

ЦЕМЕНТИРОВАНИЕ БОРАТНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫМИ ВЯЖУЩИМИ

Н. Р. Рахимова, Р. З. Рахимов, Л. А. Хасанова,

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Ключевые слова: радиоактивные отходы, шлакощелочные вяжущие, бораты, кондиционирование, иммобилизация

Key words: radioactive wastes, alkali-activated slag cements, borates, conditioning, immobilization

Введение

Поступательное развитие атомной энергетики приводит к образованию и накоплению значительных объемов разнообразных по уровню активности, составу и агрегатному состоянию токсичных и радиоактивных отходов (РАО). Нарастающие в связи с этим проблемы перевода РАО в безопасные формы хранения, а также ужесточение требований экологической безопасности, требуют повышения эффективности существующих и разработки новых подходов, методов и материалов для изоляции и длительного безопасного хранения отходов. Одним из самых распространенных методов отверждения и кондиционирования РАО низкого и среднего уровня активности является их включение в цементную матрицу. В мировой практике цементирования РАО наибольшее применение в настоящее время находят портландцемент и его разновидности. В то же время минеральные матрицы на основе портландцемента не универсальны при иммобилизации различных РАО и ограниченно применимы при отверждении ряда жидких радиоактивных отходов, ионообменных смол и др. [1, 2]. К таким «проблемным» для портландцемента как минеральной матрицы относятся жидкие РАО, содержащие боратные соли. Невысокая эффективность портландцемента для их кондиционирования связана с сильным замедлением схватывания и твердения цементных компаундов в присутствии боратных солей. Механизм замедления состоит в связывании боратными анионами кальция в труднорастворимые соли – $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3, 4], образующиеся на поверхности частиц цемента и препятствующие гидратации цемента и процессам структурообразования. Распространенным способом нейтрализации боратных анионов является введение в состав портландцементной матрицы гашеной извести, создающей дополнительный резерв ионов кальция. Многочисленными исследованиями последних лет [5–15] показана более высокая эффективность для отверждения боратных отходов смешанных портландцементов и альтернативных быстротвердеющих сульфоалюминатных и магнезиально-фосфатных цементов и активированных щелочами вяжущих. Одной из эффективных разновидностей последних являются шлакощелочные вяжущие, ранее не исследованные в качестве матриц для отверждения боратных солевых растворов.

В настоящей работе исследовано влияние боратных солевых растворов на свойства цементных компаундов на основе шлакощелочного вяжущего в зависимости от содержания щелочного активатора, соледержания и pH боратных растворов.

Объекты и методы исследований

Для приготовления образцов использовался доменный гранулированный шлак Магнитогорского металлургического комбината (г. Магнитогорск, Челябинская обл.), который имеет следующий химический состав (в %): SiO_2 37,49, CaO 36,22, Al_2O_3 11,58, MgO 8,61, MnO 0,50, Fe_2O_3 0,16, TiO_2 1,80, Na_2O 0,64, K_2O 0,95, P_2O_5 0,01, SO_3 2,00. Шлак размалывался до удельной поверхности $280 \text{ м}^2/\text{кг}$. Щелочная активация шлака производилась введением 2,5, 5 и 7,5% едкого натра NaOH . Модельные боратные солевые растворы, имитирующие жидкие РАО, получали растворением борной кислоты H_3BO_3 и NaOH в воде. Составы растворов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы боратных солевых растворов

Номер состава	Раствор $\text{NaOH}/\text{H}_3\text{BO}_3$	Концентрация, г/л	pH
1	0,2	60	8,5
2	0,2	120	
3	0,2	180	
4	0,2	240	
5	0,4	60	10,5
6	0,4	120	
7	0,4	180	
8	0,4	240	

Приготовление цементных компаундов состояло из смешения воды или боратных растворов со шлаком и едким натром. Водотвердое отношение составляло 0,5. Сроки схватывания измерялись с помощью прибора Вика. Температура гидратации измерялась с помощью калориметра «Macesta». Прочность при сжатии образцов определялась испытанием образцов цементных компаундов размером 2x2x2 см в возрасте 28 сут нормально-влажностного твердения.

Устойчивость к длительному пребыванию в воде определялась по изменению прочности при сжатии образцов после их выдержки в воде в течение 90 сут.

Результаты и обсуждение

В табл. 2 приведены сроки схватывания теста ШЩВ в зависимости от содержания NaOH, солесодержания и pH боратных растворов. Известно, что конец схватывания цементных компаундов должен быть больше 5 ч во избежание схватывания в смесителе и менее 24 ч для обеспечения возможности транспортировки и т. д. [16].

Таблица 2

Сроки схватывания теста ШЩВ в зависимости от содержания NaOH, солесодержания и pH боратных растворов

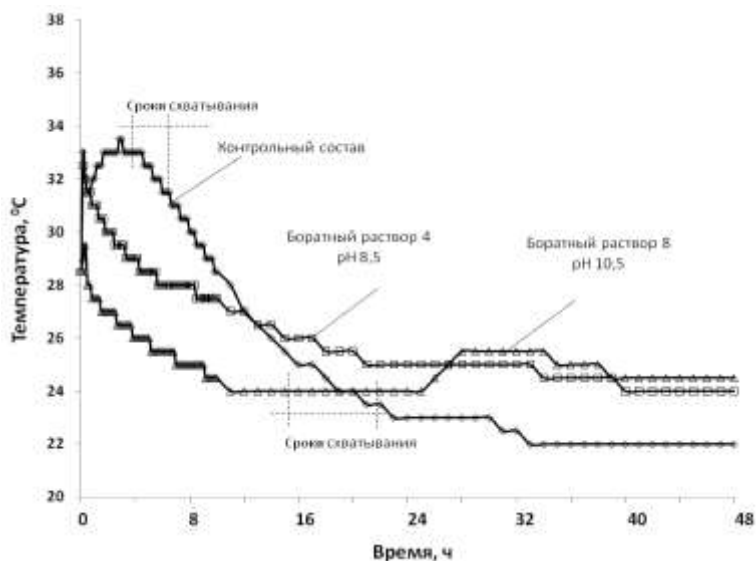
Содержание NaOH, %	Раствор затворения	Сроки схватывания, ч-мин	
		начало	конец
2,5	вода	6-50	10-00
	боратный раствор 1	16-00	21-30
	боратный раствор 2	> 24-00	–
	боратный раствор 3	> 24-00	–
	боратный раствор 4	> 24-00	–
	боратный раствор 5	14-40	20-00
	боратный раствор 6	19-10	23-40
	боратный раствор 7	> 24-00	–
	боратный раствор 8	> 24-00	–
5	вода	3-30	5-30
	боратный раствор 1	7-40	12-10
	боратный раствор 2	11-10	17-20
	боратный раствор 3	> 24-00	–
	боратный раствор 4	> 24-00	–
	боратный раствор 5	4-30	10-10
	боратный раствор 6	7-00	13-20
	боратный раствор 7	9-40	15-20
	боратный раствор 8	14-00	21-00
7,5	вода	2-35	5-00
	боратный раствор 1	6-15	10-00
	боратный раствор 2	10-40	13-20
	боратный раствор 3	13-20	17-50
	боратный раствор 4	17-00	23-00
	боратный раствор 5	3-40	6-40
	боратный раствор 6	4-50	8-40
	боратный раствор 7	6-30	11-20
	боратный раствор 8	8-40	14-00

Согласно представленным результатам, бораты замедляют схватывания теста ШЩВ, при этом сроки схватывания удлиняются при уменьшении содержания активатора NaOH, уменьшении pH и увеличении солесодержания боратных растворов. ШЩВ, активированные 2,5% NaOH, с точки зрения обеспечения требований по срокам схватывания, могут использоваться только для отверждения боратных растворов с низким солесодержанием (с pH 8,5 при концентрации 60 г/л, а с pH 10,5 при концентрации 60–120 г/л). Повышение содержания активатора до 5% обеспечивает требуемые сроки схватывания при отверждении растворов с pH при концентрации 60–120 г/л, а при pH 10,5 во всем исследованном диапазоне концентраций. При дозировке NaOH 7,5% возможно отверждение боратных растворов во всем исследованном диапазоне солесодержания как при pH 8,5, так и 10,5.

На рис. 1 приведены зависимости температуры теста цементных компаундов от времени. Из представленных данных следует, что повышение содержания щелочного активатора NaOH с 5 до 7,5% повышает температуру гидратации с 33,8 до 36 °С, что свидетельствует об интенсификации деформации шлака под влиянием гидроксил-ионов OH⁻. Для контрольных составов сроки схватывания совпадают с первым пиком на температурной кривой гидратации. Для ШЩВ, активированных NaOH,

первый пик на кривой тепловыделения соответствует растворению частиц шлака и образованию на них тонкого слоя труднорастворимых низкоосновных $C-S-H$, $C-A-H$, $C-A-S-H$ [17, 18]. Для температурной кривой состава на основе ШЩВ, активированного 5% NaOH и затворенного боратным раствором 4, характерно отсутствие пиков. Это свидетельствует об отсутствии реакций образования продуктов твердения и согласуется с результатами определения сроков схватывания, начало которых превышало 24 ч.

а)



б)

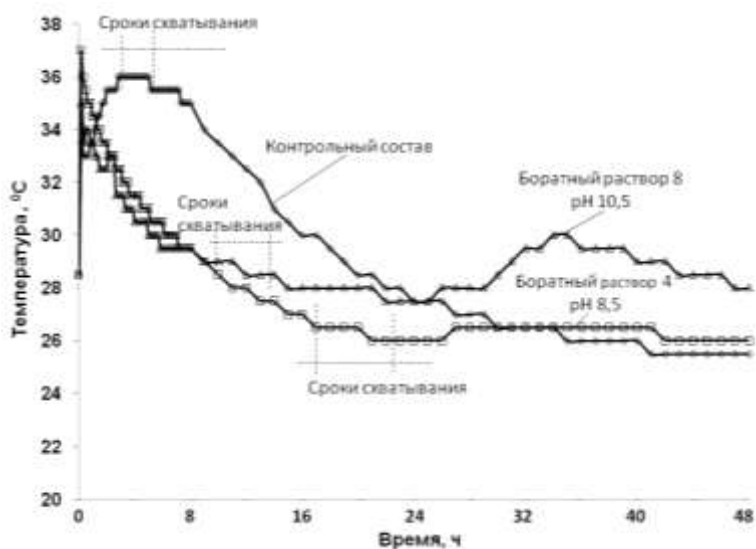


Рис. 1. Зависимость температуры теста шлако-щелочного вяжущего от времени гидратации и содержания активатора:
а – 5% NaOH; б – 7% NaOH

Для других составов, пики, соответствующие началу процесса структурообразования, не совпадают со сроками схватывания, пики более растянутые и фиксируются при более низких температурах по сравнению с контрольными составами. Это несоответствие, вероятно, связано с тем, что сроки схватывания этих составов обусловлены не началом выделения из раствора новообразований, а кристаллизацией боратных солей. На начальной стадии после перемешивания компонентов цементных компаундов жидкая фаза содержит преимущественно катионы Na^+ , Ca^{2+} , анионы OH^- , $B(OH)_4^-$. В рассматриваемой системе ШЩВ–боратный раствор боратные анионы $B(OH)_4^-$ могут взаимодействовать с:

Na^+ с образованием $NaB(OH)_4$ [13] или других солей;

Ca^{2+} с образованием $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 8H_2O$ [3] или $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$ [4].

Очевидно, большее содержание и доступность катионов Na^+ приводит к их взаимодействию с боратными анионами и, как следствие, осаждению преимущественно боратов натрия, что и соответствует срокам схватывания цементных компаундов, затворенных боратными растворами. Только после этого оставшийся NaOH активирует шлак, инициируя образование первых продуктов твердения, что и отражается на температурной кривой в виде пика. Таким образом, замедление схватывания и твердения ШЩВ при затворении их боратными растворами, связано с тем, что шлак активируется

щелочью только после протекающей в первую очередь реакции «поглощения» боратами щелочного активатора. Кроме того, поскольку концентрация щелочного активатора в составах, затворенных боратными солевыми растворами, после их нейтрализации ниже по сравнению с контрольными составами, затворенными водой, процесс активации шлака идет с меньшей скоростью и интенсивностью, о чем свидетельствуют более растянутые температурные пики. Очевидно, что процесс схватывания и твердения в рассматриваемых системах шлак – NaOH-боратный раствор определяется соотношением $H_3BO_3/NaOH$. В составах, активированных 2,5 и 5% NaOH при высоком солесодержании и, в особенности, при низком pH, весь щелочной активатор расходуется на нейтрализацию боратов, поэтому такие составы не схватываются и не твердеют. Содержание NaOH 7,5%, обеспечивающее соотношение $H_3BO_3/NaOH > 1$, является достаточным как для нейтрализации боратов, так и для твердения минеральной матрицы ШЩВ. На рис. 2 приведены зависимости прочности цементных компаундов в возрасте 28 сут в зависимости от концентрации NaOH, солесодержания и pH боратных растворов.

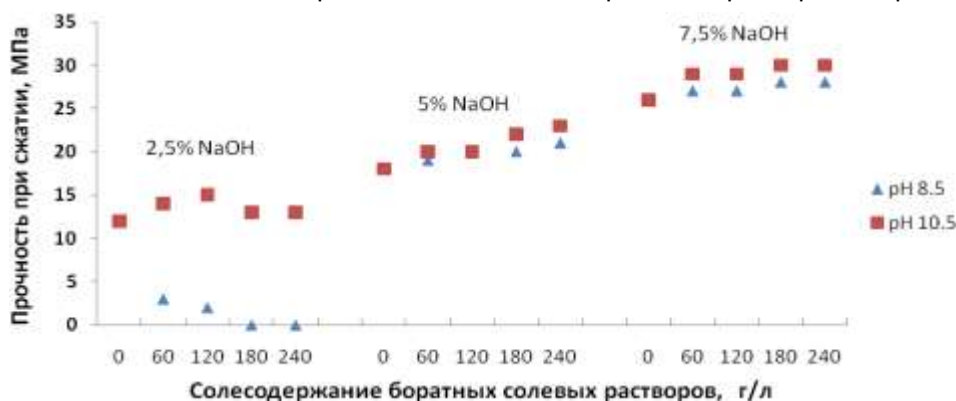


Рис. 2. Прочность цементных компаундов через 28 сут в зависимости от концентрации NaOH и pH боратных растворов

Согласно представленным данным, прочность составов на основе ШЩВ с содержанием 2,5% NaOH, затворенных боратными растворами 1–4 (pH 8,5), не соответствует требованиям ГОСТ 51883-2002 «Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования». Прочность цементных компаундов в возрасте 28 сут должна быть не менее 5 МПа. Все остальные составы этому требованию удовлетворяют. Кроме этого, результаты испытаний на устойчивость к длительному пребыванию в воде показали, что прочность цементных компаундов через 90 сут не снизилась.

Заключение

В результате проведенных исследований с использованием в качестве боратных солевых растворов, имитирующих жидкие радиоактивные отходы боратного состава, установлена возможность их отверждения минеральными матрицами на основе шлакощелочных вяжущих. Основным фактором, определяющим возможность отверждения боратных солевых растворов шлакощелочными вяжущими, является соотношение $H_3BO_3/NaOH$. Регулирование сроков схватывания и прочности цементных компаундов может осуществляться изменением содержания щелочного активатора NaOH. Прочность оптимальных составов цементных компаундов на основе ШЩВ, активированных 7,5% NaOH и затворенных боратными солевыми растворами при pH 8,5 и 10,5 и солесодержании 60–240 г/л в возрасте 28 сут составила 27–30 МПа. Предложенные составы по прочности и устойчивости к длительному пребыванию в воде соответствуют требованиям ГОСТ 51883-2002 «Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования».

ЛИТЕРАТУРА

1. Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilization / R. O. Abdel Rahman, R. Z. Rakhimov, N. R. Rakhimova [et al.]. – Chichester: Wiley, 2015. – 237 p.
2. Ojovan M. I., Samanta S. K. Recent IAEA activities to support utilization of cementitious materials in radioactive waste management / Proceedings of NUWCEM 2014, 1st Int. Symposium on Cement-based materials for Nuclear Wastes. – Avignon, France 3–5.06.2014. – 2014.
3. Roux C. Conditioning of Radioactive Concentrates with High Boron Content, Formulation and Characterization. – France, These de l'Universite Paris Sud. – 1989. – 112 p.
4. Год Г. К., Валешко М. Г. Корреляция форм боратов, полученных из растворов с различным pH // Журнал неорганической химии. – 1960. – № 5. – С. 634–639.
5. Eskander S. B., Tawfik M. E., Bayoumi T. A. Immobilization of borate waste simulate in cement-water extended polyester composite based on poly (ethylene terephthalate) waste // Polymer plastic technology engineering. – 2006. – № 45. – P. 939–945.

6. Guerrero A., Goñi S. Efficiency of a blast furnace slag cement for immobilizing simulated borate radioactive liquid waste // *Waste Management*. – 2002. – № 22(7). – P. 831–836.
7. Qina S., Junfeng L., Jianlong W. Effect of borate concentration on solidification of radioactive wastes by different cements // *Nuclear Engineering and Design*. – 2011. – № 241. – P. 4341–4345.
8. Influence of sodium borate on the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement / J.-B. M. Champenois, D. Dhoury, C. Cau-Dit-Coumes [et al.] // *Cement Concrete research*. – 2015. – № 70. – P. 83–93.
9. Qina S., Jianlong W. Cementation of radioactive borate liquid waste produced in pressurized water reactors // *Nuclear Engineering and Design*. – 2010. – № 240. – P. 3660–3664.
10. Hall D. A. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia–phosphate cement mortar // *Cement and Concrete Research*. – 2001. – № 31. – P. 455–465.
11. Influence of boric acid on the hydration of magnesium phosphate cement at an early age / L. Hugo, C. Cau-Dit-Coumes, D. Lambertin [et al.] // *Abstract book of the 14th International Congress on the Chemistry of Cement*, Volume II, 13–16.10.2015. – Beijing, China. – 2015. – 610 p.
12. Yang J. Effect of borax on hydration and hardening properties of magnesium and potassium phosphate cement pastes // *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science*. – 2010. – № 25. – P. 613–618.
13. Palomo A., De la Fuente J. I. Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes, part I. Stabilisation of boron // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – № 33(2). – P. 281–288.
14. Рахимова Н. Р., Рахимов Р. З., Стоянов О. В. Композиционные вяжущие для иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16, № 4. – С. 175–182.
15. Solidification of nitrate solutions with alkali-activated slag and slag- metakaolin cements / N. R. Rakhimova, R. Z. Rakhimov, Y. N. Osin [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 457. – P. 186–195.
16. Cau-Dit-Coumes C., Courtois S. Cementation of a low-level radioactive waste of complex chemistry Investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on cement hydration using response surface methodology // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – № 33. – P. 305–316.
17. Shi C., Day R. L. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements // *Cement and Concrete Research*. – 1995. – № 25(6). – P. 1333–1346.
18. Shi C. Early hydration and microstructure development of alkali-activated slag pastes // *10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Gothenburg, Sweden. – 1997. – 3–099. – 8 p.

REFERENCES

1. Abdel Rahman R. O, Rakhimov R. Z, Rakhimova N. R., et al. *Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilization*. Chichester: Wiley, 2015, 237 p.
2. Ojovan M. I., Samanta S. K. Recent IAEA activities to support utilisation of cementitious materials in radioactive waste management / 1st Int. Symposium on Cement-Based Materials for Nuclear Wastes, Avignon, France, 3–5.06.2014. *Proceedings of NUWCEM*, 2014.
3. Roux C. Conditioning of Radioactive Concentrates with High Boron Content, Formulation and Characterization. *These de l'Universite Paris Sud.*, France, 1989, 112 p.
4. God G. K., Valeshko M. G. Korrelyatsiya form boratov, poluchennyh iz rastvorov s razlichnym pH [Correlation of the form of borates separating from solutions with the pH]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 1960, no, 5, pp. 634–639 (in Russian).
5. Eskander S. B., Tawfik M. E., Bayoumi T. A. Immobilization of borate waste simulate in cement-water extended polyester composite based on poly (ethylene terephthalate) waste. *Polymer plastic technology engineering*, 2006, no. 45, pp. 939–945.
6. Guerrero A., Goñi S. Efficiency of a blast furnace slag cement for immobilizing simulated borate radioactive liquid waste. *Waste Management*, 2002, no. 22(7), pp. 831–836.
7. Qina S., Junfeng L., Jianlong W. Effect of borate concentration on solidification of radioactive wastes by different cements. *Nuclear Engineering and Design*, 2011, no. 241, pp. 4341–4345.
8. Champenois J.-B. M., Dhoury D., Cau-dit-Coumes C., et al. Influence of sodium borate on the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Cement Concrete research*, 2015, no. 70, pp. 83–93.
9. Qina S., Jianlong W. Cementation of radioactive borate liquid waste produced in pressurized water reactors. *Nuclear Engineering and Design*, 2010, no. 240, pp. 3660–3664.
10. Hall D. A. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia–phosphate cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 2001, no. 31, pp. 455–465.
11. Hugo L., Cau-dit-Coumes C., Lambertin D., et al. Influence of boric acid on the hydration of magnesium phosphate cement at an early age. *Abstract book of the 14th International Congress on the Chemistry of Cement*, Volume II, 13–16.10.2015, Beijing, China, 610 p.
12. Yang J. Effect of borax on hydration and hardening properties of magnesium and potassium phosphate cement pastes. *Journal of Wuhan University of Technology Materials Science*, 2010, no. 25, pp. 613–618.
13. Palomo A., De la Fuente J. I. Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes, part I. Stabilisation of boron. *Cement and Concrete Research*, 2003, no. 33(2), pp. 281–288.

14. Rahimova N. R., Rahimov R. Z., Stoyanov O. V. Kompozitsionnye vyazhushhie dlya immobilizatsii toksichnykh i radioaktivnykh othodov [Compositional binders for toxic and radioactive wastes immobilization]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 4, pp. 175–182 (in Russian).
15. Rakhimova N. R., Rakhimov R. Z., Osin Y. N., et al. Solidification of nitrate solutions with alkali-activated slag and slag- metakaolin cements. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 457, 2015, pp. 186–195.
16. Cau-dit- Coumes C., Courtois S. Cementation of a low-level radioactive waste of complex chemistry Investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on cement hydration using response surface methodology. *Cement and Concrete Research*, 2003, no. 33, pp. 305–316.
17. Shi C., Day R. L. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research*, 1995, no. 25(6), pp. 1333–1346.
18. Shi C. Early hydration and microstructure development of alkali-activated slag pastes. *10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Gothenburg, Sweden, 1997, 3–099, 8 p.

БЛОЧНОЕ ПЕНОСТЕКЛО НА ОСНОВЕ СТЕКЛОБОЯ, ДОЛОМИТОВОЙ МУКИ И ЖИДКОГО СТЕКЛА

**Г. Я. Мусафирова, Э. В. Мусафиров, М. В. Лыщик,
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь**

Ключевые слова: стеклобой, древесный уголь, доломитовая мука, мел, жидкое стекло, блочное пеностекло
Key words: glass waste, wood charcoal, dolomite powder, chalk, water glass, block foam glass

Введение

Анализ современного рынка теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных материалов, а также опыт их использования, показывает, что многие из предлагаемых материалов являются неэффективными для применения их в современном строительстве [1]. Одним из представителей эффективных материалов, полученных при применении менее материалоемких технологий, является пеностекло, разработанное на основе стеклобоя и обладающее уникальным комплексом эксплуатационных характеристик. Сочетание высоких теплоизоляционных и достаточно высоких прочностных свойств с учетом пожарной безопасности, биостойкости, долговечности, жесткости и экологической чистоты ставит пеностекло вне конкуренции с другими материалами. Если обратиться к опыту зарубежных строительных рынков, то пеностекло там занимает одно из ведущих мест, как универсальный теплоизоляционный и теплоизоляционно-конструкционный материал [1, 2].

Пеностеклянный блок представляет собой материал, состоящий на 100% из стеклянных ячеек, уникальные свойства которого в значительной степени обусловлены как химическим составом конечного продукта, совпадающим с составом обычного посудного, бутылочного или оконного стекла, так и термическим процессом вспенивания и отжига. Использование в качестве сырья для производства пеностеклянных блоков стеклобоя позволит сократить энергорасходы на производство за счет того, что нет необходимости в варке стекла. Непростой, но актуальной задачей строительной индустрии является необходимость наладить собственное производство качественного пеностекла, поставить его на поток, максимально расширить и рационализировать производство, чтобы обеспечить выпуск конкурентоспособной продукции и независимость от зарубежных рынков [1, 3]. Таким образом, целью работы является разработка оптимальных составов и технологических параметров изготовления блочного пеностекла на основе стеклобоя, различных видов газообразователей и модификатора структуры.

Методика исследований

В состав разработанного пеностекла входили следующие компоненты: бой тарного и оконного стекла (СТБ ГОСТ Р 52022-2003), в качестве вспенивающего реагента были предложены древесный уголь (ГОСТ 7657-84), мука доломитовая (ГОСТ 14050-93), мел (ГОСТ 12085-88), в качестве модификатора структуры и свойств пеностекла вводили жидкое стекло (ГОСТ 13078-81). Полученные образцы из пеностекла испытывали и определяли их физико-механические, физические и гидрофизические показатели [4].

Для определения прочностных показателей применяли универсальную испытательную машину Quasar 50. При испытаниях нагрузку постепенно увеличивали до разрушения образцов. Предел прочности образцов из пеностекла при сжатии определяли согласно ГОСТ 17177-94. При определении средней плотности полученных образцов из пеностекла выпиливали образцы правильной формы и определяли их объем по результатам линейных замеров и массу исследуемых материалов согласно ГОСТ 17177-94.