

ISSN 1561-8358 (Print)
ISSN 2524-244X (Online)**ДИАГНОСТИКА И БЕЗОПАСНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИХ
И ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ****DIAGNOSTICS AND SAFETY OF TECHNICAL AND ENVIRONMENT SYSTEMS**<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-1-76-88>
УДК 621.039.736*Оригинальная статья***Т. Г. Леонтьева^{1*}, Л. Н. Москальчук^{1,2}, А. А. Баклай¹, Н. А. Маковская¹**¹Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны
Национальной академии наук Беларуси, а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь²Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ
НА ИММОБИЛИЗАЦИЮ ¹³⁷Cs В ЦЕМЕНТНОМ КОМПАУНДЕ
И ЕГО МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ**

Аннотация. Выполнены исследования по определению основных параметров, характеризующих качество цементных компаундов: скорость выщелачивания ¹³⁷Cs и механическая прочность. В качестве сорбционных добавок использовались алюмосиликатные сорбенты, полученные из глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» в результате водной и кислотной-водной обработки для повышения содержания глинистого минерала иллит, являющегося основным компонентом в составе алюмосиликатных сорбентов. В качестве жидких радиоактивных отходов использовались модельные водные растворы ¹³⁷Cs, в том числе с содержанием NaNO₃ 150 г/дм³. Установлено, что использование алюмосиликатных сорбентов позволяет снизить скорость выщелачивания ¹³⁷Cs из цементных компаундов, что свидетельствует о более высокой степени фиксации ¹³⁷Cs в матричном материале по сравнению с образцами цементных компаундов без сорбционных добавок. Эффективность алюмосиликатного сорбента для иммобилизации ¹³⁷Cs при цементировании модельного раствора жидких радиоактивных отходов в 3 раза выше известной и широко используемой на практике сорбционной добавки (бентонитовая глина месторождения «10-й Хутор», Хакасия, Россия). Определение механической прочности образцов цементных компаундов с добавкой 5–15 % алюмосиликатных сорбентов показало, что данный показатель в 8–9 раз выше нормативного значения (4,9 МПа). Оптимальная доза сорбционной добавки составляет 5–10 % от массы портландцемента, которая не вызывает существенного снижения прочности цементного компаунда по сравнению с компаундом без использования добавки и одновременно обеспечивает высокий уровень иммобилизации ¹³⁷Cs. Полученные результаты исследований свидетельствуют о перспективности использования разработанных алюмосиликатных сорбентов в качестве сорбционной добавки для иммобилизации ¹³⁷Cs при обращении с жидкими радиоактивными отходами.

Ключевые слова: алюмосиликатные сорбенты, бентонитовая глина, иллит, жидкие радиоактивные отходы, иммобилизация, цементный компаунд, скорость выщелачивания, механическая прочность

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: *Леонтьева Татьяна Геннадьевна** – старший научный сотрудник лаборатории радиохимических исследований природных сред и экспертизы радиоактивных материалов Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны. E-mail: t.leontieva@tut.by; *Москальчук Леонид Николаевич* – доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории радиохимических исследований природных сред и экспертизы радиоактивных материалов Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси; профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, факультет технологии органических веществ Белорусского государственного технологического университета. E-mail: leonmosk@tut.by; *Баклай Анатолий Анатольевич* – старший научный сотрудник лаборатории радиохимических исследований природных сред и экспертизы радиоактивных материалов Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси. E-mail: a.baklay@tut.by; *Маковская Наталья Александровна* – кандидат биологических наук, доцент, заведующий лабораторией радиохимических ис-

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

следований природных сред и экспертизы радиоактивных материалов Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси. E-mail: nata.mak@sosny.bas-net.by

Вклад авторов: *Леонтьева Татьяна Геннадьевна* – обоснование концепции исследования (формулирование идеи, исследовательских целей и задач), разработка методологии исследования, анализ и обобщение литературных данных, планирование исследований по изучению скорости выщелачивания ^{137}Cs из цементных компаундов, пробоподготовка образцов алюмосиликатных сорбентов и цементных компаундов, проведение инструментальных исследований по изучению процессов сорбции радионуклида ^{137}Cs , обобщение и интерпретация результатов исследования, формулировка выводов, подготовка и оформление текста рукописи, работа с графическим материалом, критический пересмотр текста рукописи (включая этапы до публикации рукописи), редактирование текста рукописи; *Москальчук Леонид Николаевич* – обоснование концепции исследования (формулирование идеи, исследовательских целей и задач), разработка методологии исследования, обобщение и интерпретация результатов исследования, формулировка выводов, критический пересмотр текста рукописи (включая этапы до публикации рукописи), редактирование текста рукописи; *Баклай Анатолий Анатольевич* – обоснование концепции исследования (формулирование идеи, исследовательских целей и задач), создание модели исследования, планирование исследований по изучению сорбции ^{137}Cs алюмосиликатными сорбентами, проведение инструментальных исследований и радиохимических измерений удельной активности растворов ^{137}Cs , применение статистических и математических методов для анализа результатов исследования, обобщение результатов исследования, интерпретация результатов исследования; *Маковская Наталья Александровна* – сбор литературных данных, проведение сравнительного анализа, формулировка выводов, критический пересмотр текста рукописи (включая этапы до публикации рукописи), редактирование текста рукописи.

Для цитирования: Анализ влияния алюмосиликатных сорбентов на иммобилизацию ^{137}Cs в цементном компаунде и его механическую прочность / Т. Г. Леонтьева [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2024. – Т. 69, № 1. – С. 76–88. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-1-76-88>

Поступила в редакцию: 21.06.2023

Утверждена к публикации: 22.02.2024

Подписана в печать: 15.03.2024

Original article

Tatiana G. Leontieva^{1*}, Leonid N. Maskalchuk^{1,2}, Anatoly A. Baklay¹, Natalia A. Makovskaya¹

¹The Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny National of the Academy of Sciences of Belarus,
PO box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian State Technological University, 13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE ALUMINOSILICATE SORBENTS ON THE IMMOBILIZATION OF ^{137}Cs IN THE CEMENT COMPOUND AND ITS MECHANICAL STRENGTH

Abstract. Studies have been carried out to determine the main parameters characterizing the quality of cement compounds: ^{137}Cs leaching rate and mechanical strength. As sorption additives, aluminosilicate sorbents were used, obtained from clay-salt slimes of JSC “Belaruskali” as a result of water and acid-water treatment to increase the content of the clay mineral illite, which is the main component in the composition of aluminosilicate sorbents. Model aqueous solutions of ^{137}Cs were used as liquid radioactive waste, including those with a NaNO_3 content of 150 g/dm^3 . It has been established that the use of aluminosilicate sorbents makes it possible to reduce the rate of ^{137}Cs leaching from cement compounds, which indicates a higher degree of ^{137}Cs fixation in the matrix material compared to samples of cement compounds without sorption additives. The efficiency of the aluminosilicate sorbent for ^{137}Cs immobilization during cementation of a model solution of liquid radioactive waste is 3 times higher than the well-known and widely used sorption additive (bentonite clay from the 10th Khutor deposit, Khakassia, Russia). Determination of the mechanical strength of samples of cement compounds with the addition of 5–15 % aluminosilicate sorbents showed that this indicator is 8–9 times higher than the standard value (4.9 MPa). The optimal dose of a sorption additive is 5–10 wt.% of the weight of Portland cement, which does not cause a significant decrease in the strength of the cement compound compared to a compound without the use of an additive and, at the same time, will provide a high level of ^{137}Cs immobilization. The obtained research results indicate the prospects of using the developed aluminosilicate sorbents as a sorption additive for ^{137}Cs immobilization when handling liquid radioactive waste.

Keywords: aluminosilicate sorbents, illite, bentonite clay, liquid radioactive waste, immobilization, cement compound, leaching rate, compressive strength

Conflict of interest: the authors declare that there is no conflict of interest.

Information about the authors: *Tatiana G. Leontieva** – Senior Researcher, Laboratory for Radiochemical Research of Natural Environments and Examination of Radioactive Materials at The Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: t.leontieva@tut.by; *Leonid N. Maskalchuk* – Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor, Leading Researcher of the Laboratory of Radiochemical Research of Natural Environments and Expertise of Radioactive Materials at The Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus; Professor of the Department of Life Safety, Faculty of Technology of Organic Substances at Belarusian State Technological University. E-mail: leonmosk@tut.by; *Anatoly A. Baklay* – Senior Researcher, Laboratory for Radiochemical Research of Natural Environments and Examination of Radioactive Materials at The Joint

Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: a.baklay@tut.by; *Natalia A. Makovskaya* – Cand. Sci (Biology), Associate Professor, Head of the Laboratory for Radiochemical Research of Natural Environments and Examination of Radioactive Materials at The Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: nata.mak@sosny.bas-net.by

Contribution of the authors: *Tatiana G. Leontieva* – substantiation of the concept of the study (formulation of the idea, research goals and objectives), development of the research methodology, formulation of conclusions, planning research to study the rate of ^{137}Cs leaching from cement compounds, analysis and generalization of literature data, preparation of samples of aluminosilicate sorbents and cement compounds, conducting instrumental studies to study the processes of sorption of ^{137}Cs radionuclide, generalization and interpretation of research results, formulation of conclusions, writing and design of the text of the manuscript, work with graphic material, critical revision of the text of the manuscript (including stages before publication of the manuscript), editing of the text of the manuscript; *Leonid N. Maskalchuk* – substantiation of the concept of the study (formulation of the idea, research goals and objectives), development of the research methodology, generalization and interpretation the results of research, formulation of conclusions, critical revision of the text of the manuscript (including stages before publication of the manuscript), editing of the text of the manuscript; *Anatoly A. Baklay* – substantiation of the research concept (formulation of the idea, research goals and objectives), creation of a research model, planning research to study the sorption of ^{137}Cs by aluminosilicate sorbents, instrumental studies and radiochemical measurements of the specific activity of ^{137}Cs solutions, the use of statistical, mathematical methods for data analysis, generalization of the results of the research, interpretation of the results of research; *Natalia A. Makovskaya* – collection of literature data, comparative analysis, formulation of conclusions, critical revision of the text of the manuscript (including stages before the publication of the manuscript), editing of the text of the manuscript.

For citation: Leontieva T. G., Maskalchuk L. N., Baklay A. A., Makovskaya N. A. Analysis of the influence of the aluminosilicate sorbents on the immobilization of ^{137}Cs in the cement compound and its mechanical strength. *Vestsi Natsyyanal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2024, vol. 69, no. 1, pp. 76–88 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-1-76-88>

Received: 21.06.2023

Approved for publication: 22.02.2024

Signed to the press: 15.03.2024

Введение. Известно, что при эксплуатации атомной электростанции (АЭС) образуются значительные объемы жидких радиоактивных отходов (ЖРО) различного радиохимического состава [1–3]. Наиболее проблемными среди ЖРО являются высокосолеватые кубовые остатки АЭС, содержащие 500–600 г/дм³ солей. В настоящее время на российских АЭС с реакторами типа ВВЭР хранится значительное количество таких ЖРО, 75 % из которых составляют соединения бора и 20–25 % – нитрат натрия. Основным дозообразующим радионуклидом данного вида ЖРО является цезий (период полураспада $T_{1/2} = 30,1$ лет).

Кондиционирование указанных отходов является одной из важных задач для дальнейшего развития атомной энергетики. ЖРО должны быть переведены в стабильную физико-химическую форму для максимального исключения возможности миграции радионуклидов из материала матрицы в окружающую среду [3]. Отверждение является широко применяемым методом обращения с радиоактивными отходами, а цемент – наиболее часто используемым материалом для иммобилизации радионуклидов благодаря таким своим преимуществам, как высокая механическая прочность застывшей формы отходов, простота эксплуатации и низкая стоимость [3, 4]. В последние десятилетия предприняты значительные усилия по совершенствованию технологии цементирования для снижения выщелачивания радионуклидов, включая улучшение механических свойств и повышение долговечности цементного компаунда. В частности, разработаны специальные цементы на основе портландцемента для отверждения радиоактивных отходов, предложены альтернативные цементирующие материалы: алюминат кальция, сульфоалюминат кальция, цементы на основе фосфата магния и геополимеры [5, 6].

В [4] представлена информация по различным типам цементов, обобщены основные параметры, используемые для характеристики отвержденных форм отходов: емкость упаковки, прочность на сжатие, прочность на растяжение и устойчивость к выщелачиванию, а также проанализированы меры, принятые для улучшения этих характеристик. Установлено, что основными механизмами иммобилизации радионуклидов в цементах являются их химическая фиксация в нерастворимой форме, физическая адсорбция и фиксация в матрице. При отверждении ЖРО двухкомпонентный состав цементного компаунда (ЦК) представляет собой смесь из ЖРО и портландцемента при соотношении 1 : (1,3–2,0), что обеспечивает получение монолитных блоков с прочностью при сжатии не менее 4,9 МПа на 28-е сутки отверждения [3].

В Республике Беларусь введена в эксплуатацию Белорусская АЭС, в результате функционирования которой происходит образование жидких радиоактивных отходов. Основным методом их кондиционирования является цементирование. При этом определяющим документом, регламентирующим требования к цементованным радиоактивным отходам (РАО), является российский стандарт ГОСТ Р 51833-2002 «Отходы радиоактивные цементованные. Общие технические требования». Согласно данному документу одними из основных параметров, характеризующими качество цементных компаундов, определены скорость выщелачивания ^{137}Cs , которая не должна превышать $1 \cdot 10^{-3}$ г/см²·сут на 28-е сутки эксперимента, и механическая прочность (предел прочности при сжатии), которая должна быть не менее 4,9 МПа. Недостаток метода цементования ЖРО – высокая выщелачиваемость ^{137}Cs , для снижения которой используют селективные сорбенты [7–9], обеспечивающие высокий уровень фиксации ^{137}Cs при формировании ЦК.

Использование селективных сорбентов при обращении с ЖРО – различных алюмосиликатов (бентонит, вермикулит, клиноптилолит и др.) и ферроцианидов переходных металлов – служит наиболее известным и эффективным способом иммобилизации радионуклидов [7–12]. По данным [10], приготовленный композиционный сорбент на основе клиноптилолита и гексацианоферрата меди и калия показал высокую адсорбционную способность в отношении ^{137}Cs в диапазоне pH 7–8, а кислая среда и щелочная привели к ее снижению. На практике наиболее широко используемым природным материалом в качестве минеральной добавки в цементную матрицу является бентонит, обладающий высокими сорбционными свойствами (коэффициент распределения ^{137}Cs составляет 10^3 – 10^4 см³/г) [9, 11, 12]. В [13] установлено, что на фиксацию цезия бентонитом в растворах с высокой ионной силой влияют конкурирующие ионы Mg, Ca, K и Na, тогда как минеральные и физико-химические изменения монтмориллонита в щелочных и солевых растворах не оказывают существенного влияния на способность бентонита сорбировать цезий.

При проведении исследования по оценке влияния бентонита в Ca-, Na- и Mg-форме на прочность и непроницаемость бетона было установлено, что с увеличением содержания бентонита значительно повышается прочность и непроницаемость ЦК [14]. Данные, приведенные в [15], показывают, что скорость выщелачивания радионуклидов ^{137}Cs и ^{60}Co из ЦК может быть снижена при добавлении 5 мас.% бентонита и цеолита в цемент, не вызывая недопустимых потерь механической прочности. При этом сорбция ^{137}Cs предпочтительно происходит на природном цеолите (клиноптилолит), а сорбция ^{60}Co – на природном бентоните. Также установлено, что бентонит и клиноптилолит являются эффективными сорбционными материалами в отношении радионуклидов цезия и стронция соответственно [16]. Скорость выщелачивания цезия при использовании сорбционных добавок в количестве 3–10 % от массы цементного материала составляет 10^{-4} – 10^{-5} г/(см²·сут) при сохранении высокой механической прочности ЦК [3, 8]. Согласно данным [17], в качестве сорбционной добавки при цементовании кубовых остатков АЭС можно использовать природные глины, так как они являются селективными сорбентами в отношении ^{137}Cs . При этом селективность глин в отношении ^{137}Cs зависит как от содержания в них глинистых минералов монтмориллонита и иллита, так и от их структурных особенностей [18, 19]. Использование природной глины и бентонита приводит к значительному снижению выщелачивания радиоцезия из отвержденных цементных компаундов, а наиболее эффективной сорбирующей добавкой является природная глина [9, 17, 20].

Результаты работы [12] показали, что природные алюмосиликатные сорбенты, цеолиты, фосфат циркония и ферроцианидные сорбенты способны эффективно удалять ^{137}Cs из малосолевых растворов. Сорбент на основе оксигидрата марганца (III, IV) проявлял наибольшую селективность по отношению к стронцию. Установлена корреляция между кристаллической и пористой структурой сорбентов и селективностью по отношению к радионуклидам цезия и стронция. Знание сорбционных свойств различных материалов позволяет проводить целенаправленный выбор наиболее эффективных сорбентов для очистки ЖРО от радионуклидов.

Поскольку одной из функций ЦК является надежная фиксация радионуклидов в составе матрицы, существует три основных подхода для ее повышения [16]:

- 1) снижение концентрации солей в отвержденных ЖРО;

2) предварительная обработка раствора сорбционными и осадительными методами с целью фиксации радионуклидов в твердой фазе;

3) включение сорбирующих и гидроизолирующих добавок в состав сухой смеси цементно-го компаунда.

Согласно данным [4] при изучении технологий цементирования ЖРО актуальным является:

– проведение работ по определению характеризующих цементируемые формы отходов показателей, таких как механическая прочность и стойкость к выщелачиванию, с целью совершенствования технологии твердения цемента;

– поиск добавок для улучшения технологии затвердевания цемента и повышения прочности на сжатие, а также снижения скорости выщелачивания радионуклидов;

– установление механизмов цементации отходов с различными компонентами в составе ЦК с целью понимания протекающих процессов и фазовых продуктов и разработки эффективных рецептур таких компаундов.

Для снижения уровня выщелачивания радионуклидов из ЦК следует использовать сорбенты, которые обладают высокими сорбционными и фиксирующими свойствами по отношению к радионуклиду ^{137}Cs . Актуальность поиска новых эффективных сорбентов для связывания ^{137}Cs обусловлена тем, что при цементировании ЖРО стремятся к минимизации содержания сорбционной добавки, чтобы избежать увеличения затрат и объема конечных ЦК, подлежащих захоронению. Также весьма значимым фактором является отсутствие существенного влияния сорбционной добавки на механическую прочность компаундов.

В качестве сорбционной добавки в ЦК предлагается использовать алюмосиликатные сорбенты, полученные из глинисто-солевых шламов – отходов калийного производства ОАО «Беларуськалий» [21]. Известно [21, 22], что основным глинистым минералом в составе глинисто-солевого шлама является иллит, который характеризуется эффективными сорбционными показателями в отношении радионуклидов цезия и стронция. Исследования с использованием алюмосиликатных сорбентов в качестве сорбционной добавки в ЦК для кондиционирования жидких радиоактивных отходов проводятся впервые.

Цель работы – оценка эффективности использования алюмосиликатных сорбентов для иммобилизации ^{137}Cs в цементном компаунде при обращении с жидкими радиоактивными отходами и их влияние на механическую прочность компаунда.

Материалы и методы исследований. Для проведения исследований использовались образцы алюмосиликатных сорбентов на основе глинисто-солевых шламов, характеристика которых приведена в табл. 1. Алюмосиликатные сорбенты получали из глинисто-солевых шламов путем водной обработки, снижающей содержание водорастворимых солей, кислотно-водной обработки с использованием 0,1М HCl, позволяющей разрушить карбонатные минералы [21], и обогащения для выделения фракции с размером частиц менее 2 мкм седиментационным методом, в результате чего происходило повышение содержания основного глинистого минерала иллита [23].

Таблица 1. Характеристика алюмосиликатных сорбентов

Таблица 1. Characteristics of aluminosilicate sorbents

Наименование сорбента	Шифр образца	Способ получения	Содержание основных минералов, %				Удельная поверхность, м ² /г	рН
			иллит	кальцит и доломит	калевый полевой шпат	кварц		
Алюмосиликатный сорбент	АС	Водная обработка	51,1	18,4	21,8	4,9	29,0	7,9
Алюмосиликатный сорбент модифицированный	АС-м	Кислотно-водная обработка	65,0	–	27,8	6,2	39,0	6,7
Алюмосиликатный иллитсодержащий сорбент	АС-и	Обогащение	89,2	–	7,2	0,8	58,0	7,9

Экспериментальные исследования по определению скорости выщелачивания ^{137}Cs из ЦК проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 29 114-91 «Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания». Метод заключается в определении химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов и их имитаторов посредством выщелачивания радионуклидов и макрокомпонентов при длительном контакте с водой и водными растворами.

В состав цементного компаунда включались следующие компоненты: портландцемент марки ЦЕМ I класса прочности 42,5 Н (ГОСТ 31 108-2020) и сорбционная добавка в массовом соотношении 85 : 15. В качестве ЖРО использовался модельный водный раствор ^{137}Cs с активностью $4 \cdot 10^5$ Бк/дм³. Соотношение массы модельного раствора ^{137}Cs к массе портландцемента и сорбционной добавки составило 0,6. В результате получены следующие образцы цементных компаундов: ЦК0 – без сорбционной добавки, ЦК1 – сорбционная добавка АС и ЦК2 – сорбционная добавка АС-м. Данные образцы оставались для отверждения на 28 сут. В качестве выщелачивающей среды использовалась дистиллированная вода и модельный водный раствор, имитирующий грунтовые воды.

В связи с тем что основным механизмом сорбции ^{137}Cs является ионный обмен, наибольшее влияние на данный процесс могут оказывать катионы K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , присутствующие в природных и грунтовых водах. Поэтому в качестве контактного раствора при определении скорости выщелачивания ^{137}Cs из ЦК использовали модельный водный раствор, содержащий катионы K^+ , Ca^{2+} , Na^+ и Mg^{2+} при концентрациях 1,36; 49,46; 12,72 и 21,22 мг/дм³ соответственно. Расчет скорости выщелачивания проводили по формуле

$$R_n^i = \frac{a_n^i}{A_n^0 \cdot S \cdot t_n}, \quad (1)$$

где a_n^i – активность радионуклида (n), выщелоченного за интервал времени (i), Бк; A_n^0 – удельная активность радионуклида в исходном образце, Бк/г; S – площадь открытой геометрической поверхности образца, см²; t_n – продолжительность периода выщелачивания, сут.

Определение механической прочности ЦК проводилось согласно требованиям ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии» в аккредитованном испытательном центре Государственного предприятия «Институт НИИСМ». Для приготовления ЦК использовался портландцемент марки ЦЕМ I класса прочности 42,5 Н и алюмосиликатные сорбенты АС и АС-м в количестве 5, 10 и 15 % от массы портландцемента, которые перемешивались до однородного состояния. Соотношение массы воды к массе портландцемента и сорбционной добавки составляло 0,4, время твердения – 28 сут.

Известно [1, 20], что основным компонентом химического состава ЖРО АЭС является нитрат натрия (NaNO_3). Поэтому для оценки его влияния на сорбционные свойства алюмосиликатного сорбента (АС-и), полученного путем обогащения и повышения в его составе глинистого минерала иллита, использовали модельные растворы с концентрацией NaNO_3 от 100 до 250 г/дм³ (от 1,2 до 2,9 моль/дм³). Исследование сорбции ^{137}Cs образцом АС-и (фракция < 2 мкм) проводили в условиях ограниченного объема при температуре 20 ± 2 °С. Навески образца АС-и массой 0,1 г помещали в центрифужные пробирки и добавляли в каждую по 10 см³ раствора NaNO_3 с радиоактивной меткой ^{137}Cs . Удельная активность нитратных растворов ^{137}Cs составляла $1,6 \cdot 10^6$ Бк/дм³. Через заданные промежутки времени (7 и 28 сут) жидкую и твердую фазы разделяли центрифугированием (10 000 об/мин, 10 мин). В полученном фильтрате определяли удельную активность ^{137}Cs прямым спектрометрическим методом по линии $E\gamma = 662$ кэВ с использованием универсального спектрометрического комплекса РУС-91М. Степень сорбции радионуклида ^{137}Cs (F_s , %) и коэффициент распределения (K_d , дм³/кг) рассчитывали по формулам:

$$F_s = \frac{A_0 - A_p}{A_0} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \cdot \frac{V}{m}, \quad (3)$$

где A_0 и A_p – исходная и равновесная активности радионуклидов ^{137}Cs в растворе соответственно, Бк/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса образца, кг.

После исследования сорбции ^{137}Cs образцом АС-и проводили эксперимент по изучению выщелачивания радионуклида ^{137}Cs различными по составу растворами: дистиллированная вода (H_2O), 1М раствор ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), 1М раствор соляной кислоты (HCl). Данный метод позволяет выделить условно подвижные формы ^{137}Cs (водорастворимая и обменная) и неподвижные или фиксированные формы ^{137}Cs (кислоторастворимая и остаточная).

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 51 883-2002 допустимая механическая прочность цементного компаунда составляет не менее 4,9 МПа, что определяет предельную концентрацию солей в ЖРО при их цементировании. Согласно данным работ [24, 25] предельная концентрация NaNO_3 , обеспечивающая нормативную прочность цементного компаунда, составляет 150–200 г/дм³, выше которой происходит резкое падение прочности. В связи с этим при исследовании скорости выщелачивания ^{137}Cs из цементных компаундов в качестве модельного раствора, имитирующего ЖРО нитратного состава, использовался водный раствор NaNO_3 с содержанием 150 г/дм³, в который вносили радиоактивную метку ^{137}Cs . Удельная активность модельного раствора ^{137}Cs составляла $4,1 \cdot 10^6$ Бк/дм³. В качестве основных материалов при цементировании ЖРО использовали портландцемент марки ЦЕМ I 42,5 Н, модельный раствор ЖРО и алюмосиликатный сорбент (АС-и). Отношение массы модельного раствора ^{137}Cs к массе портландцемента и сорбционной добавки составляло 0,6. Масса АС-и равна 5 и 10 % от массы портландцемента.

Образцы ЦК получали путем соединения жидкой (модельный раствор ^{137}Cs с содержанием NaNO_3 150 г/л) и твердой (смесь портландцемента и сорбционной добавки) фаз в определенном отношении с последующим их перемешиванием до образования однородного цементного раствора. Затем полученный раствор заливали в разборные формы с размером ячейки $2 \times 2 \times 2$ см и выдерживали 28 сут до полного отверждения. Скорость выщелачивания ^{137}Cs из ЦК рассчитывали по формуле (1). В качестве выщелачивающей среды использовали дистиллированную воду.

Для сравнительного анализа в исследованиях использовались образцы алюмосиликатного сорбента АС-и и бентонитовой глины (БГ) месторождения «10-й Хутор» (Хакасия, Россия), предоставленной ООО «Компания БЕНТОНИТ» (г. Москва, Россия) со следующими физико-химическими характеристиками: массовая доля монтмориллонита – 58,8 %, содержание глинистых минералов – 70,5 %, емкость катионного обмена – 45,6 мг-экв/100 г. Данный материал используется на АЭС в основном в качестве сорбционной добавки для иммобилизации ^{137}Cs при цементировании ЖРО.

Результаты исследований и их обсуждение. Одним из основных факторов, определяющих надежность длительного хранения и захоронения РАО, является скорость выщелачивания ^{137}Cs из ЦК, которая, согласно требованиям ГОСТ Р 51 883-2002, не должна превышать 10^{-3} г/(см²·сут). За скорость выщелачивания, сравниваемую с данным показателем, принимали полученную на 28-е сутки испытаний, то есть выход ^{137}Cs , обусловленный диффузией, а не вымыванием с поверхности образцов компаундов. Результаты эксперимента по выщелачиванию ^{137}Cs из образцов ЦК при использовании в качестве контактного раствора дистиллированной воды представлены в табл. 2.

Таблица 2. Скорость выщелачивания ^{137}Cs из цементных компаундов в дистиллированной воде

Таблица 2. Leaching rate of ^{137}Cs from cement compounds in distilled water

Шифр ЦК	Сорбционная добавка	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут), на сутки					
		на 1-е	на 3-и	на 7-е	на 14-е	на 21-е	на 28-е
ЦК0	–	$16 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
ЦК1	АС	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
ЦК2	АС-м	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Согласно полученным данным, с течением времени скорость выщелачивания ^{137}Cs для образцов ЦК с сорбционной добавкой и без нее снижается. Однако на 28-е сутки эксперимента нормативному требованию соответствуют только значения для образцов ЦК1 и ЦК2, содержащих добавку алюмосиликатных сорбентов.

При использовании в качестве контактного раствора модельного водного раствора, содержащего катионы K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , получены результаты, представленные в табл. 3.

Таблица 3. Скорость выщелачивания ^{137}Cs из цементных компаундов в модельном водном растворе

Таблица 3. Leaching rate of ^{137}Cs from cement compounds in a model aqueous solution

Шифр ЦК	Сорбционная добавка	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут), на сутки					
		на 1-е	на 3-и	на 7-е	на 14-е	на 21-е	на 28-е
ЦК0	–	0,1	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
ЦК1	АС	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
ЦК2	АС-м	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$

Из табл. 3 видно, что с течением времени скорость выщелачивания ^{137}Cs для образцов ЦК с сорбционной добавкой и без ее использования снижается. На 28-е сутки эксперимента нормативному требованию соответствуют только значения для образцов ЦК1 и ЦК2, которые содержат добавку алюмосиликатных сорбентов. Присутствие в водном растворе катионов K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} оказывает влияние на скорость выщелачивания ^{137}Cs из ЦК, увеличивая ее по сравнению с дистиллированной водой. В наибольшей степени снижает скорость выщелачивания ^{137}Cs использование модифицированного алюмосиликатного сорбента (АС-м) в образце ЦК2.

Для оценки прочности на сжатие полученных образцов ЦК с добавкой алюмосиликатных сорбентов и ЦК без использования добавки по окончании срока полного отверждения образцов (28-е сутки) проведены испытания, результаты которых приведены в табл. 4.

Таблица 4. Прочностные характеристики полученных цементных компаундов

Таблица 4. Strength characteristics of the obtained cement compounds

Наименование показателя	Без добавки	АС			АС-м		
		5	10	15	5	10	15
Содержание добавки, мас.%	–	5	10	15	5	10	15
Предел прочности при сжатии, МПа	53,7	44,5	44,1	40,8	45,6	45,2	37,9

Полученные результаты показывают, что наибольшей механической прочностью обладает образец без сорбционной добавки, а присутствие в ЦК алюмосиликатных сорбентов приводит к ее снижению, но не менее нормативного значения (4,9 МПа). Увеличение доли сорбционной добавки в составе ЦК приводит к снижению предела прочности на сжатие, поэтому ее содержание в компаунде не должно превышать 5–10 % от массы портландцемента.

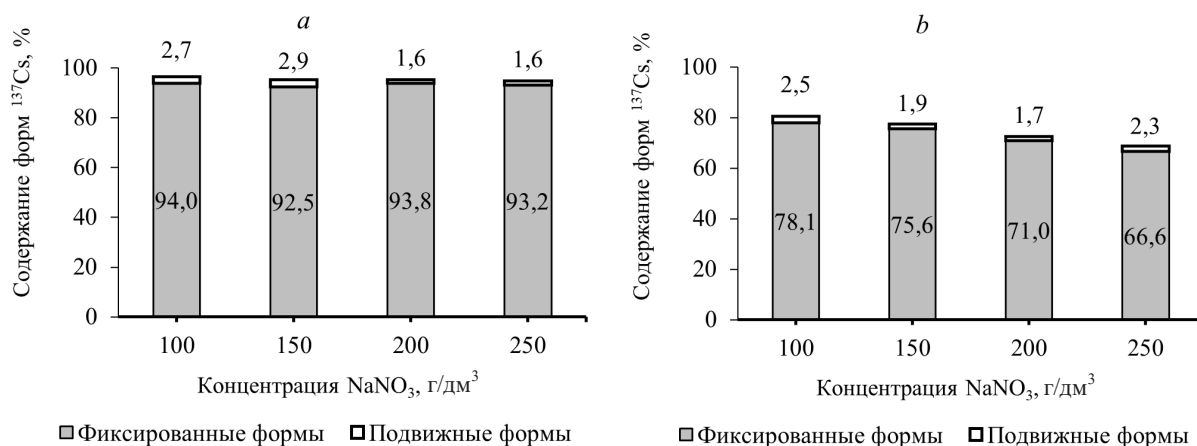
Для оценки влияния основного компонента ЖРО АЭС (нитрата натрия) на сорбционные свойства алюмосиликатного сорбента (АС-и) с высоким содержанием иллита и бентонитовой глины использовали модельные растворы с различной концентрацией NaNO_3 . Результаты исследований (табл. 5) показали, что при увеличении концентрации NaNO_3 в растворе степень сорбции ^{137}Cs (F_s , %) образцами АС-и и БГ снижается. В наибольшей степени это наблюдается для образца глины, поскольку значение коэффициента распределения ^{137}Cs (K_d , дм³/кг) в растворе с концентрацией NaNO_3 250 г/дм³ после 28 сут взаимодействия снижается в 51 раз по сравнению с бессолевым раствором. Для образца АС-и K_d ^{137}Cs при тех же условиях снижается в 22 раза.

Полученные результаты показывают, что с увеличением времени взаимодействия раствора ^{137}Cs с образцами АС-и и БГ от 7 до 28 сут степень сорбции ^{137}Cs увеличивается. Установлено, что на сорбцию ^{137}Cs образцом АС-и увеличение содержания в растворе NaNO_3 от 100 до 250 г/дм³ практически не оказывает влияния, то есть степень сорбции ^{137}Cs на 28-е сутки эксперимента снижается незначительно – на 1,9 %. Для БГ такое снижение составляет 11,7 %.

Таблица 5. Характеристика сорбционных свойств алюмосиликатного сорбента и бентонитовой глины в отношении ^{137}Cs Table 5. Characterization of the sorption properties of aluminosilicate sorbent and bentonite clay in relation to ^{137}Cs

Концентрация NaNO_3 , г/дм ³	Алюмосиликатный сорбент (АС-и)				Бентонитовая глина (БГ)			
	F_S ^{137}Cs , %		K_d ^{137}Cs , дм ³ /кг		F_S ^{137}Cs , %		K_d ^{137}Cs , дм ³ /кг	
	7 сут	28 сут	7 сут	28 сут	7 сут	28 сут	7 сут	28 сут
0	98,5	99,7	$7,5 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^4$	98,8	99,1	$8,9 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$
100	95,7	96,7	$2,3 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$	74,0	80,6	$2,9 \cdot 10^2$	$4,2 \cdot 10^2$
150	93,9	95,4	$1,6 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$	72,4	77,6	$2,7 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^2$
200	94,0	95,5	$1,6 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	67,5	72,7	$2,1 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^2$
250	93,6	94,8	$1,5 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	62,4	68,9	$1,7 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2$

Содержание фиксированной формы ^{137}Cs повышается при увеличении времени взаимодействия с раствором ^{137}Cs и на 28-е сутки эксперимента практически не зависит от содержания в растворе NaNO_3 (см. рисунок). Для образца АС-и содержание фиксированной формы ^{137}Cs составляет порядка 93–94 %, а для образца БГ происходит снижение содержания фиксированной формы ^{137}Cs от 78,1 до 66,6 % при увеличении содержания NaNO_3 в растворе.



Содержание форм ^{137}Cs в образцах алюмосиликатного и иллито-содержащего сорбента АС-и (а) и бентонитовой глины (б) после 28 сут взаимодействия с раствором ^{137}Cs

The content of ^{137}Cs forms in samples of aluminosilicate illite-containing sorbent AS-i (a) and bentonite clay (b) after 28 days of interaction with a ^{137}Cs solution

В результате проведенных исследований установлено, что механизмы фиксации ^{137}Cs для образцов АС-и и БГ разные. Полученные экспериментальные данные (см. табл. 5 и рисунок) свидетельствуют о том, что фиксация ^{137}Cs в образце алюмосиликатного сорбента происходит в основном на иллите за счет схлопывания слоев кристаллической решетки минерала, а на бентонитовой глине – за счет диффузии ^{137}Cs в глубь кристаллической решетки монтмориллонита.

Для оценки эффективности использования алюмосиликатных сорбентов в качестве сорбционной добавки в цементные компаунды проведен сравнительный анализ результатов выщелачивания ^{137}Cs из ЦК с сорбционными добавками АС-и и БГ, полученных в идентичных условиях. Содержание добавки составляло 5 и 10 % от массы портландцемента. В качестве модельного раствора, имитирующего ЖРО нитратного состава, использовали водный раствор NaNO_3 с содержанием 150 г/дм³. Результаты исследований представлены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6. Скорость выщелачивания ^{137}Cs из цементных компаундов в дистиллированной воде

Table 6. Leaching rate of ^{137}Cs from cement compounds in distilled water

Шифр ЦК	Скорость выщелачивания R , г/(см ² ·сут), на сутки						
	на 1-е	на 3-и	на 7-е	на 10-е	на 14-е	на 21-е	на 28-е
ЦК0	$32 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
ЦК1	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
ЦК2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
ЦК3	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$
ЦК4	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$

Видно, что внесение в ЦК сорбционной добавки в количестве 5–10 % от массы портландцемента приводит к снижению скорости выщелачивания ^{137}Cs по сравнению с компаундом без сорбционной добавки, и особенно на протяжении первых 7 сут эксперимента. На 28-е сутки эксперимента скорость выщелачивания ^{137}Cs из образцов ЦК1 и ЦК2 с добавкой АС-и ниже в 3–4 раза по сравнению с образцом ЦК0 без использования добавки. Для образца ЦК3 с 5%-ной добавкой БГ скорость выщелачивания ^{137}Cs сопоставима с образцом ЦК0, а для образца ЦК4 с 10%-ной добавкой БГ она ниже в 1,4 раза по сравнению с образцом ЦК0.

Таким образом, на 28-е сутки эксперимента все образцы цементных компаундов удовлетворяют нормативному требованию по скорости выщелачивания (не более 10^{-3} г/(см²·сут)). Наибольшую способность фиксировать ^{137}Cs показал образец ЦК2 с содержанием алюмосиликатного сорбента (АС-и) 10 мас.%. Эффективность алюмосиликатного сорбента как добавки в цементную матрицу в 3 раза выше, чем бентонитовой глины месторождения «10-й Хутор» (Хакасия, Россия). Использование алюмосиликатного сорбента в качестве добавки в количестве 10 % от массы портландцемента позволяет получить образцы ЦК, соответствующие требованиям ГОСТ Р 51883-2002 по показателям «скорость выщелачивания ^{137}Cs » и «механическая прочность».

Заключение. Результаты исследований по определению скорости выщелачивания ^{137}Cs из ЦК показали, что использование алюмосиликатных сорбентов АС и АС-м приводит к снижению скорости выщелачивания ^{137}Cs из них, что свидетельствует о более высокой степени фиксации радиоцезия в цементной матрице по сравнению с образцами ЦК без сорбционных добавок. Предпочтительно использовать АС-м, который снижает скорость выщелачивания ^{137}Cs больше, чем АС, что связано с повышенным содержанием основного глинистого минерала иллита, обладающего высокой сорбирующей способностью в отношении ^{137}Cs .

Определение предела прочности на сжатие образцов ЦК с добавкой 5–15 % алюмосиликатных сорбентов (АС и АС-м) показало, что данный показатель в 8–9 раз выше нормативного значения (4,9 МПа). Оптимальная доза сорбционной добавки составляет 5–10 % от массы портландцемента, которая не вызывает существенного снижения прочности компаунда по сравнению с компаундом без использования добавки и, одновременно, обеспечивает высокий уровень иммобилизации ^{137}Cs .

При исследовании влияния нитрата натрия концентрацией 150 г/дм³ в составе ЦК на скорость выщелачивания ^{137}Cs установлено, что использование АС-и и БГ в количестве 10 % от массы портландцемента приводит к ее снижению по сравнению с компаундом без сорбционной добавки. На 28-е сутки эксперимента скорость выщелачивания ^{137}Cs из образцов ЦК с добавкой АС-и ниже в 3–4 раза по сравнению с образцом компаунда без использования добавки. Эффективность сорбента АС-и для связывания ^{137}Cs при цементировании модельного раствора ЖРО в 3 раза выше, по сравнению с известной сорбционной добавкой (бентонитовая глина месторождения «10-й Хутор», Хакасия, Россия).

Результаты проведенных исследований показали, что алюмосиликатные сорбенты могут быть использованы в качестве эффективной сорбционной добавки для безопасного обращения с низко- и среднеактивными жидкими радиоактивными отходами.

Список использованных источников

1. Рябчиков, Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов / Б. Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи принт, 2008. – 516 с.
2. Изучение возможности включения высокосолевого жидких радиоактивных отходов в матрицы на основе нано-размерного кремнезема и цеолитов / О. А. Кононенко [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. – 2014. – № 4. – С. 3–10.
3. Gorbunova, O. A. Cementation of liquid radioactive waste with high content of borate salts / O. A. Gorbunova // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2015. – Vol. 304, № 1. – P. 361–370. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3886-3>
4. Li, J. Solidification of radioactive wastes by cement-based materials / J. Li, C. Lei, W. Jianlong // Progress in Nuclear Energy. – 2021. – Vol. 141. – Art. ID 103957. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2021.103957>
5. Ojovan, M. I. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation / M. I. Ojovan, W. E. Lee, S. N. Kalmykov. – Amsterdam: Elsevier, 2019. – 512 p. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03752-7>
6. Kononenko, O. A. Monolith matrix of calcium aluminate and gypsum—promising material for incorporating NaNO₃-containing liquid radioactive waste / O. A. Kononenko, E. A. Kozlitsin // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2023. – Vol. 332. – P. 4065–4073. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09086-x>
7. Козлов, П. А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов / П. В. Козлов, О. А. Горбунова. – Озерск; М.: ПО «Маяк», 2011. – 143 с.
8. Утилизация пульпы ферроцианидных сорбентов методом цементирования / О. А. Кононенко [и др.] // Вопр. радиац. безопасности. – 2011. – № 3. – С. 13–19.
9. Sorption of Cs, Sr, U and Pu radionuclides on natural and modified clays / V. V. Milyutin [et al.] // Radiochemistry. – 2012. – Vol. 54, № 1. – С. 75–78. <https://doi.org/10.1134/S1066362212010110>
10. Selective separation of cesium from radioactive liquid waste by potassium copper hexacyanoferrate (II)-clinoptilolite composite / Song-Hyok Ri [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2023. – Vol. 332. – P. 2329–2337. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-08821-8>
11. Милютин, В. В. Современные сорбционные материалы для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия и стронция / В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, В. О. Каптаков // Радиоактив. отходы. – 2020. – № 4 (13). – С. 80–89. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-80-89>
12. Adsorption techniques for decontaminating liquid radioactive waste and radionuclide-contaminated natural water / V. V. Milyutin [et al.] // Adsorption. – 2023. – Vol. 29. – P. 323–334. <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00407-w>
13. Bentonite alteration and retention of cesium and iodide ions by Ca-bentonite in alkaline and saline solutions / Ja-Young Goo [et al.] // Appl. Clay Sci. – 2023. – Vol. 245. – Art. ID 107141. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107141>
14. Influence of various bentonites on the mechanical properties and impermeability of cement mortars / X Liu Mengliang [et al.] // Constr. Build. Mater. – 2020. – Vol. 241. – Art. ID 118015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118015>
15. Plecas, I. Influence of natural sorbents on the immobilization of spent ion exchange resins in cement / I. Plecas, S. Dimović // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2006. – Vol. 269, № 1. – P. 181–185. <https://doi.org/10.1007/s10967-006-0248-9>
16. Козлов, П. В. Разработка технологии иммобилизации жидких содосодержащих среднеактивных отходов в цементную матрицу с последующим хранением компаунда в отсеках большого объема: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11, 05.17.02 / П. В. Козлов. – СПб., 2009. – 163 л.
17. Влияние добавки глины на свойства цементных компаундов, используемых для локализации радиоактивных отходов / Г. А. Быховская [и др.] // Атом. энергия. – 1995. – Т. 79, вып. 1. – С. 23–26.
18. Коноплева, И. В. Селективная сорбция радиоцезия сорбентами на основе природных глин / И. В. Коноплева // Сорбцион. и хроматограф. процессы. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 446–456.
19. Adsorption of Ba and ²²⁶Ra on illite: A comparative experimental and modelling study / M. Marques Fernandes [et al.] // Appl. Geochem. – 2023. – Vol. 159. – Art. ID 105815. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105815>
20. Кононенко, О. А. Включение кубовых остатков АЭС в матрицы на основе портландцемента и кремнеземистых добавок / О. А. Кононенко, В. М. Гелис, В. В. Милютин // Атом. энергия. – 2010. – Т. 109, вып. 4. – С. 222–227.
21. Aluminosilicate sorbents based on clay-calc slims JSC “Belaruskali” for sorption of cesium and strontium radionuclides / L. N. Maskalchuk [et al.] // Radiochemistry. – 2020. – Vol. 62, № 3. – P. 381–386. <https://doi.org/10.1134/S1066362220030108>
22. Леонтьева, Т. Г. Перспективы использования глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» для очистки водных сред и экосистем от радиоцезия / Т. Г. Леонтьева, Л. Н. Москальчук, А. А. Баклай // Труды БГТУ. Сер. 3, Химия и технология неорган. в-в. – 2016. – № 3. – С. 74–80.
23. Сорбция ¹³⁷Cs⁺ из водных сред иллитсодержащим сорбентом, полученным из глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» / А. А. Баклай [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – № 4. – С. 366–371.
24. Лебедев, В. А. Анализ кубовых остатков радиоактивных отходов и разработка матричных смесей для иммобилизации в компаунд на основе наномодифицированных минеральных вяжущих / В. А. Лебедев, В. М. Пискунов // Зап. Горн. ин-та. – 2013. – Т. 203. – С. 55–58.
25. Обеспечение соответствия цементированных РАО в контейнерах НЗК критериям приемлемости для захоронения / В. П. Поваров [и др.] // АНРИ (Аппаратура и новости радиационных измерений). – 2022. – № 1 (108). – С. 45–55. <https://doi.org/10.37414/2075-1338-2022-108-1-45-55>

References

1. Ryabchikov B. E. *Purification of Liquid Radioactive Waste*. Moscow, DeLi print Publ., 2008. 516 p. (in Russian).
2. Kononenko O. A., Aliev A. D., Puryaeva T. P., Kozlitin E. A., Gelis V. M., Milyutin V. V. Study of the possibility of incorporating high-salt liquid radioactive waste into matrices based on nanosized silica and zeolites. *Voprosy radiatsionnoi bezopasnosti* [Issues of Radiation Safety], 2014, no. 4, pp. 3–10 (in Russian).
3. Gorbunova O. A. Cementation of liquid radioactive waste with high content of borate salts. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, vol. 304, no. 1, pp. 361–370. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3886-3>
4. Li Junfeng, Chen Lei, Wang Jianlong. Solidification of radioactive wastes by cement-based materials. *Progress in Nuclear Energy*, 2021, vol. 141, art. ID 103957. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2021.103957>
5. Ojovan M. I., Lee W. E., Kalmykov S. N. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*. Amsterdam, Elsevier, 2019. 512 p. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03752-7>
6. Kononenko O. A., Kozlitin E. A. Monolith matrix of calcium aluminate and gypsum—promising material for incorporating NaNO_3 -containing liquid radioactive waste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, vol. 332, pp. 4065–4073. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09086-x>
7. Kozlov P. V., Gorbunova O. A. *Cementing As a Method of Radioactive Waste Immobilization*. Ozersk, Moscow, PO “Mayak” Publ., 2011. 143 p. (in Russian).
8. Kononenko O. A., Milyutin V. V., Kozlitin E. A., Gelis V. M. Utilization of pulps of ferrocyanide sorbents by cementing. *Voprosy radiatsionnoi bezopasnosti* [Issues of Radiation Safety], 2011, no. 3, pp. 13–19 (in Russian).
9. Milyutin V. V., Gelis V. M., Nekrasova N. A., Kononenko O. A., Vezentsev A. I., Volovicheva N. A., Korol’kova S. V. Sorption of Cs, Sr, U and Pu radionuclides on natural and modified clays. *Radiochemistry*, 2012, vol. 54, no. 1, pp. 75–78. <https://doi.org/10.1134/S1066362212010110>
10. Song-Hyok Ri, Yong-Nam Kim, Sun-Jong Im, Song-Gun Choe, Chol-Hyok Kim. Selective separation of cesium from radioactive liquid waste by potassium copper hexacyanoferrate (II)-clinoptilolite composite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, vol. 332, pp. 2329–2337. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-08821-8>
11. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kaptakov V. O. Modern sorption materials for cesium and strontium radionuclide extraction from liquid radioactive waste. *Radioaktivnye othody = Radioactive Waste*, 2020, no. 4 (13), pp. 80–89 (in Russian). <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-80-89>
12. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kaptakov V. O., Kozlitin E. A. Adsorption techniques for decontaminating liquid radioactive waste and radionuclide-contaminated natural water. *Adsorption*, 2023, vol. 29, pp. 323–334. <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00407-w>
13. Ja-Young Goo, Bong-Ju Kim, Jang-Soon Kwon, Ho Young Jo. Bentonite alteration and retention of cesium and iodide ions by Ca-bentonite in alkaline and saline solutions. *Applied Clay Science*, 2023, vol. 245, art. ID 107141. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107141>
14. Liu Mengliang, Hu Yang, Lai Zhenyu, Yan Tao, He Xin, Wu Jie, Lu Zhongyuan, Lv Shuzhen. Influence of various bentonites on the mechanical properties and impermeability of cement mortars. *Construction and Building Materials*, 2020, vol. 241, art. ID 1180151. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118015>
15. Plecas I., Dimović S. Influence of natural sorbents on the immobilization of spent ion exchange resins in cement. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2006, vol. 269, no. 1, pp. 181–185. <https://doi.org/10.1007/s10967-006-0248-9>
16. Kozlov P. V. *Development of Technology for Immobilization of Liquid Salt-Containing Medium-Active Waste Into a Cement Matrix with Subsequent Storage of the Compound in Large-Volume Compartments*. St. Petersburg, 2009. 163 p. (in Russian).
17. Bykhovskaya T. A., Zakharova K. P., Karpova T. T., Masanov O. L., Khimchenko O. M., Dmitriev S. A., Barinov A. S., Varlakov A. P. Influence of Clay Additives on the Properties of Cement Compounds Used for Radioactive Waste Containment. *Atomic Energy*, 1995, vol. 79, pp. 431–434. <https://doi.org/10.1007/bf02406200>
18. Konopleva I. V. Selective sorption of radiocesium by sorbents based on natural clays. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy = Sorption and Chromatographic Processes*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 446–456 (in Russian).
19. Marques Fernandes M., Klinkenberg M., Baeyens B., Bosbach D., Brandt F. Adsorption of Ba and ^{226}Ra on illite: A comparative experimental and modelling study. *Applied Geochemistry*, 2023, vol. 159, art. ID 105815. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105815>
20. Kononenko O. A., Gelis V. M., Milyutin V. V. Incorporation of NPP residues into matrices based on Portland cement and silica additives. *Atomic Energy*, 2011, vol. 109, pp. 278–284. <https://doi.org/10.1007/s10512-011-9357-9>
21. Maskalchuk L. N., Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Leontieva T. G., Baklay A. A., Belousov P. E., Krupskaya V. V. Aluminosilicate sorbents based on clay-calc slims JSC “Belaruskali” for sorption of cesium and strontium radionuclides. *Radiochemistry*, 2020, vol. 62, no. 3, pp. 381–386. <https://doi.org/10.1134/S1066362220030108>
22. Leont’eva T. G., Moskal’chuk L. N., Baklai A. A. Prospects for the use of clay-salt sludge of JSC “Belaruskali” for the purification of aquatic environments and ecosystems from radiocesium. *Trudy BGTU. Ser. 3, Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv = Proceedings of BSTU. Ser. 3: Chemistry and Technology Inorganic Substances*, 2016, no. 3, pp. 74–80 (in Russian).
23. Baklai A. A., Moskal’chuk L. N., Leont’eva T. G., Makovskaya N. A. Sorption of $^{137}\text{Cs}^+$ from aqueous media by an illite-containing sorbent obtained from clay-salt sludge of JSC “Belaruskali”. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*, 2020, no. 4, pp. 366–371 (in Russian).

24. Lebedev V. A., Piskunov V. M. Analysis of the vat residue of radioactive waste and the development of matrix mixtures for immobilization of the compound on the basis of mineral binders nanomodified. *Zapiski Gornogo instituta = Journal of Mining Institute*, 2013, vol. 203, pp. 55–58 (in Russian).

25. Povarov V. P., Rosnovskii S. V., Mel'nikov E. S., Bulka S. K., Ivanov E. A., Yudakov A. Yu. Ensuring Compliance of Cemented Radwastes in NZK Containers with the Criteria of Acceptance for Final Disposal. *ANRI (Apparatura i novosti radiatsionnykh izmerenii) = ANRI*, 2022, no. 1 (108), pp. 45–55 (in Russian). <https://doi.org/10.37414/2075-1338-2022-108-1-45-55>