

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ НИТРАТНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Н.Р.Рахимова, Р.З.Рахимов

*Казанский государственный архитектурно-строительный  
университет*

**Введение.** Одним из самых распространенных методов отверждения и кондиционирования радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности является их включение в цементную матрицу. При цементировании жидких радиоактивных отходов (ЖРО) (кубовые остатки и концентраты от обработки), в том числе отходов АЭС, растворы от дезактивации, регенерационные растворы) используется способность цементов связывать воду; при кондиционировании твердых РАО (радиоактивные отходы) (ионообменные смолы, сорбенты, золы от сжигания горючих отходов, различное оборудование и т.д.), в частности отработавших радионуклидных источников, цемент используется для их омоноличивания и создания дополнительных бетонных или железобетонных защитных барьеров [1-3]. Из всего постоянно расширяющегося многообразия минеральных вяжущих в практике цементирования РАО наибольшее применение находят портландцемент (ПЦ) и его разновидности с химическими и минеральными добавками. Однако, многочисленные исследования и существующий опыт практического использования показывают эффективность при иммобилизации токсичных и РАО и других видов минеральных вяжущих. 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 РАО благодаря:

- проявляемой в ряде случаев более высокой эффективностью локализации как на уровне физической изоляции, так и химического связывания тяжелых металлов и радионуклидов,
- расширению перечня отходов, которые могут быть иммобилизованы цементованием,

- оптимизации технологии цементирования в случаях меньшей чувствительности ряда альтернативных цементов к «проблемным» компонентам отходов, ускорения твердения цементного компаунда, отсутствия необходимости предварительной обработки отходов и т.д.,

- возможности использования некоторых из альтернативных цементов в качестве сорбентов, химических добавок.

Одним из перспективных видов цемента в плане использования в качестве вяжущего для иммобилизации токсичных и РАО являются шлакощелочные вяжущие (ШЩВ) и их композиционные разновидности с различными минеральными добавками [5-8]. К эффективным для ШЩВ добавкам относится метакаолин (МК) – активная минеральная добавка последнего поколения. Совмещение шлака с МК позволяет получить смешанное вяжущее, в котором «сбалансированы» достоинства и недостатки активированных щелочами цементов, полученных только на основе шлака или МК. Введение МК в состав ШЩВ позволяет снизить водопотребность теста, пористость и водопоглощение, повысить прочность на сжатие, жаростойкость и устойчивость к хлоридам камня ШЩВ [9-13]. Кроме этого, добавки МК снижают выщелачивание  $Cs^+$  and  $Sr^{2+}$  цементных компаундов на основе ШЩВ [7].

К распространенным разновидностям отходов предприятий, связанных с переработкой и использованием ядерных материалов, относятся жидкие РАО нитратного состава. Результатами ранее проведенных исследований [14, 15] установлена эффективность отверждения нитратных солевых растворов с концентрацией 100-700 г/л шлакощелочными и композиционными с добавкой метакаолина вяжущими. Композиционные шлакощелочные вяжущие с добавкой 3-5% метакаолина, активированные 5%  $Na_2O$ , показали более высокую эффективность в сравнении с поргланцементом. Прочность при сжатии камня шлакощелочного и композиционного с добавкой метакаолина камня составила 1,6-12 и 7-21 МПа в 3-суточном возрасте и 13,4-31 и 20-37 МПа в 28-суточном возрасте, соответственно, 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 по прочности разработанных составов требованиям, предъявляемым к цементным компаундам по прочности ГОСТ Р 51883-2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования к цементным компаундам. В настоящей работе представлены результаты дальнейших исследований, а именно устойчивости к длительному пребыванию в воде, усадочных деформаций и макропоровой структуры отвержденных нитратными

солями составов на основе шлакощелочных и композиционных шлакощелочных вяжущих с добавками метакаолина.

**Объекты и методы исследований.** В качестве вяжущих при изготовлении образцов использовались:

- ШЩВ,
- ШЩВ с добавкой МК (КШЩВ).

Химический состав доменного гранулированного шлака Челябинского металлургического комбината и МК (Ceske luhkove zavody, Чешская Республика) приведены в табл.1. Шлак размалывался в лабораторной планетарной мельнице МПЛ1 до удельной поверхности 300 м<sup>2</sup>/кг. Удельная поверхность метакаолина составляла 2068,6 м<sup>2</sup>/кг.

Устойчивость к длительному пребыванию в воде определялась по изменению прочности при сжатии образцов размером 2х2х2 см после их выдержки в воде в течение 90 сут. Деформации усадки и набухания определялись по изменению размеров образцов-балочек 4х4х16 см в возрасте 7, 14 и 28 сут выдержки при температуре 25<sup>0</sup>С в герметичных условиях, в воде и при влажности 80 и 98%.

Экспериментальные составы цементных компаундов представлены в табл.2 (содержание Na<sub>2</sub>O 5%, В/Т = 0,5).

Макропоровая структура образцов цементных компаундов в возрасте 28 сут исследовалась методом рентгеновской компьютерной томографии с использованием системы промышленной рентгеновской микротомографии Phoenix V|tome|X S 240.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Исходный материал	Содержание (%)										
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
Шлак	37.49	36.22	11.58	8.61	0.50	0.16	1.80	0.64	0.95	0.01	2.00
МК	51.64	0.04	41.39	0.14	0.01	0.94	1.64	0.04	0.48	0.02	0.17

Таблица 2

Экспериментальные составы цементных компаундов

Условное обозначение состава	Содержание МК, %	Концентрация NaNO <sub>3</sub> , г/л
ШЩВ1	-	0
ШЩВ2	-	700
КШЩВ1	5	0
КШЩВ2	5	700

Для первичной обработки данных и создания объёмной (воксельной) модели образцов на базе рентгеновских снимков (проекций) использовалось ПО *datos|x reconstruction*, для визуализации и анализа данных по элементам объёмного изображения использовалось ПО *VG Studio MAX 2.1* и *Avizo Fire 7.1*.

**Результаты и обсуждение.** В табл.3 приведены результаты исследований устойчивости цементных компаундов к длительному пребыванию в воде. Согласно приведенным данным, снижение прочности образцов после иммерсионных испытаний находится в пределах 1,5-2,4%, что позволяет установить соответствие разработанных составов требованиям ГОСТ Р 51883-2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования к цементным компаундам, предъявляемым к цементным компаундам по устойчивости к длительному пребыванию в воде.

Таблица 3

Результаты иммерсионных испытаний цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ

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

Рис.1 и 2 описывают результаты исследований деформаций усадки и набухания цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ в зависимости от их состава, продолжительности и условий твердения.

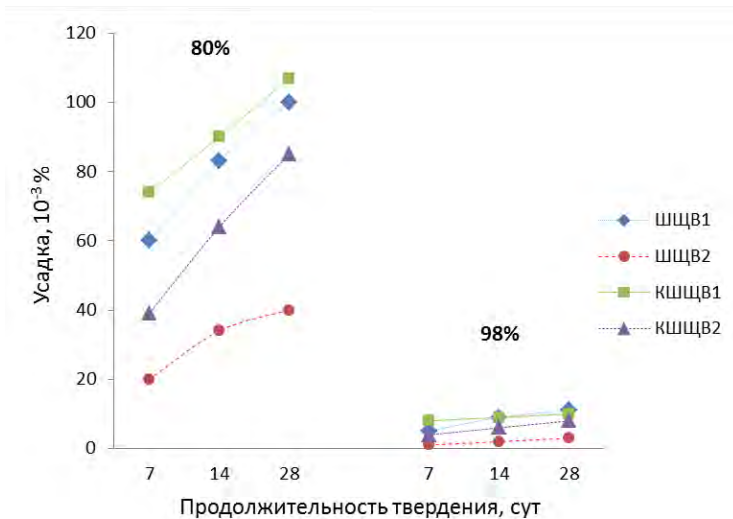


Рис. 1. Влияние условий и продолжительности твердения на изменение линейных размеров цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ

Результаты проведенных исследований показывают, что твердение образцов при влажности 80 и 98% приводит к возникновению усадочных деформаций образцов цементных компаундов, закономерно возрастающих с уменьшением влажности.

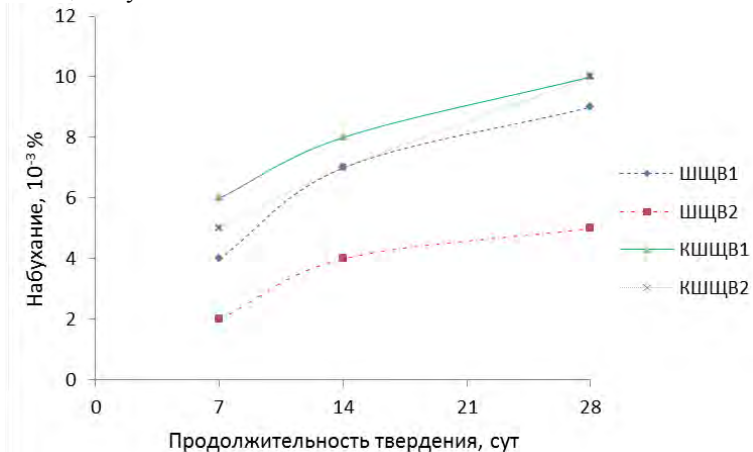


Рис. 2. Влияние продолжительности твердения в воде цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ на изменение их линейных размеров

Составы ШЩВ1 и КШЩВ1, затворенные водой характеризуются большей усадкой по сравнению с составами, затворенными растворами  $\text{NaNO}_3$ , составившей при влажности 80% 0,06-0,107 и 0,02-0,085%, и при влажности 98% 0,005-0,011 и 0,001-0,008%, соответственно.

Твердение образцов цементных компаундов в герметичных условиях изменениями размеров не сопровождалось. Твердение образцов в воде вызывало набухание образцов на 0,002-0,01% в зависимости продолжительности твердения и состава вяжущего.

На следующем этапе были проведены исследования макропоровой структуры образцов цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ, результаты которых представлены в табл.4, 5 и на рис.3.

Таблица 4  
Характеристики поровой структуры цементных компаундов

Характеристика	Вид вяжущего			
	ШЩВ1	КШЩВ1	ШЩВ2	КШЩВ2
Количество пор в исследуемом объеме образца	12571	13221	30934	65177
Соотношение объема порового пространства к общему объему образца, %	2,29	1,67	1,37	1,83
Минимальный размер пор, $\mu\text{m}$	59,2	59,2	59,2	59,2
Максимальный размер пор в исследуемом объеме образца, $\mu\text{m}$	3239,1	4722,4	1868,5	3384,5

Таблица 5  
Распределение пор по размерам, %

Вид вяжущего	Размер, 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

Согласно рис.3а и б, составы на основе ШЩВ1 и КШЩВ1, затворенные водой, характеризуются большей усадкой. Увеличение усадоч-

ных деформаций этих составов в сравнении с ШЩВ2 и КШЩВ2 подтверждено также результатами, представленными на рис.1 и 2.

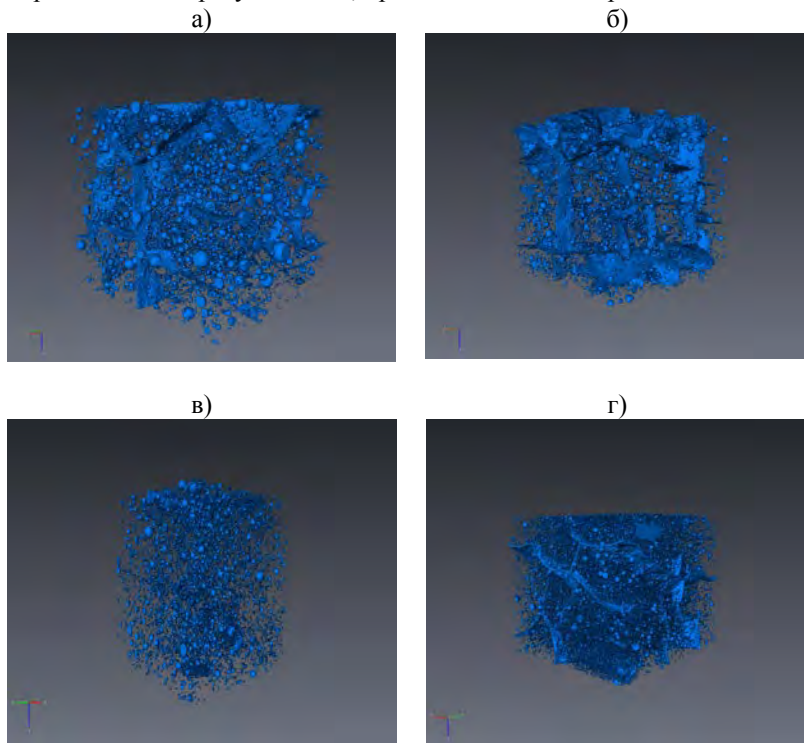


Рис. 3. 3D модели макропорового пространства цементных компаундов на основе: а) ШЩВ1, б) КШЩВ1, в) ШЩВ2, г) КШЩВ2.

Анализ результатов исследований, представленных на рис. 3в и г, табл.4,5, показывает также, что цементные компаунды, затворенные раствором  $\text{NaNO}_3$  по сравнению с затворенными водой, характеризуются меньшей пористостью. Затворение ШЩВ раствором  $\text{NaNO}_3$  (ШЩВ2) по сравнению с затворенным водой (ШЩВ1) приводит к снижению макропористости на 40,2%, максимального размера пор с 3239,1 до 1868,5 мкм, уменьшению объема пор размером более 200 мкм.

Что касается влияния добавок МК на макропоровую структуру исследованных образцов (табл.4,5), введение метаксаолина снижает макропористость затворенных водой образцов на 27%, увеличивает объем

пор размером 100-199 мкм с 75,3 до 85%, снижает объем пор размером более 199 мкм. В то же время, введение МК в состав вяжущего, затворенного раствором  $\text{NaNO}_3$ , как видно на рис.3г вызывает возникновение усадочных деформаций затвердевшего цементного компаунда. Это, вероятно, обусловлено параллельно протекающими ускоренным набором прочности цементного компаунда на основе КШЩВ2, выявленном в ранее проведенном исследовании [15] и кристаллизацией в порах твердеющего компаунда соли  $\text{NaNO}_3$ .

### *Заключение*

Результатами проведенных исследований установлены достаточная устойчивость к длительному пребыванию в воде цементных компаундов на основе ШЩВ и КШЩВ, затворенными нитратным соевым раствором высокой концентрации до 700 г/л. Цементные компаунды на основе ШЩВ и КШЩВ характеризуются также меньшими усадочными деформациями и макропористостью по сравнению с затворенными водой.

### **Summary**

**According to the results of studies sufficient resistance to a prolonged stay in the water cement compounds based on slag-alkali binder and composite slag-alkali binder, mixing nitrate salt solution of high concentration.**

1. Дмитриев С.А., Баринов А.С., Батюхнова О.Г., Волков А.С., Ожован М.И., Щербакова Т.Д. Технологические основы системы управления радиоактивными отходами. – М.: ГУП Мос НПО Радон, 2007. - 376 с.

2. R.O. Abdel Rahman, R.Z. Rakhimov, N.R. Rakhimova, M.I. Ojovan, Cementitious Mate-rials for Nuclear Waste Immobilization. Chichester: Wiley. 2015. 237p.

3. C. Cau-dit-Coumes, Alternative binders to ordinary Portland cement for radwaste solidi-fication and stabilization, in: F. Bart, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, S. Lorente (Eds.), Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage. - Springer, 2013. - P.173–192.

4. Рахимова Н.Р. Композиционные вяжущие для иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. т.16. №4. С.175-182.



5. Shi C. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements / C. Shi, A. Fernandez-Jimenez // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. B137. P.1656–1663.
6. Abdel Rahman R.O., Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Ojovan M.I. Cementitious materials for nuclear waste immobilization. Wiley. 2015. 248 p.
7. Guangren Q. Improvement of metakaolin on radioactive Sr and Cs immobilization of alkali-activated slag matrix / Q. Guangren, Y.I. Facheng, R. Shi // *Journal of Hazardous Materials*. 2002. B92. P.289–300.
8. Bai Y. Sodium sulphate activated GGBS/PFA and its potential as a nuclear waste immobilization matrix / Y. Bai, N.B. Milestone, C. Yang // *Materials Research Society*. 2006. P.932.
9. Burciaga-Diaz O. 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, A. Gorokhovskiy // *Journal of American Ceramic Society*. 2010. №93(2). P.541–547.
10. Buchwald A. Alkali-activated metakaolin-slag blends - performance and structure in dependence on their composition / A. Buchwald, H. Hilbig, C. Kaps // *Journal Materials Science. Advances in Geopolymer Science Technology*. 2007. №42. P.3024–3032.
11. Yip C.K. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation / C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer // *Cement and Concrete Research*. 2005. №35. P.1683–1697.
12. Bernal S.A. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends / S.A. Bernal, J.L. Provis, V. Rose // *Cement and Concrete Composites*. 2011. №33. P.46–54.
13. Magallanes-Rivera R.X. Alkali-activated slag-metakaolin pastes: strength, structural, and microstructural characterization / R.X. Magallanes-Rivera, J.I. Escalante-García // *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. 2013. №2(2). P.111-127.
14. Rakhimova N.R. Solidification of nitrate solutions with alkali-activated slag and slag-metakaolin cements / N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov, Y.N. Osin, N.I. Naumkina, A.M. Gubaidullina, G.I. Yakovlev, A.V. Shaybadullina // *Journal of Nuclear Materials*. 2015. Vol.457. p.186-195.
15. Rakhimova N.R. Properties and microstructural characteristics of alkali-activated slag-blended cements / N.R. Rakhimova // *Romanian Journal of Materials*. 2015. 45(2). p.105-116.