равнялась двум месяцам.

Для щелочных растворов в декантатах определяли значения pH, концентрации нитрата натрия, щелочи, карбоната натрия, гидрокарбоната натрия, кальция, значения оптической плотности, обусловленной присутствием гуминовых кислот. Для кислых растворов определяли значения pH, концентрации ацетата натрия, кальция, нитрата натрия, хрома, железа. В обеих сериях определяли удельное содержание карбоната кальция в грунтах, находящихся в колбах. Полученные результаты представлены на рис. 4–8.

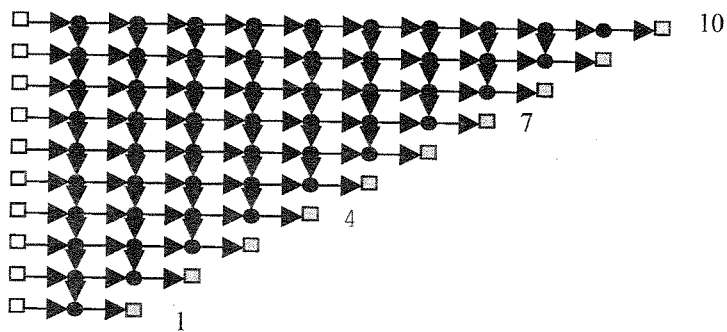


Рис. 4. Схема перемещений водных растворов и проб грунта
 □ – исходный раствор; ● – грунт; ■ – раствор в ячейках после контактов с грунтом

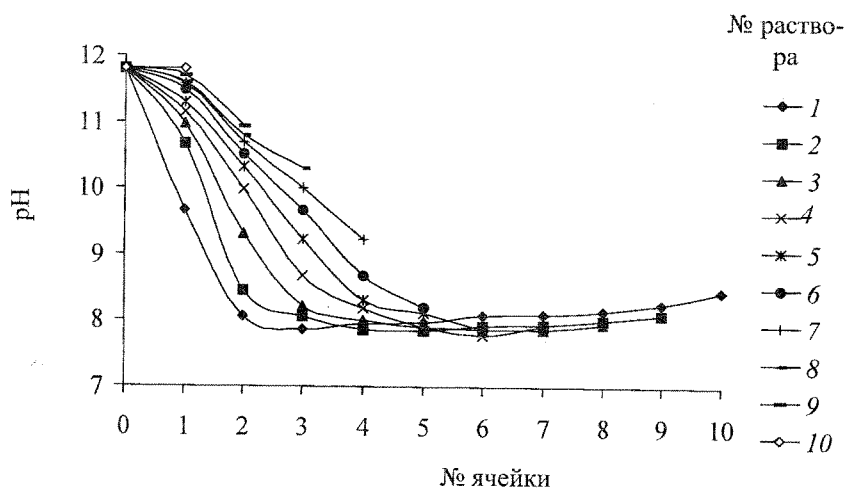


Рис. 5. Динамика изменения pH в порциях щелочных растворов при их продвижении по ячейкам с грунтом



Рис. 6. Динамика изменения кальция в порциях щелочных растворов при их продвижении по ячейкам с грунтом

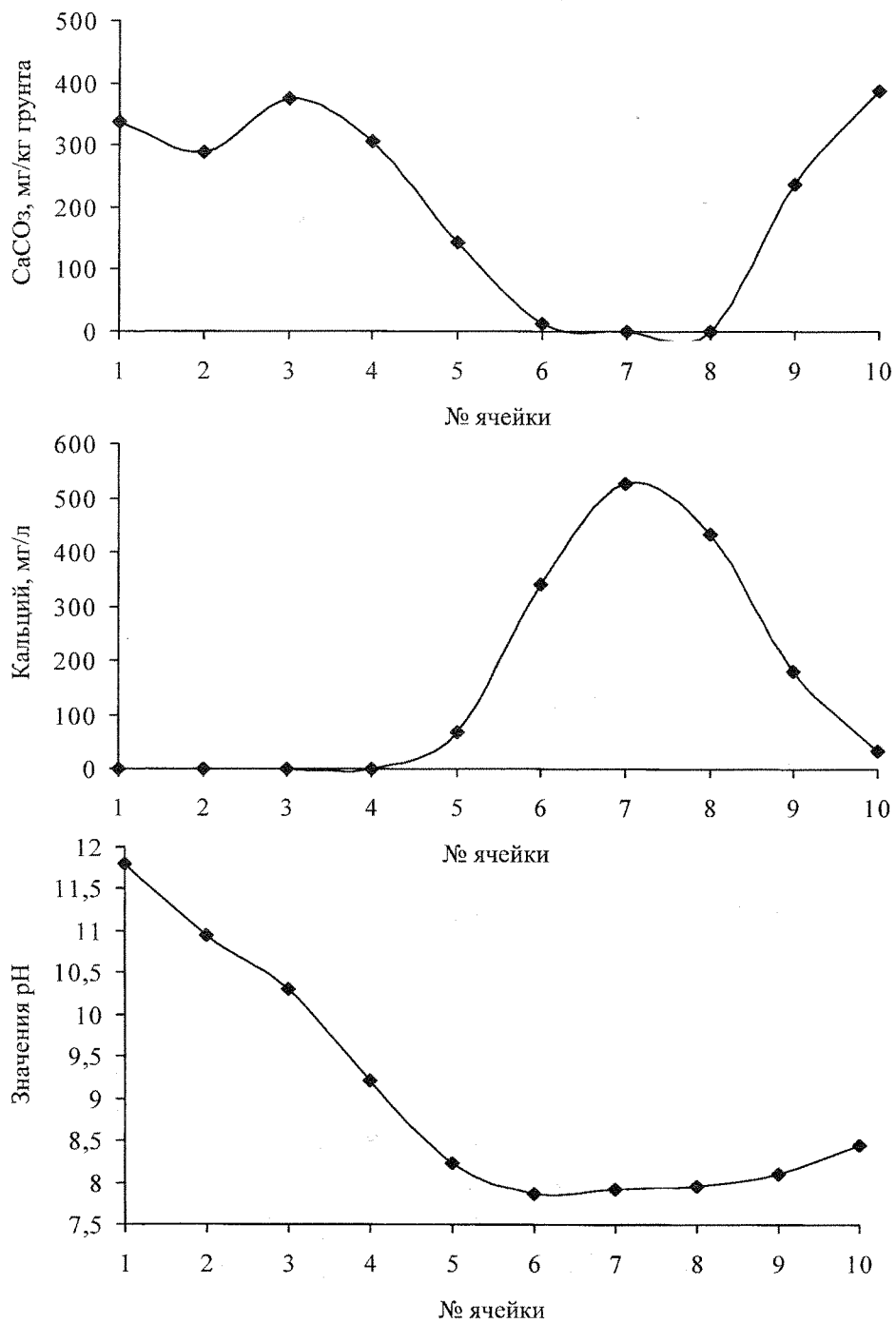


Рис. 7. Удельное содержание CaCO_3 (а) в грунте, концентрация Ca (б) и значения pH (в) в декантате при закачке щелочных растворов

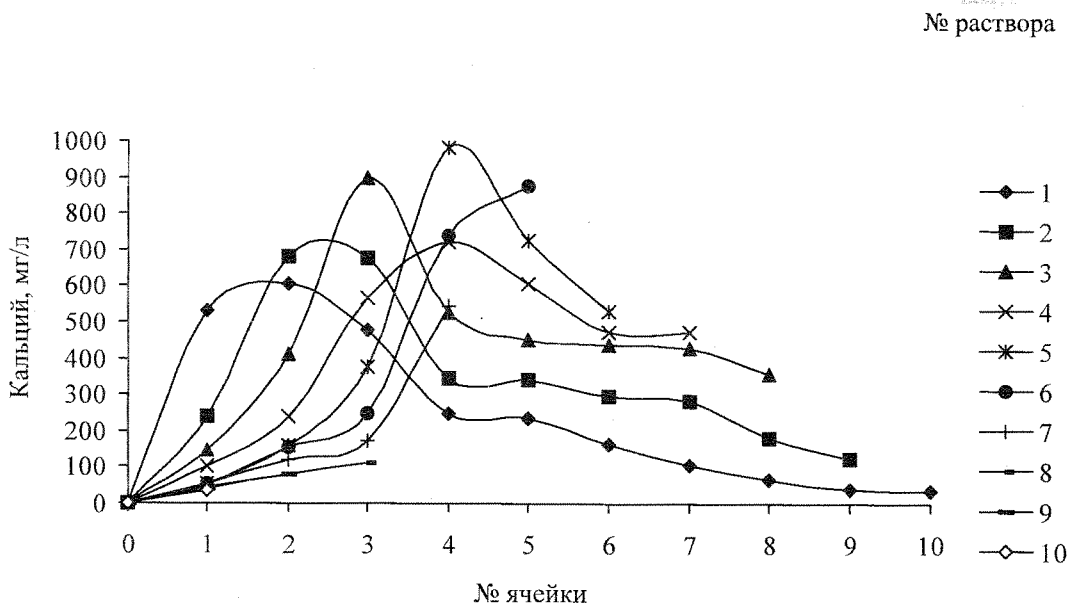
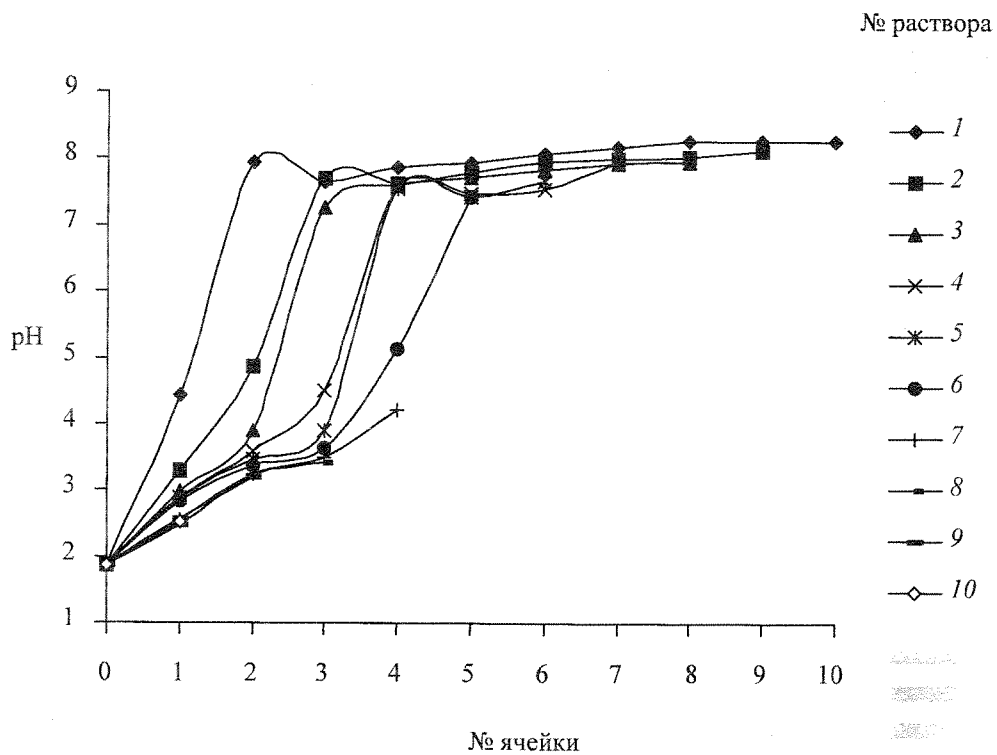


Рис. 8. Динамика изменений значений рН (а) и концентраций кальция (б) в порциях кислых растворов при их продвижении по ячейкам с грунтом

Результаты экспериментов показали, что происходит перераспределение элементов, входящих в грунты и в поступающие на захоронение растворы, за счёт процессов сорбции–десорбции, осаждения–растворения, которые регулируются величиной рН. Изменения значений рН растворов, заполняющих поры грунта, происходят от исходных значений рН закачиваемых растворов до рН пластовой воды. На фронте изменений концентрации нитрата натрия происходит изменение значений рН и формируются максимумы компонентов, входящих и в грунт, и в исходные растворы. Изменение рН растворов на солевом фронте концентраций связано с перераспределением ионов кальция (магния), концентрация которого имеет максимум. Восходящий фронт этого максимума определяется реакцией осаждения карбоната кальция, что приводит к уменьшению рН раствора, нисходящий фронт – растворением карбонатов кальция или его десорбцией солями натрия. Распределение железа и хрома при продвижении растворов по грунту показывает, что они образуют максимумы концентраций, восходящий фронт которых располагается в области рН их гидратообразования. Другие элементы, присутствующие в ЖРО и грунте, также будут образовывать в межпоровой жидкости максимумы концентраций или даже площадки, ограниченные спадающими ветвями. Для каждого элемента реакции осаждения–растворения будут протекать в своей области рН. Реакции осаждения–растворения макрокомпонентов будут сопровождаться соосаждением радионуклидов.

Проведенные исследования показали, что в системе грунт – ЖРО могут протекать реакции кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осаждения (соосаждения) – растворения, сорбции–десорбции. При этом происходит перераспределение макрокомпонентов между грунтом и пластовой водой. Это приводит к изменению состава грунта по мере воздействия на него жидких радиоактивных отходов. Основным регулирующим фактором является рН среды, который, в свою очередь, зависит от всех других видов химических взаимодействий в системе грунт – ЖРО. Все эти реакции определяют поведение радионуклидов, имеющих в радиоактивных отходах.

Полученные экспериментальные данные могут быть положены в основу математической модели, учитывающей динамику кислотно-основных взаимодействий в системе грунт – ЖРО.

Литература

1. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. – М.: Издат, 1994. 256 с.
2. Козырев А.С., Кондаков В.М., Семенов Е.Н. и др. Третья Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2000: Тез. докл. Санкт-Петербург, 28 ноября – 1 декабря 2000 г. – СПб.: ГУП НПО «Радиевый институт им. Хлопина», 2000. С. 206-207.
3. Каймин Е.П., Константинова Л.И. // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 3. С. 133-138.
4. Nitsche H., Lee S.C. // J. Radional. Nucl. Chem. Art. 1988. Vol. 124. № 1. P. 171-185.
5. Новиков А.И., Старовойт Н.А. // Журн. аналит. химии. 1964. Т. 9. № 3. С. 346-351.
6. Сендел Е. Б. Колориметрические методы определения следов металлов. – М.: Мир, 1964. 902 с.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.-Л.: Химия, 1965. 975 с.

CARBONATE-CALCIUM INTERACTION IN UNDERGROUND DISPOSAL OF LIQUID RADIOACTIVE WASTES

V.M. Korotkevich, V.A. Matyukha, E.N. Semyonov,
A.S. Kozyrev, N.A. Mikhailova

FUSE "Siberian Group of Chemical Enterprises"

Chemical interaction of ground and liquid radioactive wastes (RAW) during underground disposal was studied. Complex physical and chemical processes during underground disposal were demonstrated. Acid-base and oxidation-reduction reactions cause the elements of ground-solution system to rearrange and the ground composition to change. Methodic investigation of the chemical interactions allows improving the liquid RAW disposal technology and developing adequate mathematical models designed to predict nuclide migration in the aquifer.

УДК 621.039.58

АДАПТАЦИЯ МЕТОДОЛОГИИ ВЕРОЯТНОСТНОГО АНАЛИЗА БЕЗОПАСНОСТИ К ПРЕДПРИЯТИЯМ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

В.Н. Крутых, В.В. Стародумов

ФГУП «Сибирский химический комбинат»

В работе рассмотрены вопросы применения детерминистических и вероятностных методов проведения анализа безопасности предприятий ядерного топливного цикла. Отмечена важность формирования базы данных исходных событий, инициирующих возникновение аварийных ситуаций. Приведена схема сбора данных по отказам оборудования, которая реализуется на Сибирском химическом комбинате. На примере оценки безопасности гидротехнических сооружений показана возможность использования разработанной методики комплексного вероятностно-детерминистического подхода к анализу безопасности промышленных объектов.

Предприятия ядерного топливного цикла (ПЯТЦ), в том числе и производства Сибирского химического комбината (СХК), относятся к предприятиям, аварии на которых, связанные с выбросом больших количеств радиоактивных веществ, могут привести к необратимым последствиям для населения и окружающей природной среды. Поэтому обеспечение безопасности при проектировании, строительстве, эксплуатации ПЯТЦ является приоритетной задачей.

В настоящее время для оценки безопасности ПЯТЦ используется детерминистический подход, основывающийся на строгом выполнении при проектировании, строительстве и эксплуатации требований, накладываемых существующими нормативными документами. Однако детерминистический подход имеет ряд существенных недостатков применительно к ПЯТЦ, а именно:

1. Невозможно написать нормативные акты на все случаи жизни. Для ПЯТЦ в некоторых случаях требования санитарных правил противоречат требованиям правил по взрывопожаробезопасности.
2. Консерватизм. Предприятие не заинтересовано во внедрении более надежной техники, так как защитные мероприятия, предусмотренные нормативными документами, в этом случае необходимо выполнять в полном объеме.
3. Неоднозначность толкования норм и правил эксплуатационными, проектными и надзорными организациями.
4. Отсутствие количественной оценки и четкого обоснования «слабых» мест производства.

Помимо этого, данный подход не позволяет сделать количественную оценку риска, выполнение которой в настоящее время требует ряд законодательных актов.

Все эти недостатки устраняет вероятностный анализ безопасности (ВАБ), который в настоящее время находит все более широкое применение.

ВАБ представляет собой системный анализ безопасности предприятия, который позволяет выявить основные источники аварий, разработать необходимые сред-