

Р. З. Рахимов, Н. Р. Рахимова, О. В. Стоянов

ШЛАКОЩЕЛОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ И ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Ключевые слова: шлакощелочные вяжущие, радиоактивные отходы, радиоактивные излучения.

В статье приведен анализ и описаны преимущества применения шлакощелочных вяжущих и бетонов в качестве материалов для защиты от радиоактивных излучений и иммобилизации радиоактивных отходов, представлены результаты исследований композиционных шлакощелочных вяжущих с добавками из молотого природного и техногенного цеолитсодержащего сырья.

Keywords: alkali-activated cements, radioactive waste, radioactive radiation.

The analysis and advantages of alkali-activated slag cements and concretes as materials for radiation protection and radioactive waste immobilization, the results of studies of alkali-activated slag-blended cements with supplementary materials from natural and by-product zeolite-containing materials are presented.

Поступательное развитие атомной энергетики и использования радионуклидных источников в медицинских учреждениях, научно-исследовательских организациях, промышленных предприятиях, горно-обогатительных комбинатах, предприятиях по добыче и переработке нефти и газа и производства удобрений связано с необходимостью решения острой проблемы защиты окружающей среды, техники и населения от радиационной опасности.

Решение этой проблемы развивается в двух направлениях:

- разработка радиационно-стойких материалов конструкций тепловыделяющих элементов, корпусов ядерных реакторов, радиационно-тепловой и радиационной защиты их и барьерных конструкций хранилищ радиоактивных отходов (РАО);

- разработка материалов матриц и технологий для заключения в них РАО с переводом их в форму, обладающую химической, термической и радиационной устойчивостью и сохраняющих стабильность в процессе перемещения, хранения и захоронения.

Одной из широко применяемых в настоящее время разновидностей строительных материалов, применяемых как для радиационной защиты корпусов ядерных реакторов и «барьерных» конструкций хранилищ РАО, так и для иммобилизации жидких и твердых низкой и средней активности РАО является портландцемент [1, 2]. Однако применение композиций на основе портландцемента связано с проявлением изменения радиационнозащитных иммобилизационных РАО свойств в процессе длительного

воздействия радионуклидов. В частности, в процессе облучения прочность бетона конструкций радиационной защиты корпусов реакторов и «барьерных» конструкций хранилищ РАО существенно снижается, предположительно, в результате радиолитического разрушения бетона [3]. Локализация РАО в композициях на основе портландцемента характеризуется невысокой степенью наполнения по щелочному металлу и недостаточной водостойкостью формирующегося при этом цементного камня для его долговременного захоронения в связи с наличием в РАО значительного количества щелочей и щелочных солей, негативно влияющих на его свойства [4]. Результаты известных исследований [5, 6] показали перспективную эффективность локализации РАО в щелочных композициях со степенью наполнения по щелочному металлу до 20% и выше и высокой водостойкостью. При этом происходит прочное химическое закрепление радионуклидов в новообразованиях камня вяжущего. По сравнению с портландцементом щелочные цементы при γ -облучении характеризуются повышенной стабильностью структуры и свойств. В таблице 1 приведены данные исследований относительной скорости выщелачивания продуктов отверждения РАО в композициях на основе различных вяжущих.

Таблица 1 - Скорость выщелачивания Cs-137

Продукт отверждения РАО	Уровень удельной активности РАО (Бк/кг)	Относительная скорость выщелачивания, г/см ² сут
Керамика	более 10 ¹⁰	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁸
Стекло	более 10 ¹⁰	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁷
Битум	10 ⁵ – 10 ¹⁰	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁶
Термореактивные смолы	10 ⁵ – 10 ¹⁰	10 ⁻³ – 10 ⁻⁵
Портландцемент (без добавок)	10 ⁵ – 10 ¹⁰	10 ⁻¹ – 10 ⁻³
Портландцемент (с добавками)	10 ⁵ – 10 ¹⁰	10 ⁻³ – 10 ⁻⁵
Щелочное вяжущее	10 ⁵ – 10 ¹⁰	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁶

Выявлено [6], что добавки до 15% таких отходов в камне ШЩВ с затворением растворами жидкого стекла и технической соды образуются от-

дельные комплексные соединения, включающие в свой состав активные элементы (As, Cd, Cr, Hg, Pb, Sn и др.). Бетон на основе такого вяжущего не явля-

ется токсичным и может применяться в жилищном и гражданском строительстве за исключением резервуаров питьевой воды.

Установлено [5], образование конечных продуктов отверждения РАО в щелочных композициях с наполнением по щелочному металлу выше 14% по массе металла, отличающихся высокой водостойкостью (табл.2).

В щелочных композициях из-за отсутствия в их отвержденных продуктах конституционной воды при радиоактивном облучении не наблюдается радиолиза воды и образования «гремучего газа», так как это наблюдается в композициях на основе портландцемента.

Исследования [7] стойкости ШЩБ с кварцевыми и углеродсодержащими заполнителями и наполнителями к длительному воздействию γ -лучей с дозой излучения $D=3,7 \cdot 10^7$ Гр выявили увеличение их прочности при сжатии до 2-х раз после облучения максимальной дозой. При этом установлено, что облучение ШЩБ отмеченных составов имеет для них два основных последствия:

- повышение степени гидратации, общей поверхности новообразований, дефектности их поверхности, возникновение вторичных активных центров на поверхности;

- увеличение в структуре камня ШЩБ содержания плагиоклазов, что объясняется под воздействием облучения перестройкой системы в наиболее стабильное состояние.

В частности установлено [6], что введение в состав ШЩБ на основе шлаков цветной металлургии (никелевых, свинцовых, медных) добавки ставролита $Fe(OH)_2 \cdot 2Al_2Si_2O_5 \cdot (0,5-5 \text{ масс.}\%)$ придало ему защитные свойства от гамма и нейтронного излучения.

Результатами работы [8] установлена перспективность экологически безопасной локализации в щелочных вяжущих отходов радиоактивных металлов (Na, K, Cs): отработанных натриево-калиевых носителей некоторых типов реакторов, жидких радиоактивных отходов (РАО) с большим содержанием натрия, золы сжигания твердых РАО, включая золу сжигания радиоактивно зараженной древесной и другой растительности.

Приведенные выше сведения о повышенной по сравнению с портландцементными композициями эффективности щелочных вяжущих и материалов на их основе объясняются особенностями структуры и свойств продуктов их твердения.

Продукты твердения ШЩБ отличаются от портландцементных формированием щелочных и щелочно-земельных алюмосиликатов, подобных природным цеолитам, слюдам и гидрослюдам. Цеолитоподобные минералы ШЩБ являются обоймоподобными системами, в которых оказываются запертыми в энергетически ненасыщенных полостях цеолитовой решетки элементы РАО. В структуре цеолитов содержатся система пор и каналов размером 3-10 Å, занятых крупными катионами и молекулами воды. Структурные особенности обуславливают способность цеолитов к ионному обмену, избирательной адсорбции с молекулами разного размера,

эффективность применения для иммобилизации радиоактивных отходов.

Высокая водонепроницаемость, морозостойкость и повышенная химическая стойкость обеспечивают целесообразность и перспективность применения ШЩБ как для обычных, так и специальных бетонов: высокопрочных, быстротвердеющих, безусадочных, жаро- и коррозионностойких, огнеупорных, тампонажных и радиационностойких.

Шлакощелочные бетоны (ШЩБ) являются более предпочтительными для конструкций, работающих на динамику и характеризуются по сравнению с цементными в 1,1-1,75 большей растяжимостью, в 1,8-2,25 раза более высокими значениями сопротивления разрушению, допускают в 1,8-1,95 раза больший размер трещин при одинаковом уровне нагружения, в 1,3-1,7 раза более высокими значениями коэффициента интенсивности напряжений. При равной величине пористости шлакощелочной камень от портландцементного отличается большей гелевой пористостью и меньшей капиллярной пористостью. Установлено, что ШЩБ по сравнению с портландцементным способны твердеть как при невысокой положительной (+5 - 0°C), так и при отрицательной (-5 - -15°C) температуре, обладают низким тепловыделением при твердении, малой контракцией, что обеспечивает возможность использования их для бетонирования массивных конструкций. Выявлено, что ШЩБ устойчивы в минерализованных, сульфатных, магниевых водах, морской воде, растворах солей и неорганических кислот, что обусловлено отсутствием в продуктах твердения свободной извести и высокоосновных новообразований, характерных для портландцементного камня.

Установлена возможность использования для производства ШЩБ мелких заполнителей с низким модулем крупности и заполнителей с повышенным содержанием пылевидных и глинистых примесей, грунтов в виде супесей и легких супесей, гранулированных и отвальных шлаков, горелых пород, отсеков камнедробильных производств, хвостов горнообогатительных комбинатов. Выявлена возможность использования в производстве ШЩБ применения в качестве заполнителей местного песка и гравийно-песчаных смесей без их предварительного обогащения.

Комплекс высоких показателей физико-технических свойств искусственных камней на основе ШЩБ расширяет потенциальные области применения их даже в тех условиях, где обычный портландцемент не выдерживает. К этому выводы пришли и специалисты корпуса инженеров США [9].

Учитывая современные тенденции развития исследований и разработок преимущественно композиционных вяжущих и актуальность развития исследований и производства ШЩБ, авторы настоящей работы уже более десяти лет проводят систематические исследования по разработке КШЩБ, бетонов и растворов на их основе [10, 11].

Таблица 2 - Характеристики отвержденных РАО

№	РАО	Максимальная удельная активность отвержденных РАО, БК/кг	Основные экологические опасные долгоживущие радионуклиды	Исходные алюмосиликатные вещества для получения геоцементного вяжущего	Основные минералоподобные составляющие цементного камня		Условия твердения геоцементного вяжущего
					название	химический состав	
1.	Щелочные металлы реакторов						
1.1	Натрий, эвтектический сплав калий-натрий	$10^8 - 10^9$	Cs - 137	Гранулированный металлургический шлак + минеральные добавки	Гидронефелин Натролит Анальцим Мусковит Гидросиликаты Гидрогранаты	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(2-6)\text{CaO} \cdot (3-6)\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(-)\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (-)\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сушка, пропарка, автоклавирование
1.2	Цезий	$>10^{10}$	Cs - 137	Глинистые минералы (каолинит, бентонит, кремнезем)	Поллуцит	$\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	Обработка при температурах 400-1000°C
2.	Зола сжигания растительности	$10^6 - 10^7$	Cs – 137 Sr – 90 Pu - 239	Гранулированный металлургический шлак + минеральные добавки	Мусковит Гидросиликаты Гидрогранаты	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(2-6)\text{CaO} \cdot (3-6)\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(-)\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (-)\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сушка, пропарка
3.	Жидкие радиоактивные отходы средней удельной активности с большим содержанием нитрата натрия						
3.1	РАО АЭС	$10^7 - 10^8$	Cs – 137 Sr – 90	Гранулированный металлургический шлак, глинистые минералы (каолинит, бентонит, цеолиты)	Аналоги соединений групп содалита и канкрениита	$\text{Na}_4 \cdot \text{Al}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{12} \cdot \text{A}_n$, где A_n - анион	Сушка, пропарка
3.2	РАО ядерных центров	$10^8 - 10^9$	Cs – 137 Sr – 90 Радионуклиды урана, плутония, америция, кюрия	- « » -	- « » -	- « » -	- « » -
4.	Высокоактивные отходы ядерного топлива	10^{13}	Cs – 137 Sr – 90 Радионуклиды урана, плутония, америция, кюрия	Глинистые минералы (каолинит, бентонит), кремнезем, трехкальцевый алюминат	Аналоги полевых шпатов и пироксенов (или их твердые растворы):		Обработка при температурах 400-1000°C
					*) альбит ортоклаз анортит лейцит жадеит	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	

*) в отличие от предыдущих РАО, содержащих щелочные элементы, в состав вяжущего добавляют гидроксиды натрия или калия

В результате этих исследований разработаны композиционные шлакощелочные вяжущие (КШЩВ) с различным содержанием молотых добавок: кварцевого песка, золы сухого удаления, боя керамического кирпича, синтетического цеолита, цеолитсодержащей породы и отхода варки жидкого стекла из него. Приоритет разработок отдельных

составов и способ получения КШЩВ защищен патентами [14-18]. На основе разработанных КШЩВ на базе шлаков различных металлургических комбинатов, различных щелочных затворителей и заполнителей, разработаны рядовые и высокопрочные, нормально-, быстро- и особобыстротвердеющие шлакощелочные растворы марок М100-М900 и

ШЩБ классов по прочности В15-80, марок по морозостойкости F300-800 и по водонепроницаемости W6-25.

Нами разработаны КШЩВ с добавками молотых природного и техногенного цеолитсодержащего сырья и на первом этапе исследовано влияние этих добавок на свойства вяжущих, растворов и бетонов на их основе. Предварительно исследованы рН водных вытяжек и способность к ионному обмену ЦСД. Исследовано влияния способов введения ЦСД в шлак, вида и содержания ЦСД, режимов твердения на свойства камня КШЩВ и бетонов на их основе.

В результате исследований получены следующие результаты:

- введение ЦСД до 10% повышает прочность КШЩВ до 20% и водостойкость (на кислых шлаках);

- введение ЦСД до 20% обеспечивает получение КШЩВ с прочностью камня на уровне бездобавочного вяжущего;

- разработаны КШЩВ с ЦСД с прочностью при сжатии от 10,0 до 140 МПа, а на их основе – строительные растворы с прочностью до 97,7 МПа и бетоны с прочностью до 84,5 МПа и морозостойкостью до 800 циклов замораживания и оттаивания.

На следующем этапе исследований по разработке КШЩВ планируется исследовать их радиационную стойкость и иммобилизационную РАО способность.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных – докторов наук (договор № 16.120.11.2925-МД от 01.02.2012).

Литература

1. Proc. NUWCEM2011, 1st Int. Symposium on Cement-based materials for Nuclear Wastes. Avignon, France 11-14.10.2011.
2. Ojovan M.I., Lee W.E. An Introduction to Nuclear Waste Immobilization. Elsevier. 2005. 315 p.
3. Дубровский В.Б. Радиационная стойкость строительных материалов. М.: Стройиздат. 1977. 279 с.
4. Improved Cement Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive wastes. Vienna: JAEA, Technical Report series No. 350, 1993.
5. Материалы и конструкции защит ядерных установок. М. Мин. высш. и сред. спец. образ. Сб. трудов. – 1977. – 165 с.
6. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы. К.: Будивельник. 1992. 192 с.
7. Петрова Т.М. Бетоны для транспортного строительства на основе бесцементных вяжущих. дисс. ... д.т.н. Санкт-Петербург. 1997. 512 с.
8. Кривенко П.В., Скурчинская Ж.В., Лавриненко Л.В., Старков О.В., Коновалов Э.Е. Экологически безопасная локализация отходов радиоактивных щелочных металлов в щелочных вяжущих // Цемент. 1993. №5. с.31-33.
9. Mulone F.G., Randall C.A., Kirkpatrick T. Potencial for of Alkali-activated silico-aluminat binders in Military Applications, Dept of the US Army, Waterways Experiment Station, Corps of Engineers, Vickburg Mississippi, USA, Report WJM – PJGL-8515, Nov.1985; See also note in Ceramic Bulletin, Amer Ceramic Soc., 65, pp. 1263-1264 (1986).
10. Рахимов Р.З., Хабибуллина Н.Р. Достижения, проблемы и перспективные направления развития исследований производства шлакощелочных вяжущих и бетонов. Материалы X-х академических чтений РААСН «Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения». Пенза-Казань. 2006. с.57-59.
11. Рахимова Н.Р. Шлакощелочные вяжущие с силикатными и алюмосиликатными добавками. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. Saarbrücken, Germany. 2011. 459 с.
12. Пат. 2271343 РФ, C1 C04B 7/153. Вяжущее/ Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. и др.; опубл. 10.03.2006, Бюл. №7, 4 с.
13. Пат. 2273610 РФ, C1C04B 7/153. Способ получения вяжущего /Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. и др.; опубл. 10.04.2006, Бюл. №10, 6 с.
14. Пат. №2287498 РФ, C1C04B 7/153. Вяжущее/ Гатауллин Р.Ф., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. др.; опубл. 20.11.2006, Бюл. №32, 4 с.
15. Пат. №2289551 РФ, C1 C04B 7/153. Вяжущее/ Гатауллин Р.Ф., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. и др.; опубл. 20.12.2006, Бюл. №35, 3 с.
16. Пат. №2296724 РФ, C1 C04B 7/153. Вяжущее (варианты) / Соколов А.А., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. и др.; опубл. 10.04.2007, Бюл. №10, 7 с.

© Р. З. Рахимов – д-р техн. наук, проф. КГАСУ; Н. Р. Рахимова – сотр. КГАСУ; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф. КНИТУ, ov_stoynov@mail.ru.