

17. Melkonyan R. G., Kalygin V. G. Development of technological processes of sealing the glass batch. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2004, vol. 11, no. 1–2, pp. 35–40 (in Russian).
18. Sharagov V. A. *Khimicheskoe vzaimodeystvie poverkhnosti stekla s gazami* [The chemical interaction of the glass surface with gases]. Kishinev: Shtiintsa, 1988, 132 p (in Russian).
19. Sena L. A. *Edinitsy fizicheskikh velichin i ikh razmernosti* [Units of physical quantities and their dimensions]. Moscow: Nauka, 1988, 432 p (in Russian).
20. Medvedev E. F. *Vodorodnaya pronitsaemost' silikatnykh i borosilikatnykh stekol: osnovy fenomenologii, zol'-gel' sintez i analiz komponentov shikht* [Hydrogen permeability of silicate and borosilicate glasses: the foundations of phenomenology, sol-gel synthesis and analysis of the components of the charge]. Sarov: FGUP RFYaTs-VNIIEF, 2009, 364 p (in Russian).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТОВ И ХРОМИТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. Н. Корогодская, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина

Ключевые слова: алюминаты щелочноземельных элементов, хромиты щелочноземельных элементов, гидратация, продукты твердения, комплекс физико-химических методов анализа, гидроксиды алюминия и хрома

Key words: alkaline earths aluminates, alkaline earths chromites, hydration, hardening products, complex physical and chemical methods of analysis, aluminum and chromium hydroxides

Изучению процессов гидратации специальных вяжущих материалов уделяется особое внимание в связи с актуальностью проблемы обоснования механизмов набора прочности и формирования комплекса эксплуатационных характеристик.

В лаборатории специальных вяжущих веществ и композиционных материалов кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ» разработаны специальные вяжущие материалы на основе алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов. Фазовый состав алюмохромитных цементов представлен композициями, включающими гидравлически активный алюминат щелочноземельного элемента и гидравлически инертный хромит щелочноземельного элемента. В процессе обжига исходных сырьевых смесей за счет твердофазных реакций образуются смешанные кристаллы алюмината и хромита щелочноземельного элемента, а также ограниченные твердые растворы замещения вследствие структурного подобия синтезируемых фаз. В результате появляются кристаллы с химическими и структурными дефектами, и гидравлическая активность системы в целом повышается по сравнению с гидравлической активностью алюминатной фазы [1–5].

С привлечением комплекса физико-химических методов анализа проведены исследования продуктов гидратации алюмохромитных цементов. Были изготовлены образцы, которые твердели в гидравлических (кальциевый алюмохромитный цемент), воздушно-влажных (стронциевый алюмохромитный цемент) и воздушных (бариевый алюмохромитный цемент) условиях в течение 28 сут. Продукты твердения изучали с помощью рентгенофазового, дифференциально-термического, спектроскопического и петрографического методов анализа [6–8].

Штрихрентгенограммы гидратированных алюмохромитных цементов представлены на рис. 1–3. На всех рентгенограммах отмечается перекрывание пиков основных фаз, вследствие чего соотношение интенсивностей изменяется. Обнаружены незначительные пики, характерные для непрогидратированных алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов.

На рентгенограмме гидратированного кальциевого алюмохромитного цемента (см. рис. 1) присутствуют пики, характерные для гидроалюмината кальция $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,840, 0,559, 0,361$ нм), $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($d = 0,488, 0,438, 0,248, 0,229, 0,208, 0,181, 0,166, 0,144, 0,137$ нм), а также вторичных карбонатов кальция, образующихся при насыщении геля $\text{Ca}(\text{OH})_2$ углекислотой воздуха, состава $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,519, 0,288, 0,277, 0,263, 0,256, 0,248, 0,229, 0,219, 0,208$ нм) и $\text{CaCO}_3 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,457, 0,305, 0,213, 0,153, 0,147, 0,131$ нм). Отмечаются пики, соответствующие AFm-фазе состава $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ ($d = 0,779, 0,385, 0,346, 0,263, 0,243$ нм). Данное соединение является слоистым, а наличие в

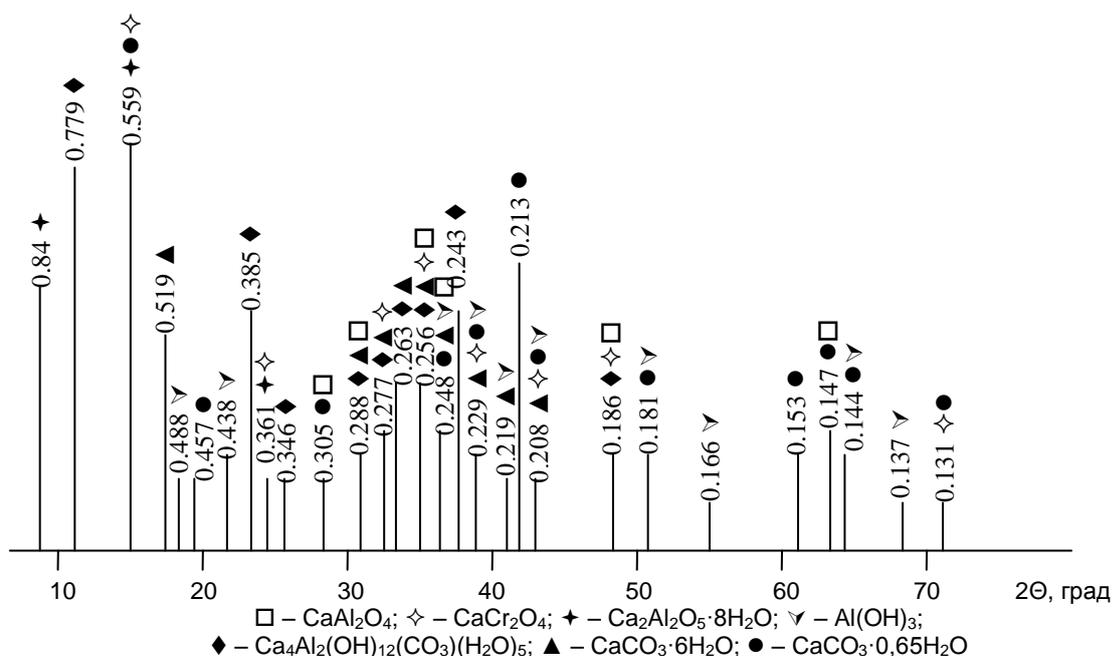


Рис. 1. Штрихрентгенограмма гидратированного кальциевого алюмохромитного цемента

нем карбонатных групп способствует образованию сильных водородных связей с молекулами воды, что обеспечивает прочное сцепление прослойки.

Для гидратированного стронциевого алюмохромитного цемента (см. рис. 2) характерно меньшее количество пиков закристаллизованных фаз, из которых наиболее ярко выраженные относятся к гидроалюминату стронция $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,447, 0,368, 0,316, 0,306, 0,276, 0,236, 0,173$ нм), гидроксиду хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,323, 0,256, 0,163$ нм), а также вторичному SrCO_3 ($d = 0,404, 0,323, 0,213$ нм). Следует отметить, что в отличие от кальциевого алюмохромитного цемента гидроксид алюминия в кристаллическом состоянии не образуется; пики, соответствующие SrAl_2O_4 ($d = 0,316, 0,306, 0,213, 0,193$ нм), достаточно резко выражены. Это указывает на возможность как длительного набора прочности в результате последующей гидратации алюмината стронция, так и кристаллизации $\text{Al}(\text{OH})_3$ из гелеобразной фазы с созданием прочного каркаса цементного камня.

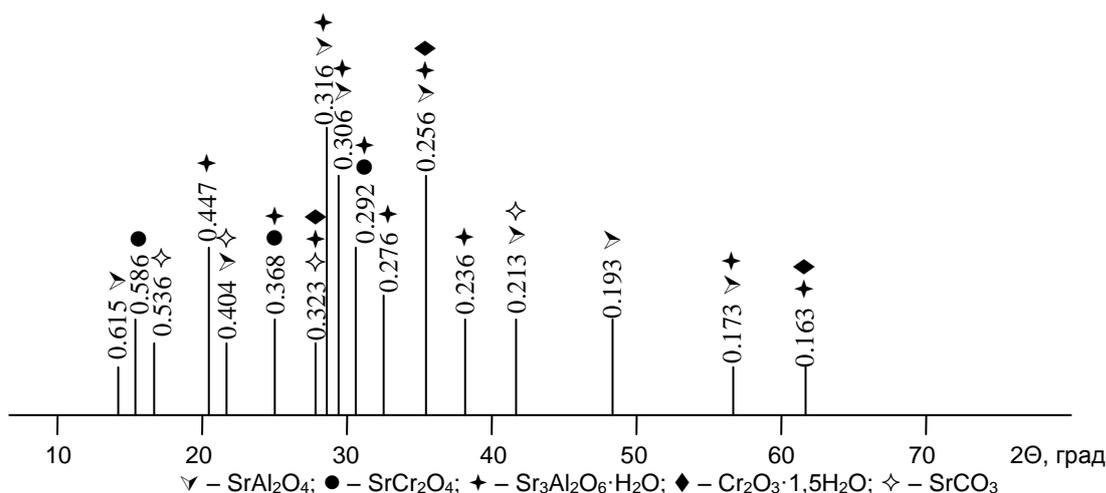


Рис. 2. Штрихрентгенограмма гидратированного стронциевого алюмохромитного цемента

На рентгенограмме гидратированного бариевого алюмохромитного цемента (см. рис. 3) наиболее характерные пики соответствуют $\text{Ba}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,324, 0,291, 0,262, 0,215$ нм), $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,506, 0,455, 0,341$ нм) и вторичному BaCO_3 ($d = 0,372, 0,254, 0,215$ нм). Особенность этого цементного камня – наличие наиболее значительных пиков негидратированных BaAl_2O_4 ($d = 0,455, 0,316, 0,262, 0,201, 0,171, 0,159$ нм) и $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$

($d = 0,398, 0,353, 0,180, 0,145$ nm). Недостаточная гидратация исходных фаз обусловлена главным образом условиями твердения (воздушными) в отличие от кальциевого, имеющего наименьшие пики негидратированных фаз (водное твердение), и стронциевого (воздушно-влажное твердение) цементов.

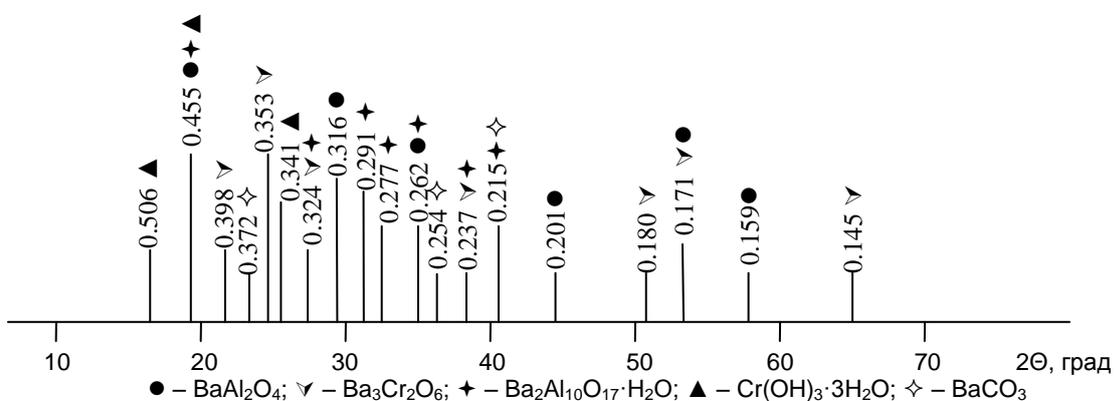


Рис. 3. Штрихрентгенограмма гидратированного бариевого алюмохромитного цемента

Данные рентгенофазного анализа были подтверждены результатами дифференциально-термических исследований.

На кривой ДТА кальциевого алюмохромитного цемента (рис. 4, а) фиксируются два эндотермических пика (один из них двойной при температуре 85–240 °С), соответствующих удалению кристаллизационной воды из гидратных новообразований. Эндотермический пик при температуре 770 °С связан с диссоциацией вторичного CaCO_3 с образованием CaO . Суммарная потеря массы в результате термических превращений гидратированного кальциевого алюмохромитного цемента составляет 14,2%, причем около 11% теряется при дегидратации гидратных новообразований.

Двойной широкий эндотермический пик при температуре 125–300 °С на кривой ДТА стронциевого алюмохромитного цемента (рис. 4, б) соответствует удалению кристаллизационной воды из гидратных новообразований. Эндотермический пик при температуре 820 °С обусловлен диссоциацией вторичного SrCO_3 с образованием SrO . Суммарная потеря массы в результате термических превращений гидратированного стронциевого алюмохромитного цемента составляет 15,8%, причем примерно 13% теряется при дегидратации гидратных новообразований.

На кривой ДТА бариевого алюмохромитного цемента (рис. 4, в) отмечается глубокий ступенчатый эндотермический пик в интервале температур 110–280 °С, соответствующий удалению кристаллизационной воды. Экзотермический пик при температуре 810 °С связан с обратимым полиморфным превращением вторичного BaCO_3 в гексагональную β -форму, а также с твердофазным переходом обезвоженного гидроалюмината бария в кристаллический BaAl_2O_4 через криптокристаллический, сопровождаемым рекристаллизационными процессами с соответствующим ростом кристаллов. Общая потеря массы в результате термических превращений бариевого алюмохромитного цемента достигает 22,1%, при этом на дегидратацию новообразований приходится около 17%.

Полученные данные позволяют утверждать, что эндотермический пик в интервале температур 280–300 °С, соответствующий частичному разложению $\text{Al}(\text{OH})_3$, существенно уменьшается от кальциевого к бариевому цементу; подтверждение тому – отсутствие его основных линий на рентгенограммах.

На ИК-спектрах гидратированных алюмохромитных цементов для всех образцов наблюдается широкий диапазон ($3400\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний групп OH^- , причем для кальциевого и стронциевого алюмохромитных цементов, твердевших соответственно в воде и в воздушно-влажных условиях, диапазон характеризуется наличием дуплета, который свидетельствует о повышенном содержании гидратных новообразований. Полосы поглощений в диапазоне $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ связаны с валентными колебаниями групп OH^- в

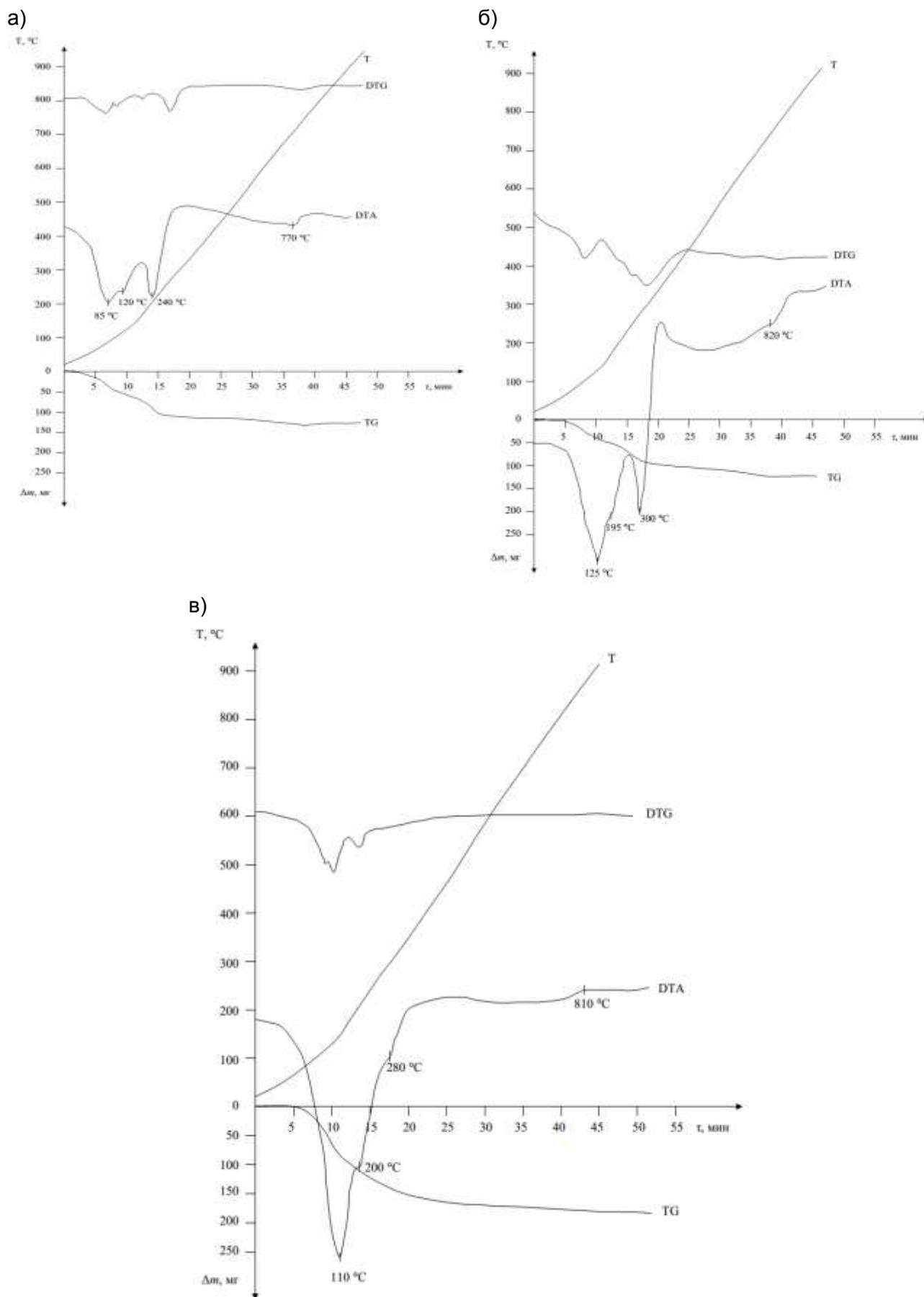


Рис. 4. Результаты дифференциально-термических исследований гидратированных алюмохромитных цементов:
 а – кальциевого; б – стронциевого; в – бариевого

$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Деформационным колебаниям Н–О–Н соответствуют полосы поглощения в диапазоне $1590\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, глубина которых увеличивается от кальция к барию, что дает основание сделать вывод о повышенном содержании кристаллизационной воды в составе гидратных новообразований. Валентными колебаниями карбонатных комплексов, образующихся вследствие адсорбции углекислоты и входящих в состав карбоната щелочноземельного элемента, объясняется появление полос поглощения $1420\text{--}1460$ и 875 см^{-1} . С увеличением активности гидроксида щелочноземельного элемента (от кальция к барию) глубина полос возрастает. Валентным и деформационным колебаниям связей Al–O в алюмокислородном тетраэдре $[\text{AlO}_4]^{4-}$ соответствуют полосы поглощения $1000\text{--}1300$ и $670\text{--}700\text{ см}^{-1}$. О колебаниях связи Al–O в $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно судить по полосам поглощения в диапазоне $740\text{--}790\text{ см}^{-1}$. В низкочастотной области (менее 600 см^{-1}) присутствуют полосы поглощения смешанных колебаний связей Al–O и $\text{Me}^{2+}\text{--O}$, характерных для Al–O– Me^{2+} в негидратированных алюминатах щелочноземельного элемента. Следует отметить, что количество негидратированных фаз также изменяется в зависимости от вида щелочноземельного элемента: кальциевые и стронциевые соединения присутствуют в небольшом количестве, что обусловлено практически полным завершением протекания процессов гидратации; количество бариевых соединений значительно, что предполагает дальнейший длительный набор прочности. В этот же диапазон входит полоса $530\text{--}550\text{ см}^{-1}$, характеризующая колебание решетки Cr–O в хромитах щелочноземельных элементов, которая уменьшается от кальция к барию, что указывает на топочимическое выщелачивание оксида хрома и его взаимодействие с диполями воды.

Петрографический анализ гидратированных алюмохромитных цементов показал, что все они отличаются плотной мелкокристаллической структурой без значительных пор (рис. 5). Более светлые зерна соответствуют гидроалюминатам щелочноземельных элементов, причем наиболее четко такие кристаллы прослеживаются для бариевого алюмохромитного цемента и наименее четко – для кальциевого, что может служить подтверждением образования твердых растворов в процессе синтеза клинкера. Хромитная часть, окрашенная в зеленоватые оттенки, имеет наиболее насыщенный характер для бариевого алюмохромитного цемента (по данным рентгенофазового анализа, именно в нем фиксируются наиболее значительные пики гидроксида хрома).

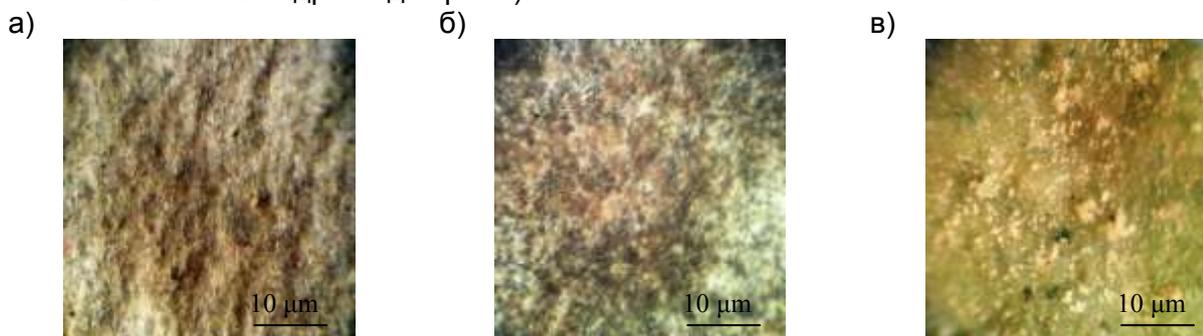


Рис. 5. Результаты петрографических исследований алюмохромитных цементов (увеличение $\times 135$): а – кальциевого; б – стронциевого; в – бариевого

Таким образом, результаты комплексного физико-химического анализа свидетельствуют о том, что в структуре гидратированных алюмохромитных цементов содержится конгломерат непрореагировавших алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов, количество которых увеличивается от кальция к барию, гидроалюминатов щелочноземельных элементов, количество которых соответственно уменьшается от кальция к барию, гидроксид алюминия как в кристаллическом (для кальциевых алюмохромитных цементов), так и в коллоидном (для стронциевых и бариевых алюмохромитных цементов) состоянии, количество которого также уменьшается от кальция к барию. Это дает основание сделать вывод об образовании $\text{Al}(\text{OH})_3$ в результате гидратации алюминатов щелочноземельных элементов, а не о выщелачивании его из клинкерных минералов. Количество гидроксида хрома, напротив, увеличивается от кальциевого к бариевому цементу, что указывает на интенсивное выщелачивание из хромита Cr_2O_3 и его топочимическое взаимодействие с диполями воды. Повы-

шенное содержание гидроксида хрома в гидратированном бариевом алюмохромитном цементе также можно объяснить гидравлической активностью $Ba_3Cr_2O_6$ и его частичной гидратацией. Вторичные карбонаты щелочноземельных элементов образуются при выщелачивании ионов Me^{2+} и образовании гидроксидов щелочноземельных элементов с последующей их карбонизацией CO_2 из воздуха.

Прочная структура цементного камня таких вяжущих формируется за счет комплекса сложных физико-химических процессов твердения. На первой стадии твердения в раствор переходят ионы щелочноземельного элемента и его алюминат. На поверхности инертного хромита в активных центрах кристаллизации (дефектах кристаллической решетки) они адсорбируются, притягивая молекулы воды. В результате гидратации образуются высокоосновные гидроалюминаты щелочноземельного элемента, а также гидроксид щелочноземельного элемента и алюминия. В то же время на поверхности зерен инертного хромита щелочноземельного элемента происходит некоторое выщелачивание с переходом в раствор дополнительных ионов щелочноземельного элемента с образованием гелеобразного гидроксида. Оставшийся на поверхности хромита свободный Cr_2O_3 топохимически взаимодействует с водой, образуя гидроксид хрома в коллоидной форме. Со временем гелеобразные гидроалюминаты переходят в кристаллическое состояние со снижением основности и перестройкой кристаллической решетки в более плотную упаковку. Аморфные гидроксиды алюминия и хрома подвергаются кристаллическому старению и образуют вокруг зерен гидроалюминатов щелочноземельных элементов уплотняющий кристаллизационный каркас.

Итак, гидравлически активная алюминатная фаза специальных алюмохромитных цемента связана с зернами непрореагировавшего хромита за счет действия адгезионных и когезионных сил, что обуславливает прочность затвердевшего цементного камня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н. Физико-химические основы создания шпинельсодержащих цемента. Ч. 3. Разработка составов шпинельных цемента // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 7–8. – С. 6–9.
2. Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н., Рыщенко И. М. Разработка составов огнеупорных цемента на основе алюминатов и хромитов стронция // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІВ», 2014. – № 114. – С. 76–81.
3. Физико-механические и технические свойства цемента на основе композиций системы $BaO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ / А. Н. Корогодская, Г. Н. Шабанова, В. Ю. Гофман [и др.] // Вісник НТУ «ХПИ». – 2008. – № 33. – С. 67–75.
4. Исаева Т. С. Процесс гидратации глиноземистого цемента в присутствии добавок // Техника и технология силикатов. – 2005. – Т. 12, № 3–4. – С. 28–31.
5. Кривобородов Ю. Р., Бойко А. А. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18, № 4. – С. 12–15.
6. Powder diffraction file. Inorganic phases. Alphabetical index (chemical & mineral names). – Pennsylvania (USA): JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data), 1985. – 1856 p.
7. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. Л. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
8. Горшков В. С., Савельев В. Г., Абакумов А. В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: структура и свойства: справ. пособие. – М.: Стройиздат, 1994. – 584 с.

REFERENCES

1. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N. Physical and chemical bases of spinel-containing cements development. Part 3. Development of spinel-containing cements compositions. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*, 2014, no. 7–8, pp. 6–9 (in Russian).
2. Korogodskaya A. N., Shabanova G. N., Ryschenko I. M. Development of refractory cements on the base of strontium aluminates and strontium chromites. *Zbirnyk naukovykh prats' PAT «UkrNDIVognetryviv im. A. S. Berezhnogo»*. Kharkiv: PAT «UkrNDIV», 2014, no. 114, pp. 76–81 (in Russian).
3. Korogodskaya A. N., Shabanova G. N., Gofman V. Yu., et al. Physical, mechanical and technical properties of cements on the $BaO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ system compositions. *Visnyk NTU «KhPI»*, 2008, no. 33, pp. 67–75 (in Russian).

4. Isaeva T. S. Alumina cement hydration in the presence of additives. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2005, vol. 12, no. 3–4, pp. 28–31 (in Russian).
5. Krivoborodov Yu. R., Boyko A. A. Influence of mineral additives on hydration of alumina cement. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2011, vol. 18, no. 4, pp. 12–15 (in Russian).
6. *Powder diffraction file. Inorganic phases. Alphabetical index (chemical & mineral names)*. Pennsylvania (USA): JCPDS (Intern. Centr. Diffr. Data), 1985, 1856 p.
7. Gorelik S. S., Rastorguev L. N., Skakov Yu. L. *Rentgenograficheskiy i elektronnoopticheskiy analiz [X-ray and electron-optical analysis]*. Moscow: Metallurgiya, 1970, 366 p (in Russian).
8. Gorshkov V. S., Savel'ev V. G., Abakumov A. V. *Vyazhushchie, keramika i steklokristallicheskie materialy: struktura i svoystva [Binders, ceramic and glass-crystalline materials: structure and properties]*. Moscow: Stroyizdat, 1994, 584 p (in Russian).

СВОЙСТВА И ПОРОВАЯ СТРУКТУРА ЦЕМЕНТИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫМИ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫМИ ВЯЖУЩИМИ НИТРАТНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Н. Р. Рахимова, Р. З. Рахимов, Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Ключевые слова: иммобилизация радиоактивных отходов, шлакощелочные вяжущие, жидкие радиоактивные отходы, минеральные добавки

Key words: immobilization of radioactive waste, alkali-activated cements, liquid radioactive waste, mineral additives

Введение

Один из наиболее распространенных методов отверждения и кондиционирования радиоактивных отходов низкого и среднего уровней активности – включение их в цементную матрицу. При цементировании жидких радиоактивных отходов (кубовые остатки и концентраты от обработки, в том числе отходов АЭС, растворы от дезактивации, регенерационные растворы) используют способность цементов связывать воду; при кондиционировании твердых радиоактивных отходов (ионообменные смолы, сорбенты, золы от сжигания горючих отходов, различное оборудование и т. д.), в частности отработавших радионуклидных источников, цемент применяют для их омоноличивания и создания дополнительных бетонных или железобетонных защитных барьеров [1–3]. Из всего постоянно расширяющегося многообразия минеральных вяжущих в практике цементирования радиоактивных отходов наибольшее распространение получили портландцемент и его разновидности с химическими и минеральными добавками. Однако многочисленные исследования и практический опыт свидетельствуют об эффективности использования и других минеральных вяжущих для иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов. Альтернативные цементы с отличным от портландцемента и разнообразным минеральным составом, характеризующиеся более низкой растворимостью, более высокими ионообменными свойствами, различным рН, ускоренным твердением, более низкой проницаемостью искусственного камня [1–4], расширяют границы возможностей цементирования токсичных и радиоактивных отходов. Это обусловлено следующими факторами:

проявляемая в ряде случаев более высокая эффективность локализации как на уровне физической изоляции, так и химического связывания тяжелых металлов и радионуклидов;

расширение перечня отходов, которые могут быть иммобилизованы цементированием;

оптимизация технологии цементирования вследствие меньшей чувствительности ряда альтернативных цементов к «проблемным» компонентам отходов, ускорения твердения цементного компаунда, отсутствия необходимости предварительной обработки отходов и т. д.;

возможность применения некоторых альтернативных цементов в качестве сорбентов и химических добавок.

Среди перспективных видов цемента для использования в качестве вяжущего при иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов следует выделить шлакощелочные вяжущие (ШЩВ) и их композиционные разновидности (КШЩВ) с различными минеральными до-