

УДК 628.518:539.16

*Кривенко П.В., доктор техн. наук, профессор,
Петропавловский О.Н., канд. техн. наук,
Гелевера А.Г., канд. техн. наук,
Вознюк Г.В., науч. сотр.
Научно-исследовательский институт вяжущих
веществ и материалов им. В.Д. Глуховского
(НИИВМ) Киевского национального университета
строительства и архитектуры (КНУСА), г. Киев*

УТИЛИЗАЦИЯ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ В ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ БЕТОНАХ И КОМПАУНДАХ

Состояние проблемы: вопросы утилизации и надежной локализации токсичных отходов, в т.ч. радиоактивных, являются весьма актуальными в связи с тем, что до настоящего времени так и не определены практические мероприятия для их надежной и безопасной локализации от воздействия на окружающую среду.

Шламы гальваники относятся к крупнотоннажным отходам и содержат в своем составе такие токсичные элементы, как кадмий, ртуть, никель, хром, свинец, сульфатные и цианистые соединения и др. Поэтому поиск технических и технологических решений в направлении перевода их в экологически безопасные соединения, в т.ч. в составе строительных материалов всегда интересовал ученых и производителей.

Известные предложения по отверждению таких отходов при производстве строительных материалов с использованием традиционных цементных систем [1-3] малоэффективны в силу невысокой стабильности их фиксации в составе искусственного камня и, как следствие, ограниченной возможности наполнения (до 10 мас. % от цемента при обязательном прокаливании шлама) его токсичными элементами [3].

Перспективным решением при утилизации гальванических шламов в составе строительных материалов и локализации радиоактивных отходов низкой и средней активности является использование в качестве вяжущих веществ щелочных цементов, разработанных в НИИВМ. Так, известные [4-8] решения показывают достаточно высокую надежность локализации гальванических шламов и жидких радиоактивных отходов в составе шлакощелочных цементов. Известные данные зарубежных исследователей [9-11], также свидетельствуют о высокой эффективности и надежности локализации токсичных, в т.ч. тяжелых металлов, в составе щелочных вяжущих систем. Однако рекомендуемая ими область применения рассмотренных композиций ограничивается изготовлением компаундов, подвергаемых захоронению, т.е. материалами не строительного назначения.

Теоретические и практические результаты исследований в области направленного синтеза щелочных и щелочно-щелочноземельных алюмосиликатных вяжущих систем, структурообразующими соединениями в которых являются аналоги природных породообразующих минералов - цеолитов [12-14], позволили научно обоснованно подойти к вопросу использования щелочных цементов (ДСТУ Б В.2.7-181:2009 «Цементи лужні. Технічні умови»), в т.ч. геоцементов (ТУ У В.2.7-16403272.006-98 «Вяжущие щелочные специального назначения - геоцементы»), для эффективной и надежной локализации токсичных отходов, в силу особенностей состава и процессов структурообразования которых обеспечивается высокая химическая активность взаимодействия их с элементами тяжелых металлов и радиоактивными элементами в направлении синтеза химически стабильных структур и высоким наполнением токсичными элементами.

Цель настоящих исследований: подтвердить надежность локализации токсичных элементов в составе щелочных цементов и разработать составы и технологию бетонов с использованием гальванических шламов и компаундов для долговременной иммобилизации радиоактивных отходов.

Материалы и методы исследований. В качестве модельных систем при исследовании процессов структурообразования в системе «щелочной цемент : элементы тяжелых металлов»

использовали щелочное вяжущее на основе метакаолина и растворимого силиката натрия ($M_c=1,9$) с добавками соединений тяжелых металлов Cr, Fe, Pb, Cd, Ni и Zn, что позволяет судить об общих принципах формирования структуры в щелочных вяжущих в присутствии наиболее типичных представителей тяжелых металлов, входящих в состав различных токсичных отходов. При этом в качестве соединений тяжелых металлов использовали гидроксиды $Cr(OH)_2$, $Cu(OH)_3$ и $Fe(OH)_2$, а также соли $PbSO_4$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni SO_4 \cdot 7H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2.5 H_2O$, а их содержание в составе вяжущей композиции составляло 15 мас.%.

При разработке составов бетонов для локализации гальванических шламов, электролитов и жидких радиоактивных отходов использовали шлакощелочные цементы по ДСТУ Б В.2.7-181:2009.

В качестве реальных отходов, содержащих тяжелые металлы, использовали гальванические шламы различных производств, элементный состав которых представлен в таблице 1, достаточно полно охватывающий все многообразие различных гальванических отходов.

Таблица 1 - Элементный состав гальванических шламов

№ шлама	Содержание элементов, масс. %													
	Co	Fe	Cr	Ca	Mg	Pb	Sn	Zn	Cd	Si	Mn	Al	Cu	Ni
I	0.01	14	10	24	10	0.1	1	10	0.3	3	0.1	3	-	-
II	0.01	30	3	23	10	3	0.7	3.2	0.3	10	0.3	10	17	1.7
III	0.01	34	5	10	3	1.0	3	1.4	1	3	0.03	3	17	23

В качестве радиоактивных отходов использовали реальные отходы ЧАЭС и Хмельницкой атомной станции. Изучение процессов структурообразования вяжущих композиций в присутствии тяжелых металлов осуществляли с помощью комплекса физико-химических исследований (рентгеноструктурный анализ, ДТА, электронная микроскопия, ИКС). Стабильность связей тяжелых металлов в составе цементной матрицы изучали методом выщелачивания элементов с помощью высокочувствительных методов атомно-эмиссионного, атомно-адсорбционного и нейтронно-активационного анализов.

Обсуждение результатов исследований

Структурообразование в системе «щелочной цемент : соединения тяжелых металлов»

Известно, что в случае использования в качестве соединений тяжелых металлов $Cr(OH)_2$, $Cu(OH)_3$ и $Fe(OH)_2$ химизм взаимодействия тяжелых металлов в щелочной среде с силикатной и алюмосиликатной составляющей вяжущих заключается в следующем: гидроксиды железа и хрома подвергаются гидролизу по реакции $Me(OH)_2 + H_2O = Me(OH)_3 + H^+$, в результате которой железо и хром переходят в трехвалентную форму в шестерной координации и, по аналогии с $Al(OH)_3$, участвуют в формировании щелочных водостойких новообразований, входя в их структуру [5, 15].

При взаимодействии в системе «щелочной цемент - $Cu(OH)_3$ » на начальных стадиях процесса структурообразования наблюдается комплексобразование с формированием соли $Na_2Cu(OH)_4$, которая является нестойкой и разлагается по реакции $Na_2Cu(OH)_4 \rightarrow Cu(OH)_2 + NaOH$, а затем за счет частичного замещения SiO_4^- в структурных пустотах цеолитоподобных соединений способствует уплотнению матрицы искусственного камня.

С целью изучения механизма взаимодействия других вышеуказанных элементов тяжелых металлов в условиях гидратации и твердения щелочного цемента проведен комплекс физико-химических исследований.

Процессы гидратации и твердения щелочных цементов без добавок характеризуются синтезом в составе структурообразующих соединений Na-Pt - цеолита ($d=0,71; 0,504; 0,444; 0,417; 0,317; 0,268; 0,237$ нм) и анальцима ($d=0,564; 0,488; 0,344; 0,293; 0,289; 0,251; 0,204; 0,1902$ нм) (рис.1, кр. 1) с преобладанием Na-Pt - цеолита. При этом микроструктура цементного камня (рис.2а, б) характеризуется, в основном, мелкозернистым строением. При значительном увеличении (рис.2 б) можно рассмотреть образование кристаллических фаз анальцима, образующегося в виде тетрагонтриоктиэдров, радиально-лучистых агрегатов или в виде трапецеэдров [16].

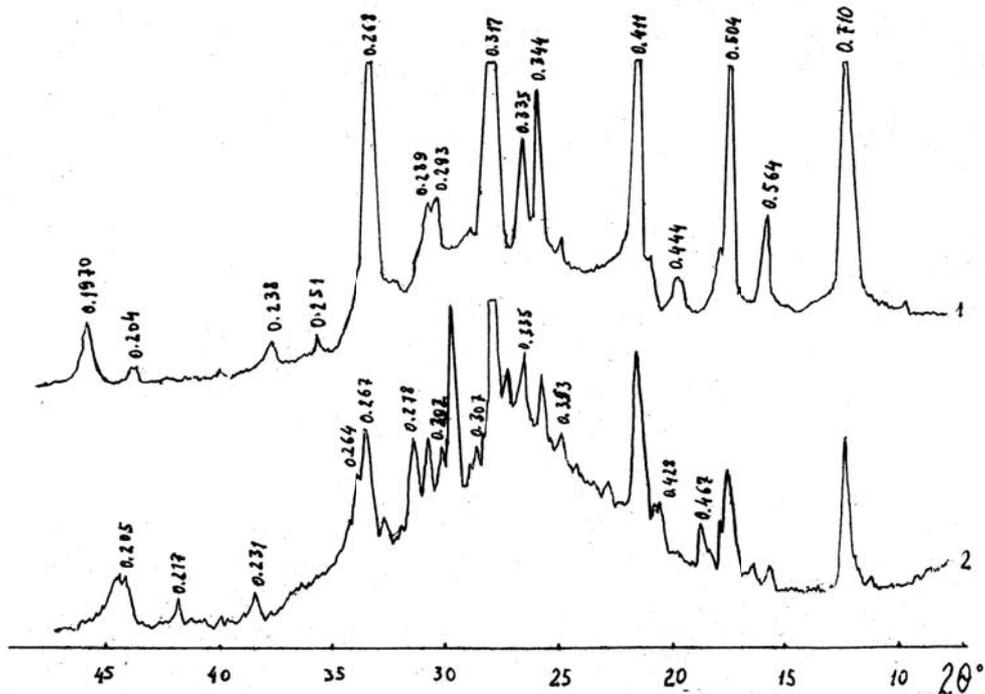


Рисунок 1 - Рентгенограммы гидратированных вяжущих композиций:
1- без добавок, 2 - с добавкой сульфата свинца

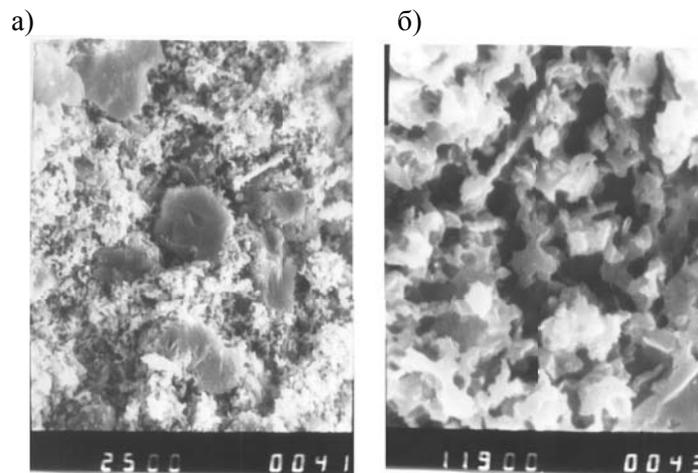


Рисунок 2 - Электронномикроскопические фотографии гидратированной
вяжущей композиции без добавки (соответственно увеличение а) x1200; б) x 5800

Присутствие сульфата свинца снижает количество цеолитных соединений. Из новых кристаллических образований имеют место соединения (рис. 1, кр. 2) состава $Pb_{10}(CO_3)_2(OH)_6O$ ($d = 0,426; 0,336; 0,262$ нм) и $3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot H_2O$ ($d = 0,426; 0,366; 0,334; 0,261; 0,248$ нм). При этом отмечено наличие в структуре искусственного камня исходной соли свинца, а также формирование повышенного количества гелевидных фаз неиндефицированного состава, фиксируемых увеличенной рентгеноаморфной областью в интервале $18-38^\circ$ (2θ). Как показали электронномикроскопические исследования в такой системе наряду с различными слабозакристаллизованными фазами имеют место скопления таблитчатых дипирамид, наложенных друг на друга и характерных для тенардита [16].

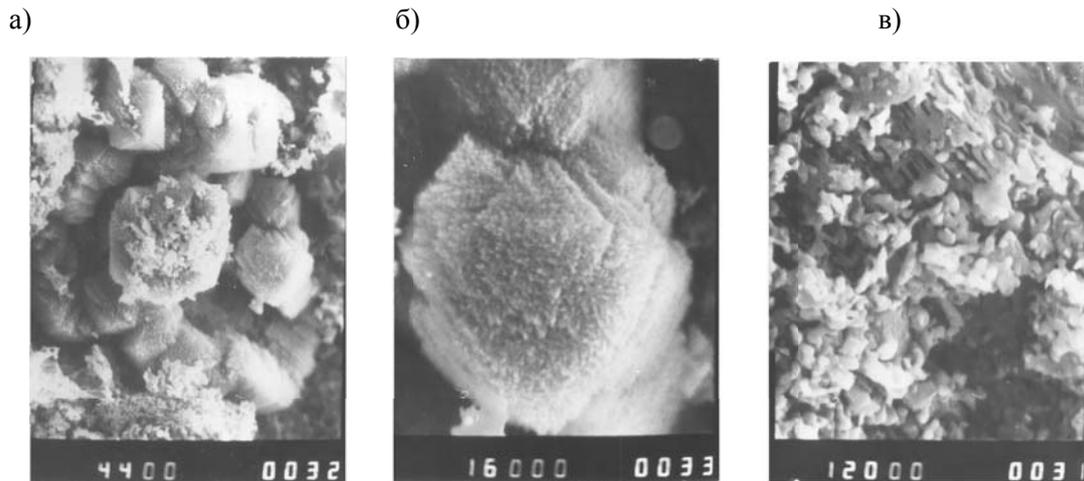


Рисунок 3 - Электронномикроскопические фотографии гидратированной вяжущей композиции с добавкой сульфата свинца (соответственно увеличение): а) x 2200; б) x 5800; в) x 7800

При введении в состав щелочного цемента сульфата никеля (рис. 4, кр. 1) имеет место синтез "Na - Pt - цеолита", в то время как формирование анальцима блокируется. Рефлексов исходной соли никеля не обнаружено и отмечено образование двойной соли состава $\text{Na Ni}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0.501; 0.349; 0.308; 0.268; 0.207$ нм), а также соединений составов $\text{Na}_{2,6}\text{Ni}_{5,7}\text{SiO}_{22}(\text{OH})_8$ ($d = 0.360; 0.327; 0.326; 0.262; 0.256$ нм), $\text{Ni}_5\text{Al}_4(\text{OH})_{18}\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0.349; 0.261; 0.251; 0.228; 0.217$ нм) и $\text{NiAl}_4\text{O}_{11} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0.755; 0.376; 0.255; 0.227$ нм).

Химическое связывание никеля в составе новообразований твердеющего камня подтверждается и исследованиями микроструктуры. Отмечено, что характерных четко ограненных кристаллов, свойственных вводимой соли (рис. 5 а, б), практически не обнаружено.

В отличие от двух предыдущих систем введение нитрата цинка вызывает значительное замедление образования кристаллических фаз, особенно "Na - Pt - цеолита" (рис. 4, кр. 2). На рентгенограмме наблюдается картина, типичная для слабозакристаллизованных соединений с заметным рентгеноаморфным гало и малоинтенсивными рефлексами цеолитных структур. Наличие на рентгенограмме дифракционных отражений с $d = 0.351; 0.263; 0.247; 0.235; 0.224; 0.212$ нм можно объяснить синтезом фрайпонтита $(\text{Zn}_8\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_5(\text{OH})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а отражений с $d = 0.448; 0.259; 0.244$ нм присутствием силикатов состава гемиморфита $(\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_{12}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и натрийсиликатов цинка ($d = 0.60; 0.329; 0.310$ нм).

На микрофотографиях исследованной вяжущей системы, содержащей нитрат цинка (рис. 6 а, б) при различных увеличениях не отмечено некоторое присутствие исходной соли нитрата цинка. Введение хлорида кадмия кардинально изменяет дифракционную картину гидратированной системы (рис. 4, кр. 3): отсутствуют дифракционные отражения каких-либо кристаллических фаз, кроме слабого базального рефлекса α -кварца ($d = 0.331$ нм), т.е. хлорид кадмия способствует синтезу рентгеноаморфной структуры.

Электронная микроскопия показывает (рис. 7), во-первых, отсутствие каких-либо структур с плоскими гранями и, во-вторых, наличие морфологически однородных структур, имеющих угловатую шарообразную форму.

Проведенные результаты дифференциально-термического анализа (рис. 8-9) и инфракрасная спектроскопия (рис.10) подтверждают вывод о химическом связывании рассмотренных элементов тяжелых металлов. Об этом свидетельствуют отсутствие на всех ДТА кривых эффектов, характерных для введенных в систему солей тяжелых металлов. Характерные полосы поглощения на кривых ИКС для исследованных солей также отсутствуют, что также подтверждает вышеизложенное.

Дополнительно можно сказать, что по данным ДТА (рис. 8-9), введение элементов тяжелых металлов снижает степень связывания воды на 3-4 мас.% за исключением системы, содержащей никель (рис.10, кр.1), и замедляет кристаллизацию новообразований, о чем свидетельствуют сдвиги характерных эндоэффектов в область пониженных температур.

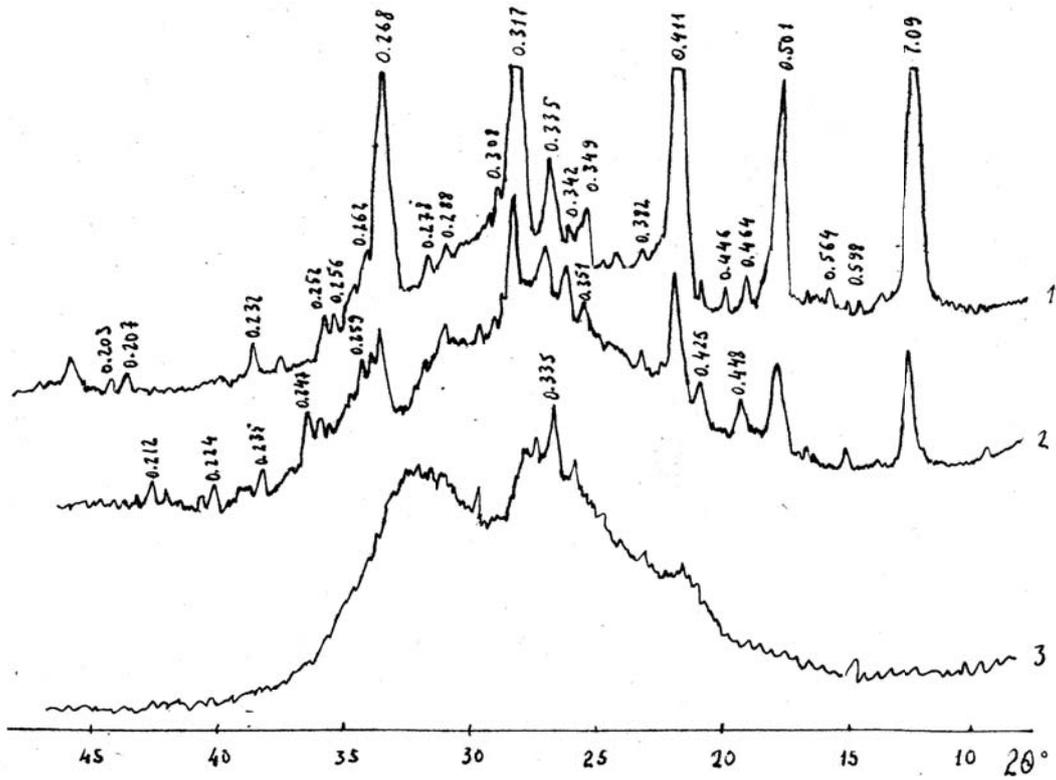


Рисунок 4 - Рентгенограммы гидратированных вяжущих композиций с добавками:
1- сульфата никеля, 2 - нитрата цинка, 3 - хлорида кадмия

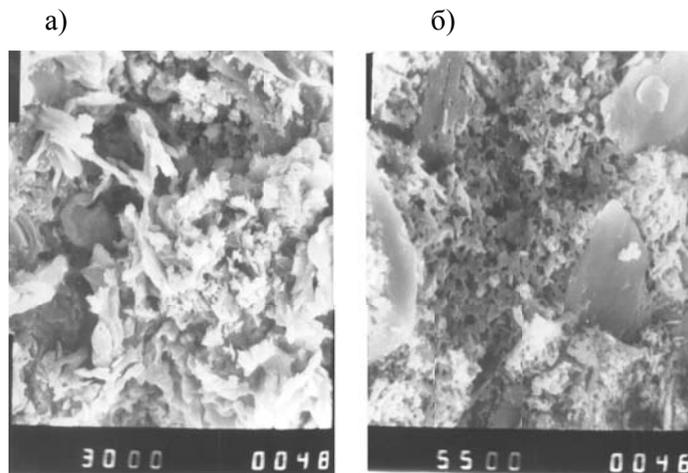


Рисунок 5 - Электронно-микроскопические фотографии гидратированной
вяжущей композиции с добавкой сульфата никеля: а) x 1400; б) x 2600)

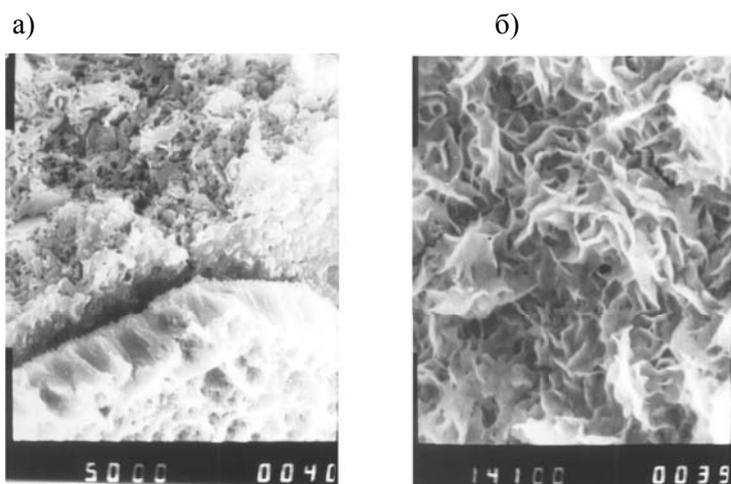


Рисунок 6 - Электронно-микроскопические фотографии гидратированной вяжущей композиции добавкой нитрата цинка : а) x 2400; б) x 7000

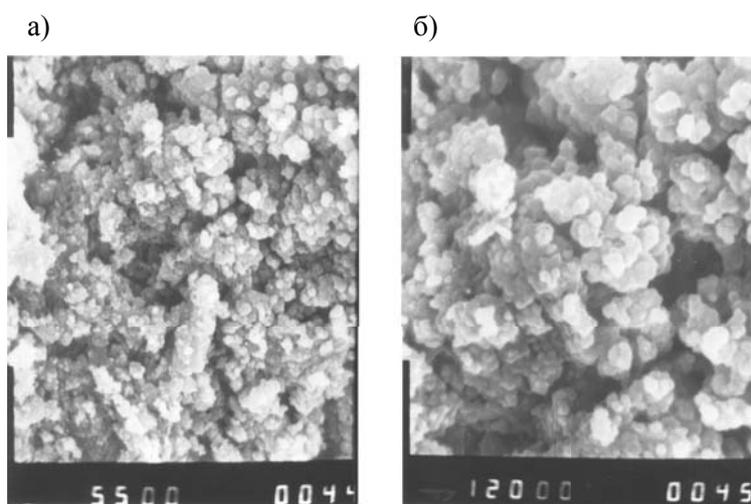


Рисунок 7 - Электронномикроскопические фотографии гидратированной вяжущей композиции с добавкой хлорида кадмия (соответственно увеличение): а) x 2600; б) x 5800

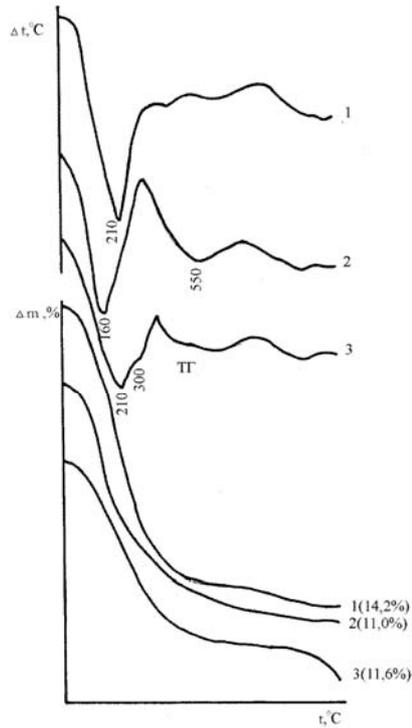


Рисунок 8 - Дериватограммы гидратированных вяжущих композиций: 1- без добавки, 2 - с добавкой хлорида кадмия, 3 - с добавкой сульфата свинца

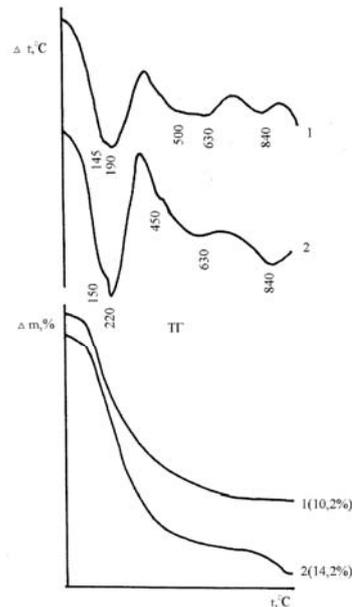


Рисунок 9 - Дериватограммы вяжущих композиций, содержащих соединения тяжелых металлов: 1- нитрат цинка, 2 - сульфат никеля

Надежность химических связей элементов тяжелых металлов в структурообразующих соединениях искусственного камня на основе щелочных вяжущих систем изучали в системе «щелочной цемент + гальванический шлам (табл. 1)». Химическую стабильность соединений определяли путем выщелачивания металлов в контактную среду. В качестве контактной среды использовали дистиллированную воду. Образцы исследованных систем в перед испытаниями измельчали до размера фракций не более 2 мм и помещали в контактную среду в соотношении 1 к 10 по массе, соответственно проба : контактная среда. Затем пробы подвергали кипячению в течение 50 час с периодической сменой воды после каждых 10 час. Для количественного определения степени выщелачивания тяжелого металла применяли высокочувствительные методы атомно-эмиссионного, атомно-адсорбционного и нейтронно-активационного анализа.

Количество гальванических шламов (см. табл. 1) в составе цементного камня составляло 15 мас.%. После отверждения исследуемые образцы размером 2x2x2 см твердели в эксикаторе над водой ($W=100\%$, $t^0=20\pm 2^\circ\text{C}$) до проведения испытаний.

Обработка и анализ результатов выщелачивания образцов, содержащих гальванические шламы №№ I - III, показали высокую степень химического связывания элементов Fe, Cr, Cu, Zn, Sr, Sn, Co, которая составляет в зависимости от химического состава гальванического шлама 60-100 %.

Испытания выщелачивания тяжелых металлов из образцов искусственного камня на основе рассмотренных систем показывают, что наряду с химической стабильностью соединений тяжелых металлов имеет место их физическая блокировка в плотно упакованной матрице. Так, в отличие от выщелачивания порошков, испытания выщелачивания образцов размером 2 x 2 x 2 см показали, что переход в контактную среду Ni составляет всего 0.01 мас. %, а (Pb + As) - 0,0007 мас. %, другие элементы не обнаружены.

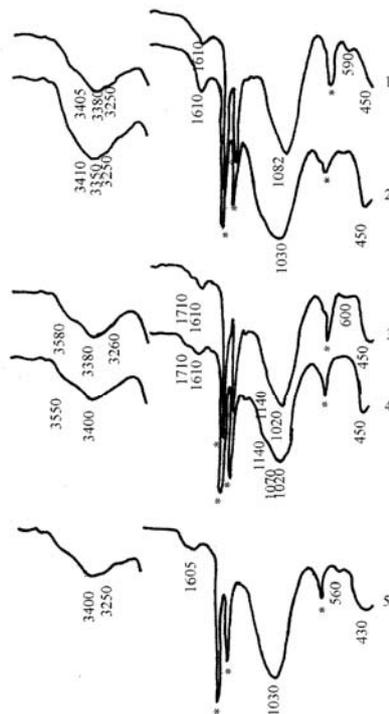


Рисунок 10 - Инфракрасная спектроскопия гидратированных вяжущих: 1- без добавки, 2 - с добавкой хлорида кадмия, 3 - с добавкой сульфата никеля, 4 - с добавкой нитрата цинка, 5 - с добавкой сульфата свинца

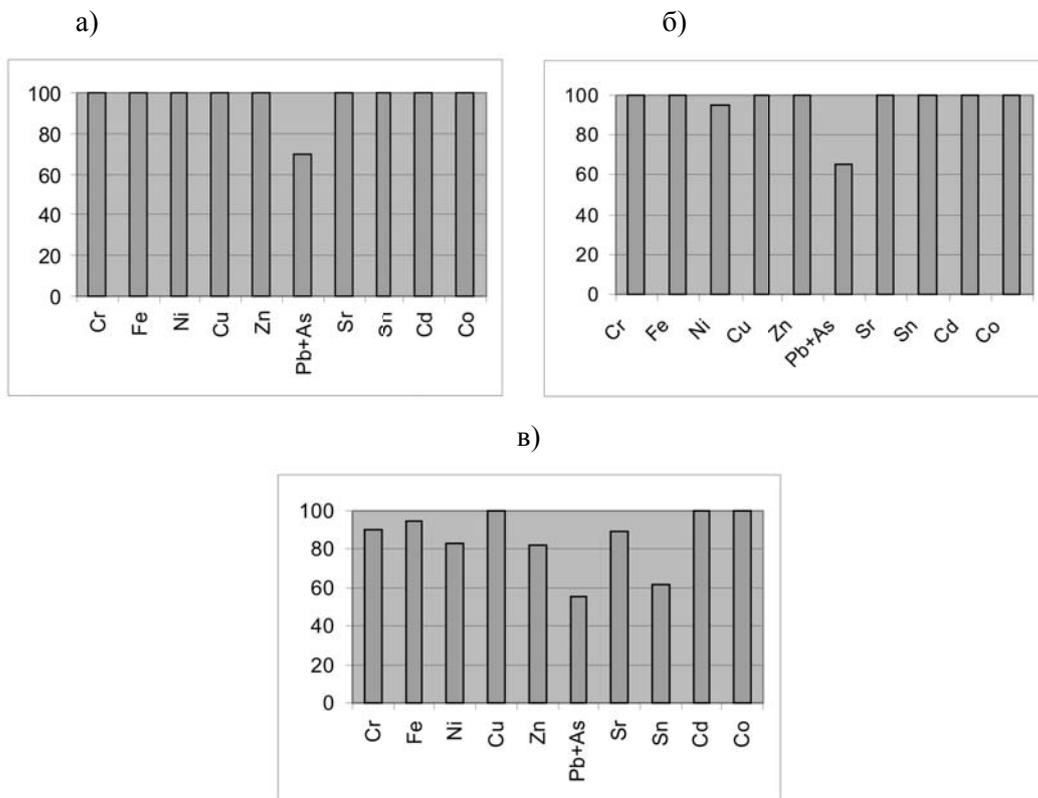


Рисунок 11 - Степень химического связывания тяжелых металлов в составе вяжущей композиции при использовании шламов: а) - № I, б) - № II, в) - № III (по табл.1)

Исследование свойств бетонов, содержащих гальванический шлам, и их промышленное производство и применение

Исследования свойств мелкозернистых бетонов показали, что в зависимости от количественного содержания гальванического шлама и вида щелочного компонента (табл. 2) прочность образцов после ТВО по стандартному режиму изменяется в пределах 15-30 МПа.

Таблица 2 - Составы и свойства мелкозернистых бетонов

№ п/п	Состав компонентов, масс. %				Вид щелочного компонента	Прочность при сжатии, МПа, после	
	щелочной цемент	песок	шлам			ТВО	ТВО + 90 сут.
			в вяжущем	в бетоне			
1	25	72,0	10,7	3	Na ₂ CO ₃	25.4	44.1
2	25	67,5	23	7,5		24.6	36.0
3	25	60,0	37,5	15		15.0	22.2
4	25	67,5	23	7,5	Na ₂ O·2SiO ₂	33.0	54.0
5	25	63,75	31	11,25		32.5	49.0
6	25	60,0	37,5	15		31.6	55.5
7	25	67,5	23	7,5	Na ₂ CO ₃	17.1	35.4
8	25	67,5	23	7,5	Na ₂ O·2SiO ₂	25.6	34.8
9	25	67,5	23	7,5	Na ₂ CO ₃	25.1	38.0
10	25	67,5	23	7,5	Na ₂ O·2SiO ₂	31.1	36.7

Примечание: составы 1-6 содержат шлам № I, составы 7-8 - шлам № II, составы 9-10 - шлам № III (табл. 1).

Данные табл. 2 позволяют в некоторой степени проследить влияние элементного состава шламов на свойства бетонов. Так, повышенное количество в шламе хрома, магния, цинка и невысокое содержание алюминия и кремнезема приводит к некоторому (в 1,2 - 1,5 раз) снижению прочностных характеристик и замедленному росту прочности бетонов во времени, тогда как никель и железо не меняют свойств бетонов.

Морозостойкость вышеуказанных бетонов находится в пределах 50-200 циклов попеременного замораживания и оттаивания, что характеризует высокую долговечность полученных материалов.

Разработанные технологические приемы и способы корректировки состава щелочного цемента и бетонов позволили не только устранить негативное влияние отдельных элементов тяжелых металлов на прочностные характеристики бетонов (табл. 3) но и значительно повысить степень химической стабильности тяжелых металлов в составе бетона.

Полученные данные надежности связывания элементов тяжелых металлов в составе щелочных вяжущих систем подтверждены результатами санитарно-гигиенической экспертизы бетонных образцов, из которой следует, что бетон, содержащий в своем составе до 15 мас. % (до 300 кг) гальванического шлама, не является объектом потенциально-токсической опасности и может быть рекомендован для применения в жилищном и гражданском строительстве. Это позволили организовать промышленное освоение по утилизации и иммобилизации шламов гальваники в условиях научно-производственной фирмы «Экоцентр» (г. Кировоград).

Иммобилизацию шламов гальваники осуществляли в технологическом процессе получения бетона для устройства оснований дорог и дорожных покрытий, изготовления стеновых блоков, тротуарных плит, бордюрных камней, фигурных элементов мощения дорог и тротуаров, бетонных малых архитектурных форм (рис.12). Объем переработки шламов при производстве бетонов составил 2-4 т. в год.

Таблиця 3 - Влияние добавок на прочность шлакощелочного мелкозернистого бетона

№ п/п	Состав бетона, масс %				Вид щелочного компонента	Прочность при сжатии, МПа, после	
	шлакощелочной цемент с добавкой		песок	шлам № I		ТВО	ТВО+28 сут.
	метакаолина	бентонита					
1	25	-	67,5	7,5	Na ₂ O · 2SiO ₂	25.6	34.4
2	-	25	67,5	7,5		35.0	50.0

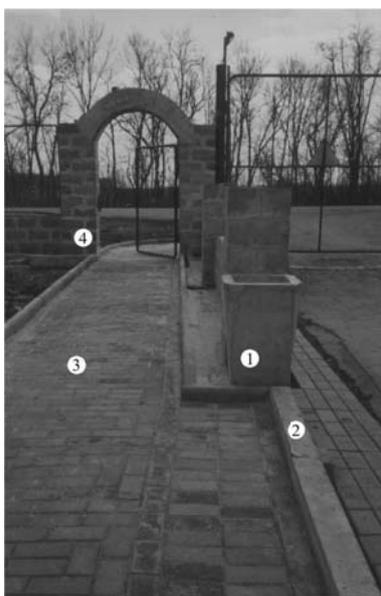


Рисунок 12 - Изделия из бетона на основе геоцемента, содержащих шламы гальваники (110 кг шлама на 1 м³ бетона):

- 1 - урна для мусора;
- 2 - бордюрный камень;
- 3 - элементы мощения;
- 4 - стеновые блоки

Технология нейтрализации и утилизации электролитов отработанных аккумуляторов в бетонах на основе шлакощелочных цементов

В промышленных условиях научно-производственной фирмы «Экоцентр» (г. Кировоград) проведено опытно-промышленная проверка технологии использования электролитов, после их предварительной нейтрализации щелочами, в качестве добавки в шлакощелочные бетоны.

В качестве щелочных компонентов в бетонах использовали раствор кальцинированной соды с $\rho=1160$ г/л; раствор плава соды кальцинированной с $\rho=1200$ г/л и комбинированный состав, который включал 59,5 мас.% раствора соды ($\rho=1200$ г/л), 10,5 мас. % раствор едкого натрия ($\rho=1200$ г/л) и 30,0 мас. % раствор силиката натрия ($M_c=2,8$, $\rho=1200$ г/л) с результирующей плотностью раствора $\rho=1200$ г/л.

Предварительно нейтрализованные щелочью электролиты смешивали с растворами щелочных компонентов из расчета содержания в результирующем растворе сульфата натрия в количестве 5-15 мас. %.

Составы щелочных растворов представлены в табл.4. Прочностные характеристики мелкозернистых бетонов на основе указанных щелочных растворов представлены на рис. 13.

Результаты проведенных испытаний показали, что гранично-допустимое содержание сульфата натрия (состав электролита после нейтрализации) в составе щелочного компонента бетонов может составлять 20 мас. % (от сухого содержания соединений натрия).

На основе проведенных исследований разработаны технологический регламент на нейтрализацию отработанного электролита аккумуляторных батарей и его использования при приготовлении щелочных растворов для шлакощелочных бетонов, а также выпущены технические условия ТУ У В.2.7-26.8-13744541.003-04 «Компонент щелочной модифицированный для производства шлакощелочных бетонов».

Таблица 4 - Содержание нейтрализованного электролита в составе щелочных растворов

Содержание сухого Na_2SO_4 , мас. %, в составе основного раствора		
ЛК-1	ЛК-2	ЛК-3
*Плав соды кальцинированной	Сода кальцинированная	Комбинированный щелочной компонент
0	0	0
5	5	5
10	10	10
15	15	15
20	20	20
25	25	25
30	30	30

Примечание: * вторичный продукт производства ООО „Азот” (г. Черкассы)

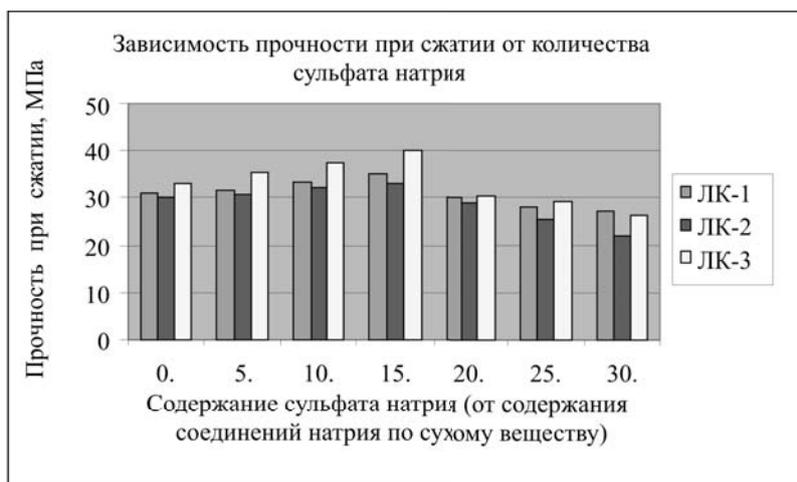


Рисунок 13 - Прочностные характеристики бетонов, содержащих нейтрализованный электролит отработанных аккумуляторных батарей в составе щелочных растворов

Иммобилизирующие свойства щелочных цементов при отверждении и локализации радиоактивных отходов низкой и средней активности

Применительно к радиоактивным отходам низкой и средней удельной активности разработаны специальные виды смешанных щелочных вяжущих систем. При этом в зависимости от вида отходов предпочтение отдают шлакощелочным цементам с добавкой метаксаолина или каолина (состав К-1, К-2) или бентонита (состав К-15). Особенностью структурообразования таких цементов является синтез щелочных и смешанных щелочно-щелочноземельных алюмосиликатов, обладающих достаточно высокой сорбционной способностью, что наряду с химической стабилизацией радиоактивных элементов в составе синтезируемых цеолитных структур обеспечивает дополнительную физическую блокировку радиоактивных элементов.

Эффективность таких цементов при отверждении и компактировании и высокие их иммобилизирующие свойства подтверждены многолетними исследованиями модельных систем радиоактивных элементов и испытаниями выщелачивания (требования ISO 6961 - 1982 (E)) таких элементов после отверждения и компактирования реальных жидких радиоактивных отходов украинских станций: Хмельницкой АЭС (реактор типа ВВР) и Чернобыльской АЭС (реактор типа РБМК).

Сравнительные испытания скорости выщелачивания компаундов на основе предложенных шлакощелочных цементов с добавкой метакаолина и каолина, и клинкерных вяжущих систем (рис. 14 и рис. 15) показывают, что в случае компактирования кубовых остатков скорость выщелачивания составляет при использовании отходов от реактора типа ВВР - $1,62E-04 \dots 9,43E-05$ г/см² · сут., а при использовании отходов от реактора РБМК - $2,14E-04 - 8,83E-05$ г/см² сут., тогда как при использовании портландцемента и шлакопортландцемента эти показатели на порядок выше. Характеристики прочности компаундов также значительно превышают портландцементные и шлакопортландцементные системы и составляют 11,4- 18,8 МПа (требуемая 10 МПа) при соленаполнении компаундов 21-29 мас %.

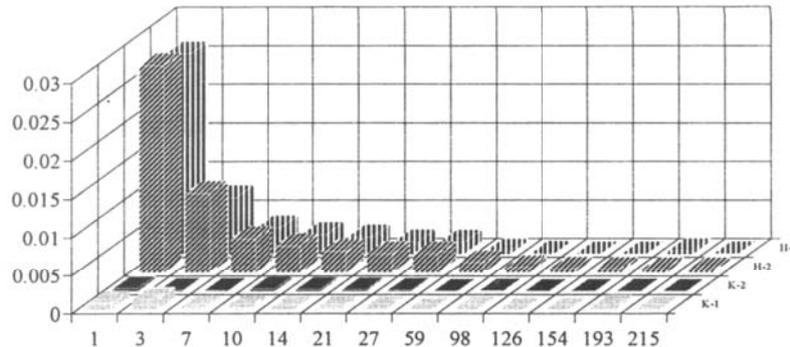


Рисунок 14 - Скорость выщелачивания Cs-137 из компаундов с кубовым остатком реактора типа ВВР: Н-1, Н-2 - составы на портланд- и шлакопортландцементе, К-1, К-2 - составы на модифицированных шлакощелочных цементах (соленаполнение в системах 26,0 мас%).

Тот факт, что цеолитоподобные соединения в минералоподобном цементном камне и в природе в силу структурных особенностей являются одними из наиболее стабильных и устойчивых минеральных геологических формаций, дает основание прогнозировать высокую долговечность матрицы и надежность иммобилизации жидких радиоактивных отходов (требуемая 300 лет).

Оптимальный состав композиции в системе «шлакощелочной цемент - добавка бентонитовой глины, предназначенный для компактирования отработанных ионообменных смол, позволяет также повысить химическую стабильность компаундов по сравнению с компаундами на основе портландцемента и шлакопортландцемента (рис. 5).

Результаты выполненных исследований приняты для использования в технологическом процессе ЗПЖРО ЧАЭС при иммобилизации радиоактивных кубового остатка, перлита и ионообменных смол.

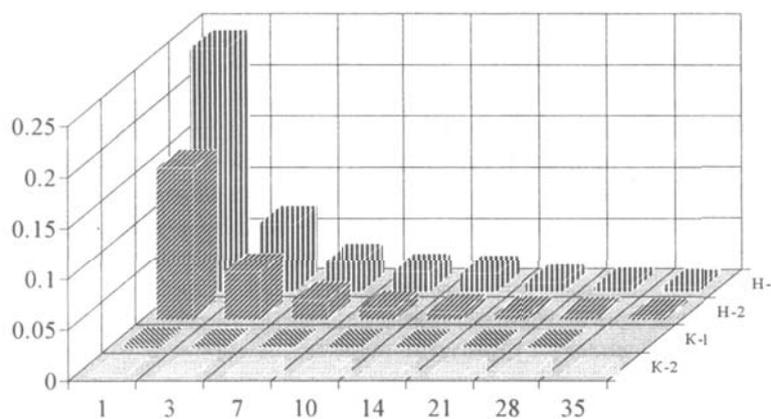


Рисунок 15 - Скорость выщелачивания Cs-137 из компаундов с кубовым остатком реактора типа РБМК: Н-1, Н-2 - составы на портланд- и шлакопортландцементе (соленаполнение 13 мас.%), К-1, К-2 - составы на модифицированных шлакощелочных цементах (соленаполнение 21,0 29,0 мас.% соответственно)

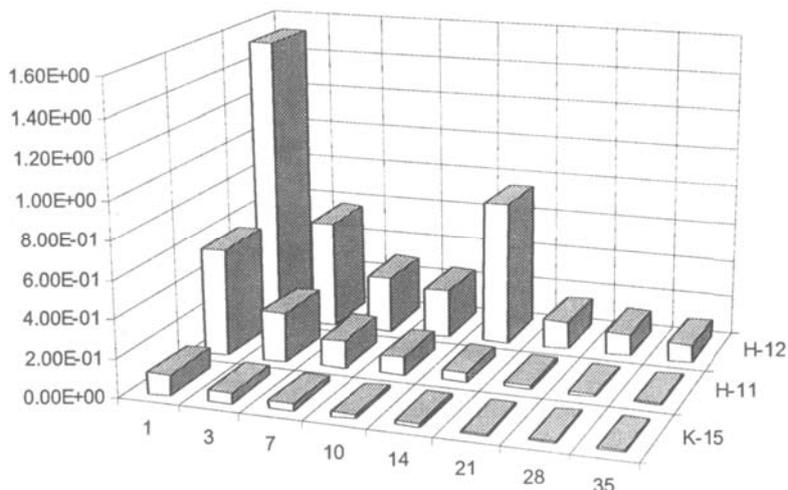


Рисунок 16 - Скорость выщелачивания Cs-137 из компаундов с ионообменными смолами реактора типа РБМК: Н-11, Н-12 - составы на портланд- и шлакопортландцементе (наполнение по 10 мас.%), К-15 - состав на модифицированном шлакощелочном цементе (наполнение по смоле 10 мас.% и 6 мас. % по солям кубового остатка)

Выводы

Представленные результаты по использованию щелочных вяжущих систем для иммобилизации отходов гальваники, радиоактивных отходов низкой и средней активности и электролитов отработанных аккумуляторов показывают их значительные преимущества перед традиционными вяжущими системами.

Показано, что, наряду с физической блокировкой в матрице искусственного камня на основе щелочных вяжущих, элементы тяжелых металлов и радиоактивные элементы химически связываются в составе структурообразующих соединений.

Определено, что количественное содержание шламов гальваники в составе бетонов, предназначенных для жилищного и гражданского строительства, может составлять до 15 мас. % без вредного их воздействия на окружающую среду и живые организмы. Это позволяет утилизировать до 300 кг шламов при производстве 1 м³ бетона.

Результаты проведенных исследований позволили организовать действующее производство по утилизации гальванических шламов и отработанных электролитов аккумуляторных батарей при производстве товарных бетонов для изготовления дорог и изделий различного назначения.

Разработанные составы шлакощелочных цементов и компаундов приняты для отверждения радиоактивных отходов низкой и средней активности на ЗПЖРО ЧАЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ обработки ила, заявка Японии № 53-22940, 1974.
2. Способ обезвреживания отходов, патент США № 4116705, 1974.
3. П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков: Утилизация промышленных отходов. Москва, стройиздат, 1990, с.с. 203-207.
4. Кривенко П.В., Скурчинская Ж.В., Самойленко Ю.И. : Шлакощелочные компаунды при утилизации гальванических шламов. Строительные материалы и конструкции, № 4, Киев, Украина, 1991, с. 29.
5. Скурчинская Ж.В., Кривенко П.В., Лавриненко Л.В., Самойленко Ю.И., Макеева И.Н.: Утилизация гальванических шламов при производстве шлакощелочных вяжущих. Цемент, № 3, С.-Петербург, 1993, с.с. 37-39.
6. Утилизация и иммобилизация различных токсичных отходов /П.В.Кривенко, Ж.В.Скурчинская, А.Г.Гелевера и др. //Экотехнологии и ресурсосбережение. - № 5, С. 62-66.
7. Кривенко П.В. Иммобилизация вредных, токсичных, радиоактивных отходов и загрязненных земель, их содержащих, в минералоподобные компаунды /Тр. индийской геотехн.

конф., Индия, Барода, дек. 1997 (англ).

8. Malolepszy J., Deja J. Immobilization of heavy metal ions by the alkali activated slag cementitious materials. Environmental Aspects of Construction with Waste Materials, 1994, pp. 519-524.

9. Davidovits J. et al, Geopolymeric concretes for environmental protection, Concrete International, 1990, pp, 30-40.

10. Van Jaarsveld J.G.S., Van Denventer J.S.J., Lorenzen L. The potential use of Geopolymeric materials to immobilize toxic metals, Part I. "Theory and applications" Minerals Engineering, vol. 10, no. 7, 1997, pp. 659-669.

11. Van Jaarsveld J.G.S., Van Denventer J.S.J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste based Geopolymers. Cement and Concrete Research, vol. 29, no. 8, 1999, pp. 1189-1200.

12. Глуховский В.Д.: Грунтосиликаты, Госстройиздат, Киев, Киев, СССР, 1959, с. 127.

13. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны./ Под общей редакцией В.Д. Глуховского, Выща школа, Киев, СССР, 1979, с. 232.

14. Кривенко П.В.: Закономерности формирования структуры и свойств цементного камня шлакощелочных вяжущих, /Тезисы докладов II Всесоюзной научно-практической конф. «Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции, КИСИ, Киев, СССР, 1984 с. 10-17.

15. Султанов А.А.: Шлакощелочные вяжущие и бетоны на основе гранулированных шлаков цветной металлургии. / Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук. Киев, 1985. С.21.

16. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. Мир, Москва, 1967.