

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-

бавками [5–8], в частности метакаолином – активной минеральной добавкой последнего поколения. Совмещение шлака с метакаолином дает возможность получить смешанное вяжущее, в котором сбалансированы достоинства и недостатки активированных щелочами цементов, полученных только на основе шлака или метакаолина. Введение метакаолина в состав ШЩВ способствует снижению водопотребности теста, пористости и водопоглощения, повышению прочности при сжатии, жаростойкости и устойчивости к хлоридам камня ШЩВ [9–13]. Кроме того, добавка метакаолина снижает выщелачивание Cs^+ и Sr^{2+} цементных компаундов на основе ШЩВ [7].

К распространенным разновидностям отходов предприятий, связанных с переработкой и применением ядерных материалов, относятся жидкие радиоактивные отходы нитратного состава. Результатами проведенных ранее исследований [14, 15] выявлена эффективность отверждения нитратных солевых растворов с концентрацией 100–700 г/л ШЩВ и КШЩВ с добавкой метакаолина. КШЩВ с добавкой 3–5% метакаолина, активированные 5% Na_2O , оказались более эффективными, чем портландцемент. Прочность при сжатии камня ШЩВ и КШЩВ с добавкой метакаолина в возрасте 3 сут составила соответственно 1,6–12 и 7–21 МПа, а в возрасте 28 сут – 13,4–31 и 20–37 МПа в зависимости от концентрации раствора $NaNO_3$. Введение 3–5% метакаолина позволило повысить прочность при сжатии камня КШЩВ до 50% в зависимости от вида метакаолина, сократить сроки схватывания и уменьшить водоотделение. Было установлено соответствие прочности разработанных составов требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 51883-2002 «Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования» к прочности цементных компаундов. В настоящей работе представлены результаты дальнейших исследований, в ходе которых изучали устойчивость к длительному пребыванию в воде, усадочные деформации и макропоровую структуру отвержденных нитратными солями составов на основе ШЩВ и КШЩВ с добавкой метакаолина.

Объекты и методы исследований

В качестве вяжущих при изготовлении образцов использовали ШЩВ и КШЩВ с добавкой метакаолина. Химический состав доменного гранулированного шлака Челябинского металлургического комбината и метакаолина предприятия České lupkové závody (Чешская Республика) приведен в табл. 1. Шлак размалывали в лабораторной планетарной мельнице МПЛ1 до удельной поверхности 300 м²/кг. Удельная поверхность метакаолина составляла 2068,6 м²/кг. Экспериментальные составы цементных компаундов представлены в табл. 2 (содержание Na_2O 5%, В/Т = 0,5).

Т а б л и ц а 1

Химический состав исходных материалов

Исходный материал	Содержание оксидов, %										
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
Шлак	37,49	36,22	11,58	8,61	0,50	0,16	1,80	0,64	0,95	0,01	2,00
Метакаолин	51,64	0,04	41,39	0,14	0,01	0,94	1,64	0,04	0,48	0,02	0,17

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные составы цементных компаундов

Состав	Содержание метакаолина, %	Концентрация $NaNO_3$, г/л
ШЩВ1	–	–
ШЩВ2	–	700
КШЩВ1	5	–
КШЩВ2	5	700

Устойчивость к длительному пребыванию в воде определяли по изменению прочности при сжатии образцов размером 2х2х2 см после их выдержки в воде в течение 90 сут. Деформации усадки и набухания устанавливали по изменению размеров образцов-балочек 4х4х16 см через 7, 14 и 28 сут выдержки при температуре 25 °С в герметичных условиях, в воде и при влажности 80 и 98%. Макропоровую структуру образцов цементных компаундов в

возрасте 28 сут исследовали методом рентгеновской компьютерной томографии с использованием системы промышленной рентгеновской микротомографии Phoenix V|tome|X S 240. Для первичной обработки данных и создания объемной (воксельной) модели образцов на базе рентгеновских снимков (проекций) применяли ПО *datos|x reconstruction*, а для визуализации и анализа данных по элементам объемного изображения – ПО *VG Studio MAX 2.1* и *Avizo Fire 7.1*.

Результаты и обсуждение

По данным исследования устойчивости цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ к длительному пребыванию в воде (табл. 3), снижение прочности образцов после иммерсионных испытаний находится в пределах 1,5–2,4%. Это дает основание сделать вывод о соответствии устойчивости к длительному пребыванию в воде разработанных составов требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 51883-2002 «Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования» к устойчивости к длительному пребыванию в воде цементных компаундов.

Т а б л и ц а 3

Результаты иммерсионных испытаний цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ

Состав	Прочность образцов, МПа	
	до выдержки в воде	через 90 сут выдержки в воде
ШЩВ1	38	37,1
ШЩВ2	13,4	13,2
КШЩВ1	42	41,2
КШЩВ2	20	19,7

Результаты исследования деформаций усадки и набухания цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ в зависимости от их состава, продолжительности и условий твердения представлены соответственно на рис. 1 и 2. Установлено, что твердение образцов при влажности 80 и 98% приводит к возникновению усадочных деформаций образцов цементных компаундов, закономерно возрастающих с уменьшением влажности. Составы ШЩВ1 и КШЩВ1, затворенные водой, характеризуются большей усадкой по сравнению с составами ШЩВ2 и КШЩВ2, затворенными раствором NaNO_3 : при влажности 80% соответственно 0,06–0,107 и 0,02–0,085%, а при влажности 98% – 0,005–0,011 и 0,001–0,008%. Твердение образцов цементных компаундов в герметичных условиях изменением размеров не сопровождалось. При твердении образцов в воде отмечалось набухание образцов на 0,002–0,01% в зависимости от продолжительности твердения и состава вяжущего.

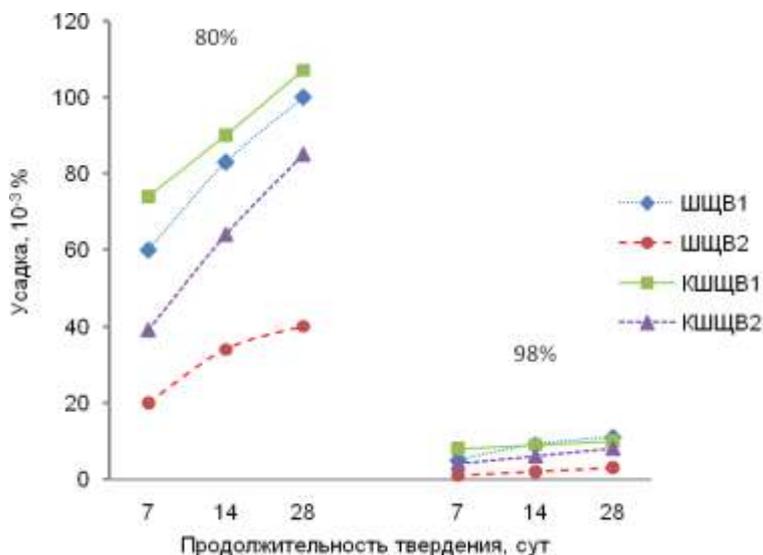


Рис. 1. Влияние продолжительности твердения цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ при влажности 80 и 98% на изменение их линейных размеров

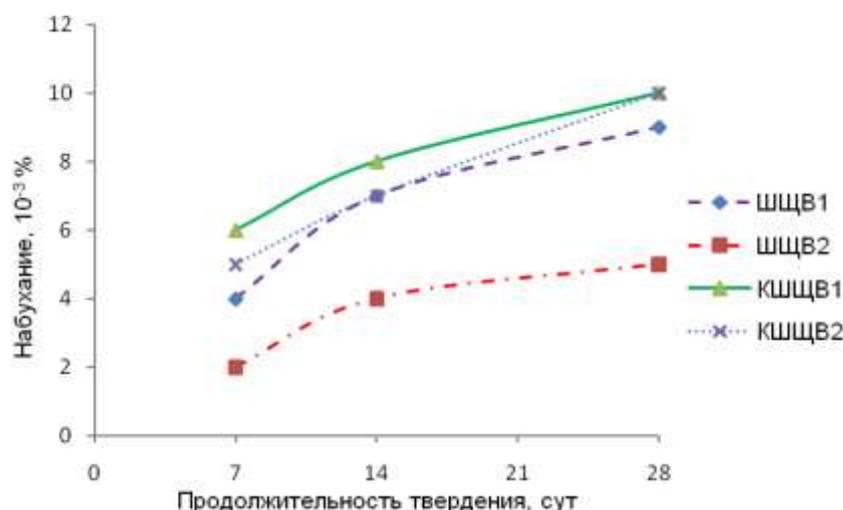


Рис. 2. Влияние продолжительности твердения цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ в воде на изменение их линейных размеров

На следующем этапе были проведены исследования макропористой структуры образцов цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ (табл. 4, 5, рис. 3).

Таблица 4

Характеристики поровой структуры цементных компаундов

Характеристика	Вяжущее			
	ШЩВ1	КШЩВ1	ШЩВ2	КШЩВ2
Количество пор в исследуемом объеме образца	12571	13221	30934	65177
Объем порового пространства в общем объеме образца, %	2,29	1,67	1,37	1,83
Размер пор в исследуемом объеме образца, мкм:				
минимальный	59,2	59,2	59,2	59,2
максимальный	3239,1	4722,4	1868,5	3384,5

Таблица 5

Распределение пор по размерам (в %)

Вяжущее	Размер пор, мкм						
	100–199	200–299	300–399	400–499	500–599	600–699	> 700
ШЩВ1	75,3	13,9	4,9	2,4	1,5	0,8	1,2
КШЩВ1	85	10,8	1,9	1,1	0,5	0,3	0,4
ШЩВ2	92,8	3,97	1,5	0,62	0,43	0,5	0,18
КШЩВ2	95,6	2,5	1	0,4	0,27	0,13	0,1

Полученные данные подтверждают увеличение усадочных деформаций составов ШЩВ1 и КШЩВ1, затворенных водой, в сравнении с усадочными деформациями составов ШЩВ2 и КШЩВ2, затворенных раствором NaNO_3 . Цементные компаунды, затворенные раствором NaNO_3 , отличаются меньшей пористостью, чем цементные компаунды, затворенные водой. При затворении вяжущего раствором NaNO_3 (ШЩВ2) макропористость снижается по сравнению с макропористостью ШЩВ1, затворенного водой, на 40,2%, максимальный размер пор уменьшается с 3239,1 до 1868,5 мкм, сокращается объем пор размером более 199 мкм. Введение метакрилата снижает макропористость затворенных водой образцов на 27%, увеличивает объем пор размером 100–199 мкм с 75,3 до 85%, уменьшает объем пор размером более 199 мкм. В то же время введение метакрилата в состав вяжущего, затворенного раствором NaNO_3 (см. рис. 3, г), вызывает возникновение усадочных деформаций затвердевшего цементного компаунда. По всей вероятности, это обусловлено параллельно протекающими ускоренным набором прочности цементного компаунда на основе КШЩВ2,

выявленным в проведенном ранее исследовании [15], и кристаллизацией в порах твердеющего компаунда соли NaNO_3 .

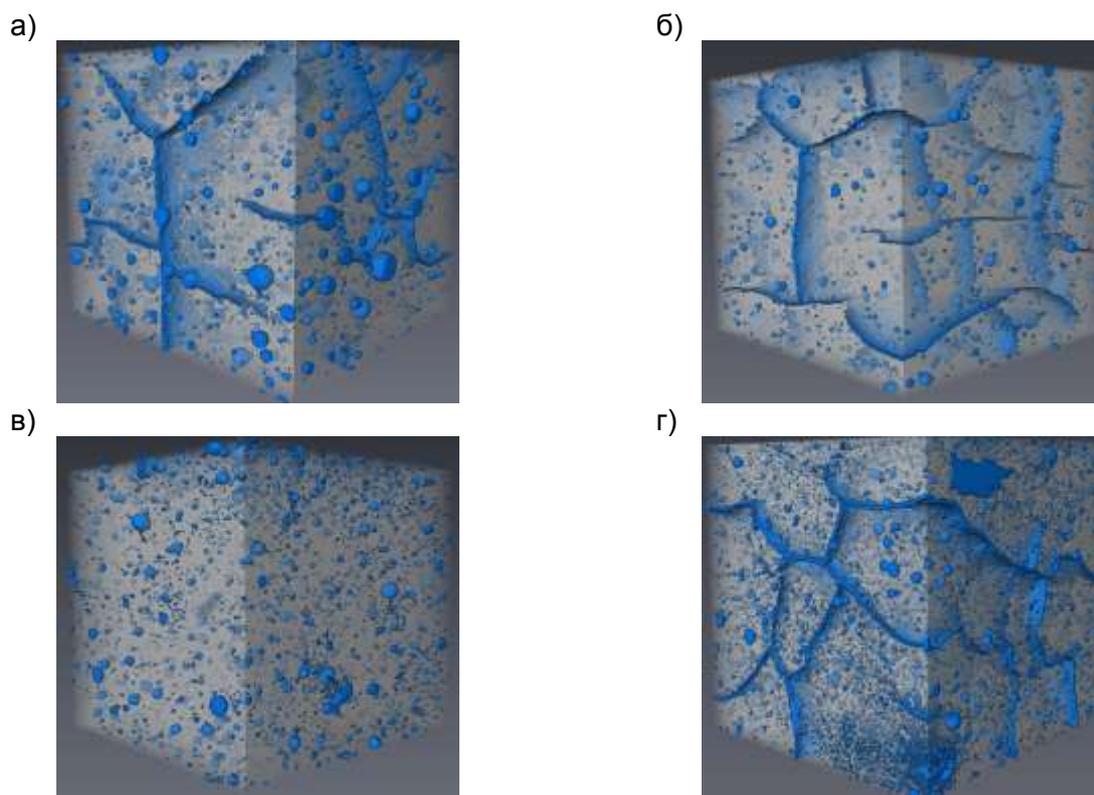


Рис. 3. 3D модели макропористого пространства цементных компаундов на основе:
а – ШЩВ1; б – КШЩВ1; в – ШЩВ2; г – КШЩВ2

Заключение

В результате проведенных исследований установлена достаточная устойчивость к длительному пребыванию в воде цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ, затворенных нитратным солевым раствором высокой концентрации (700 г/л). Такие цементные компаунды характеризуются также меньшими усадочными деформациями и макропористостью по сравнению с цементными компаундами, затворенными водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технологические основы системы управления радиоактивными отходами / С. А. Дмитриев, А. С. Баринов, О. Г. Батюхнова [и др.]. – М.: Радон, 2007. – 376 с.
2. Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilisation / R. O. Abdel Rahman, R. Z. Rakhimov, N. R. Rakhimova [et al.]. – Chichester: Wiley, 2015. – 237 p.
3. Cau-dit-Coumes C. Alternative binders to ordinary Portland cement for radwaste solidification and stabilization // *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*. – New York: Springer, 2013. – P. 173–192.
4. 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.
5. Shi C., Fernández-Jiménez A. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – В137. – P. 1656–1663.
6. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Ожован М. И. Шлакощелочные вяжущие, растворы и бетоны для защиты от экологической и радиационной опасности // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2012. – № 3. – С. 11–17.
7. Guangren Q., Facheng Y. I., Shi R. Improvement of metakaolin on radioactive Sr and Cs immobilization of alkali-activated slag matrix // *Journal of Hazardous Materials*. – 2002. – В92. – P. 289–300.
8. Bai Y., Milestone N. B., Yang Ch. Sodium sulphate activated GGBS/PFA and its potential as a nuclear waste immobilization matrix // *Materials Research Society*. – 2006. – P. 759–766.

9. Statistical analysis of strength development as a function of various parameters on activated metakaolin/slag cements / O. Burciaga-Diaz, J. I. Escalante-Garcia, R. Arellano [et al.] // *Journal of American Ceramic Society*. – 2010. – № 93(2). – P. 541–547.
10. Buchwald A., Hilbig H., Kaps Ch. Alkali-activated metakaolin-slag blends – performance and structure in dependence on their composition // *Journal of Materials Science*. – 2007. – № 42. – P. 3024–3032.
11. Yip C. K., Lukey G. C., Van Deventer J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation // *Cement and Concrete Research*. – 2005. – № 35. – P. 1688–1697.
12. Bernal S. A., Provis J. L., Rose V. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends // *Cement and Concrete Composites*. – 2011. – № 33. – P. 46–54.
13. Magallanes-Rivera R. X., Escalante-García J. I. Alkali-activated slag-metakaolin pastes: strength, structural, and microstructural characterization // *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. – 2013. – № 2(2). – P. 111–127.
14. Solidification of nitrate solutions with alkali-activated slag and slag-metakaolin cements / N. R. Rakhimova, R. Z. Rakhimov, Yu. N. Osin [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 457. – P. 186–195.
15. Rakhimova N. R. Properties and microstructural characteristics of alkali-activated slag-blended cements // *Romanian Journal of Materials*. – 2015. – Vol. 45(2). – P. 105–116.

REFERENCES

1. Dmitriev S. A., Barinov A. S., Batyukhnova O. G., et al. *Tekhnologicheskie osnovy sistemy upravleniya radioaktivnymi otkhodami* [The technological basis of the system of radioactive waste management]. Moscow: Radon, 2007, 376 p (in Russian).
2. Abdel Rahman R. O., Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., et al. *Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilisation*. Chichester: Wiley, 2015, 237 p.
3. Cau-dit-Coumes C. Alternative binders to ordinary Portland cement for radwaste solidification and stabilization. *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*. New York: Springer, 2013, pp. 173–192.
4. Rakhimova N. R., Rakhimov R. Z., Stoyanov O. V. Composite materials for immobilization toxic and radioactive waste. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 4, pp. 175–182 (in Russian).
5. Shi C., Fernández-Jiménez A. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B137, pp. 1656–1663.
6. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Ozhovan M. I. Alkali-activated cements, mortars and concretes for protection against environmental and radiation hazard. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti*, 2012, no. 3, pp. 11–17 (in Russian).
7. Guangren Q., Facheng Y. I., Shi R. Improvement of metakaolin on radioactive Sr and Cs immobilization of alkali-activated slag matrix. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, B92, pp. 289–300.
8. Bai Y., Milestone N. B., Yang Ch. Sodium sulphate activated GGBS/PFA and its potential as a nuclear waste immobilization matrix. *Materials Research Society*, 2006, pp. 759–766.
9. Burciaga-Diaz O., Escalante-Garcia J. I., Arellano R., et al. Statistical analysis of strength development as a function of various parameters on activated metakaolin/slag cements. *Journal of American Ceramic Society*, 2010, no. 93(2), pp. 541–547.
10. Buchwald A., Hilbig H., Kaps Ch. Alkali-activated metakaolin-slag blends – performance and structure in dependence on their composition. *Journal of Materials Science*, 2007, no. 42, pp. 3024–3032.
11. Yip C. K., Lukey G. C., Van Deventer J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*, 2005, no. 35, pp. 1688–1697.
12. Bernal S. A., Provis J. L., Rose V. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cement and Concrete Composites*, 2011, no. 33, pp. 46–54.
13. Magallanes-Rivera R. X., Escalante-García J. I. Alkali-activated slag-metakaolin pastes: strength, structural, and microstructural characterization. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 2013, no. 2(2), pp. 111–127.
14. Rakhimova N. R., Rakhimov R. Z., Osin Yu. N., et al. Solidification of nitrate solutions with alkali-activated slag and slag-metakaolin cements. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, vol. 457, pp. 186–195.
15. Rakhimova N. R. Properties and microstructural characteristics of alkali-activated slag-blended cements. *Romanian Journal of Materials*, 2015, vol. 45(2), pp. 105–116.