

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 радиационнозащитныхиммобилизационных 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 разложения воды с образованием и выделением «гематического газа», что приводит к микроразрушению структуры 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/см².сут

Керамика	Стекло	Битум	Термореактивные смолы	Портландцемент (без добавок)
----------	--------	-------	-----------------------	------------------------------

Портландцемент (с добавками) Щелочное вяжущее более 1010 более 1010 105 – 1010 105 – 1010 105 – 1010 105 – 1010 10-6 – 10-8 10-5 – 10-7 10-4 – 10-6 10-3 – 10-5 10-1 – 10-3 10-3 – 10-5 10-5 – 10-6

Выявлено [6], что добавки до 15% таких отходов в камне ШЩВ с затворением растворами жидкого стекла и технической соды образуются отдельные комплексные соединения, включающие в свой состав активные элементы (As, Cd, Cr, Hg, Pb, Sn и др.). Бетон на основе такого вяжущего не является 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 ШЩВ с кварцевыми и углесодержащими 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 ШЩВ 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 ШЩВ содержания плагиоклазов, что объясняется под воздействием облучения перестройкой системы в наиболее стабильное состояние. В частности установлено [6], что введение в состав ШЩВ на основе шлаков цветной металлургии (никелевых, свинцовых, медных) добавки ставролита $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(0,5-5 \text{ масс.}\%)$ 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 ШЩВ отличаются от портландцементных формированием щелочных и щелочно-земельных алюмосиликатов, подобных природным цеолитам, слюдам и гидрослюдам. Цеолитоподобные минералы ШЩВ 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 ШЩВ 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 - 00С), так и при отрицательной (-5 - -150С) 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 ШЩВ расширяет потенциальные области применения их даже в тех условиях, где обычный портландцемент не выдерживает. К этому выводу пришли и специалисты корпуса инженеров США [9]. Учитывая современные тенденции развития исследований и разработок преимущественно композиционных вяжущих и актуальность развития исследований и производства ШЩВ, авторы настоящей работы уже более десяти лет проводят систематические исследования по

разработке КШЩВ, 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 108 - 109 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)CaO.(3-6)SiO₂.H₂O (-)CaO. Al₂O₃(-)SiO₂.H₂O Сушка, пропарка, автоклавирование 1.2 Цезий >1010 Cs - 137 Глинистые минералы (каолинит, бентонит, кремнезем) Поллуцит Cs₂O. Al₂O₃.4SiO₂. Обработка при температурах 400-10000С

2. Зола сжигания растительности 106-107 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)CaO.(3-6)SiO₂.H₂O (-)CaO. Al₂O₃(-)SiO₂.H₂O Сушка, пропарка

3. Жидкие радиоактивные отходы средней удельной активности с большим содержанием нитрата натрия 3.1 РАО АЭС 107-108 Cs - 137 Sr - 90 Гранулированный металлургический шлак, глинистые минералы (каолинит, бентонит, цеолиты) Аналоги соединений групп содалита и канкренина $\text{Na}_4 \cdot \text{Al}_3 \cdot \text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot \text{An}$, где An - анион Сушка, пропарка 3.2 РАО ядерных центров 108-109 Cs - 137 Sr - 90 Радионуклиды урана, плутония, америция, кюрия - « » - - « » - - « » - - « » - 4. Высокоактивные отходы ядерного топлива 1013 Cs - 137 Sr - 90 Радионуклиды урана, плутония, америция, кюрия Глинистые минералы (каолинит, бентонит), кремнезем, трехкальциевый алюминат Аналоги полевых шпатов и пироксенов (или их твердые растворы): Обработка при температурах 400-10000С *) альбит ортоклаз анортит лейцит жадеит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ CaO.Al₂O₃.6SiO₂ $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ *) 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.