

Цементирование гидроокисных осадков, содержащих некоторые радиоактивные элементы

Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, Л. А. Куценко, И. Е. Козлова, А. В. Гордиевский

Доказана возможность закрепления в составе цементного камня следующих радиоактивных материалов: осадков, состоящих из гидрата окиси железа, гидрата окиси алюминия, гидрата окиси марганца, сульфатно-кремнеземистой массы, зол от сжигания тряпья, бумаги, дерева. Разработаны условия и режимы проведения цементационных работ при утилизации названных отходов.

Расход цемента в зависимости от состава отхода лежит в пределах 20—50%.

Различные изотопы неодинаково прочно закрепляются в цементном камне: Nb и Ru лучше, чем Cs и Sr.

Радиоактивные отходы, образующиеся при работе различных предприятий, должны подвергаться столь надежному захоронению, чтобы была исключена всякая возможность попадания радиоактивных элементов в почву и грунтовые воды. В связи с большим разнообразием радиоактивных отходов по химическому составу, консистенции и активности в настоящее время разрабатывается несколько методов их переработки и хранения (например фиксация радиоактивных изотопов в стекле, керамике, слюдах, сорбция их на ионообменных смолах и глинах, цементирование и др.).

Метод цементирования отличается от других методов простотой технологической схемы узла цементирования, состоящего лишь из дозаторов и мешалки, и экономичностью.

Настоящая работа, являющаяся частью большого исследования по разработке способа цементирования, предложенного в МХТИ им. Д. И. Менделеева, посвящена изучению воз-

можности закрепления в составе цементного камня гидроокисных радиоактивных осадков и зол.

Характеристика исходных материалов и методов исследования

В работе использовался портландцемент завода «Гигант» с удельной поверхностью 3000 см²/г. Химический состав цемента и трепела приведен в табл. 1. Для приготовления пуццоланового портландцемента использовался указанный цемент, к которому добавляли 30% трепела. Удельная поверхность трепельного цемента составляла около 5000—6000 см²/г.

Цементировали гидроокисные осадки, содержащие различные радиоактивные элементы. Основу железистой пульпы составляет гидроокись железа, являющаяся носителем (адсорбентом) радиоактивных элементов.

Алюминатная и марганцовистая пульпы практически на 100% состояли из соответствующих гидроокисей — Al(OH)₃ и Mn(OH)₂. Состав высокосульфатной пульпы: гель кремниевой кислоты — 60%, окись железа — 20%, сернокислый аммоний — 20%.

Исследовались образцы пластичной консистенции размером 3 × 3 × 3 см. Масса готовилась при отношении вода — цемент (В : Ц), равном 1,0 : 1,5. Густые смеси уплотнялись на вибростоліке. Образцы хранились в сухом состоянии.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов, %

Наименование материала	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Потери при прокаливании	Неопределенные вещества
Цемент	20,02	6,86	3,68	65,05	3,65	0,16	0,58	—
Трепел	80,31	9,56	3,19	0,93	0,67	—	3,81	4,67
Железистая пульпа:								
первый осадок	0,51	0,23	85,32	Следы	0,99	7,18	—	5,77
второй осадок	0,65	1,84	87,10	»	0,90	5,72	—	3,79

Вымываемость радиоактивных изотопов определяли в динамических и статических условиях. При динамических условиях потоки воды, создаваемые пропеллерной мешалкой, направлялись на подвешенный образец. Периодически воду меняли. Опыт продолжался в течение 7 ч. Контролировалась активность промывной воды. При статических условиях испытуемый образец подвешивали в стакане, содержащем 100—150 см³ воды, и оставляли там на все время опыта. Активность воды измеряли через 7 и 28 суток.

Водопоглощение в системах осадок — цемент

При получении осадкоцементных смесей необходимо ввести в систему как можно больше радиоактивного раствора, чтобы уменьшить расход цемента и повысить экономичность способа. Однако количество раствора, которое может

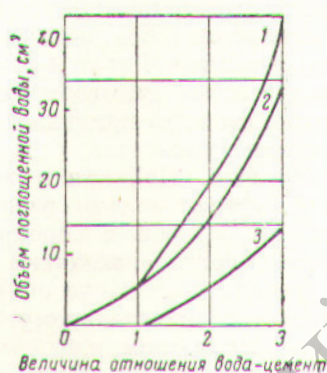


Рис. 1. Влияние величины водопоглощения на отношение вода — цемент.

1, 2 — пуццолановый портландцемент, содержащий 50 и 30% трепела соответственно; 3 — портландцемент.

быть связано цементом, ограничено. При применении обычного портландцемента отделение раствора от цементного теста начинается уже при отношении раствор — цемент (Р : Ц), равном 0,9, а в случае пуццоланового цемента — 1,1 (рис. 1).

Наиболее высоким водопоглощением обладает пуццолановый портландцемент с добавкой 50% трепела, образующего рыхлые гелеобразные коагуляционные структуры водного кремнезема. Следует отметить, что подобные массы являются слабым элементом в структуре цементного камня, что заставляет ограничивать их содержание в нем. Поэтому за оптимальную дозировку трепела следует принимать ~30%.

Таким образом, чистые цементы не могут связать повышенное количество воды и дать при этом продукт достаточной прочности. Образцы из чистых цементов при Р : Ц = 3 прочности не имели, тогда как прочность образцов бетонов из чистого и пуццоланового цементов при таком же отношении при выдержке 28 суток составила 25—40 кг/см².

Предварительно (перед изготовлением образцов) был проведен опыт по изучению вододерживающей способности смесей, состоящих из пульпы (П) и цемента, при тех же соотношениях последних, что и в случае цемента и воды (1; 2; 3). Результаты опытов свидетельствуют о том, что водопоглощение в системе пульпа — цемент намного больше, чем в смесях соответствующего состава системы вода — цемент.

Влияние типа цемента и смеси пульпа — цемент на прочность изделий

Результаты опытов, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что влияние величины

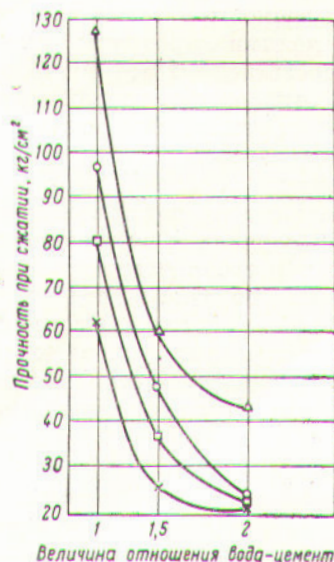


Рис. 2. Изменение прочности образцов, приготовленных на основе различных цементов при отношении пульпа — цемент, равном 1; 1,5; 2:

○ — магнезиальный с 1,5% MgCl₂; □ — портландцемент; △ — пуццолановый портландцемент; × — магнезиальный цемент.

П : Ц на прочность образцов различных цементов имеет один и тот же характер: прочность уменьшается с увеличением этого отношения.

Таблица 3

Вымываемость радиоактивных изотопов и цементного камня в статических условиях

Выдержка цемента, сутки	Вымываемость					
	портландцемент			пуццолановый портландцемент		
	Sr	Ru	Nb	Sr	Ru	Nb
7	0,405	0,003	0,203	0,156	0,008	0,505
28	0,260	0	0	0,039	0,004	0,253

Сопоставление прочности образцов из различных цементов показало, что наиболее высокие показатели во все сроки выдержки имеет пуццолановый портландцемент, чистый же портландцемент занимает промежуточное положение между пуццолановым и магнезиальным цементами. Причем, если разница в прочности при выдержке 7 суток еще не велика, то в последующие сроки она достигает значительных величин (50—90%). Подобного же рода закономерность наблюдается для всех значений отношения пулына — цемент, абсолютные величины прочности максимальны при $\Pi : \text{Ц} = 1$. Высокую прочность показали образцы, приготовленные на основе глиноземистого, известково-песчаных и ряда других цементов.

Исследование вымываемости Cs, Sr, Nb и Ru

Результаты определения вымываемости изотопов из цементных образцов в динамических и статических условиях приведены в табл. 2, 3. Данные опытов свидетельствуют о весьма интенсивной вымываемости цезия ($\sim 2-3\%$). Наоборот, вымываемость рутения характеризуется тысячными долями процента; вымываемость стронция достигает 1%, ниобия — 0,18%. Эти данные относятся к первой порции воды, которая смывает активность в основном с поверхности образца за счет растворения некоторых его структурных элементов. Повторное обмывание образцов свежей водой в течение 4 ч привело во всех случаях к снижению количества перешедших в раствор радиоактивных элементов, а в опытах с образцами, содержащими ниобий, вымываемости активности совсем не наблюдалось. В статических условиях количество вымываемой активности в несколько раз меньше, чем в случае обмывания образцов потоком воды.

Это связано с установлением равновесного распределения радиоактивных элементов между поверхностью твердой фазы и раствором.

Цементный камень, приготовленный на основе пуццоланового портландцемента, более прочно связывает все использованные в работе изотопы, чем цементный камень из чистого портландцемента. Во всех случаях вымываемость изотопов из цементного камня на пуццолановом цементе не превысила 0,8%, а для рутения она составила даже тысячные доли процента. Более чем в 18 раз снизилась вымываемость стронция. Положительные свойства пуццоланового цемента объясняются высокими адсорбционными свойствами трепела. Набухая в водных растворах солей, трепел сильно развивает свою поверхность, на которой и сорбируются элементы. Кроме того, происходящее вследствие набухания трепела увеличение объема твердой фазы способствует значительному повышению плотности цементного камня.

Увеличение времени выдержки цемента до 28 суток привело к повышению механической прочности образцов (табл. 4) и к более прочной связи в них радиоактивных изотопов. У образцов из чистого и пуццоланового портландцемента количество перешедшей в раствор актив-

Таблица 2

Вымываемость радиоактивных изотопов из цементного камня в динамических условиях

Выдержка камня, сутки	Вымываемость, %															
	Портландцемент								Пуццолановый портландцемент							
	Sr				Cs				Sr				Cs			
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
7	1,08	0,51	2,89	2,1	0,001	0,001	0,18	0	0,77	0	0,325	0,081	0,032	0,007	0,47	0,29
28	0,38	0,093	—	—	0,001	0,001	—	0	0,032	0	—	—	0,01	0,005	0,190	0

Примечание. I, II — первая и вторая порции воды, которыми образцы обрабатывались в течение 3 и 4 ч соответственно.

Таблица 4

Изменение прочности (кг/см^2) образцов, приготовленных на основе различных цементов в присутствии радиоактивных элементов, от времени выдержки

Наименование цемента	Cs		Sr		Ru		Nb	
	7 суток	28 суток	7 суток	28 суток	7 суток	28 суток	7 суток	28 суток
Портланд-цемент	17	36	41	72	38	89	33	44
Пуццолановый портландцемент	20	42	48	106	57	95	28	61

ности составляет лишь десятые или сотые доли процента от ее исходной величины. При повторном обмывании образцов свежей водой количество вымытых радиоактивных элементов значительно уменьшается и не превышает тысячных долей процента.

Цементирование гидрокисных пульпы различного состава

Железистая и сульфатная пульпы. Результаты определения прочности образцов, приготовленных на основе названных пульп, и вымываемости из них радиоактивных изотопов приведены в табл. 5.

Как следует из приведенных данных, даже при очень больших отношениях пульпы — цемент влажность пульпы составляла 90—95%. Образцы, выдерживаемые в течение 7 и 28 суток, обладают довольно высокой прочностью —

порядка 12—67 и 20—100 кг/см^2 соответственно. Вымываемость активности из образцов составляет 0,16—2% от исходной активности. Увеличение содержания пульпы в смеси до 75—85 вес.% приводит к значительному снижению прочности цементного камня (рис. 3).

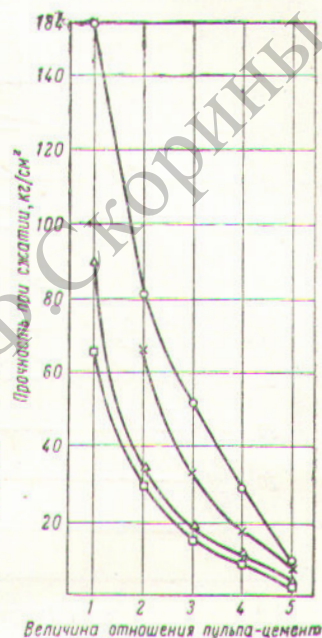


Рис. 3. Изменение прочности образцов в зависимости от величины отношения пульпы — цемент.
X, O — сульфатная пульпа при выдержке 7 и 28 суток соответственно; Δ — железистая пульпа при выдержке 7 и 28 суток соответственно.

При одновременном введении в состав цемента железистой пульпы и азотнокислых солей стронция и циркония (в количестве до 15 вес.%), содержащих радиоактивные изотопы, резкого снижения прочности цементного камня не наблюдалось (рис. 4).

Таблица 5

Прочность образцов и вымываемость из них активности

Цемент	Пульпа	П : Ц	Вымываемость, %				Прочность, кг/см^2	
			7 суток		28 суток		7 суток	28 суток
			I	II	I	II		
Портландцемент	Железистая	1,0	1,824	1,155	1,00	0,725	33	72
		1,5	1,186	1,048	1,06	0,927	12	20
	Сульфатная	1,0	0,96	0,91	0,85	0,78	38	89
		1,5	0,16	0,41	0,12	0,11	33	50
Пуццолановый портландцемент	Железистая	1,0	1,376	0,601	1,12	0,421	33	78
	Сульфатная	1,0	1,36	0,96	1,24	0	67	100

Примечание. Обозначения I и II те же, что в табл. 2.

В целях уменьшения объема осадка гидроокисных пульп их высушивали (110°C) и прокаливали (600°C). Результаты определения прочности образцов цементного камня, содержащих сухой гидрат окиси железа, приведены на рис. 5. Как следует из приведенных данных, с увеличением содержания в смеси $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выше 15% понижается прочность цементного

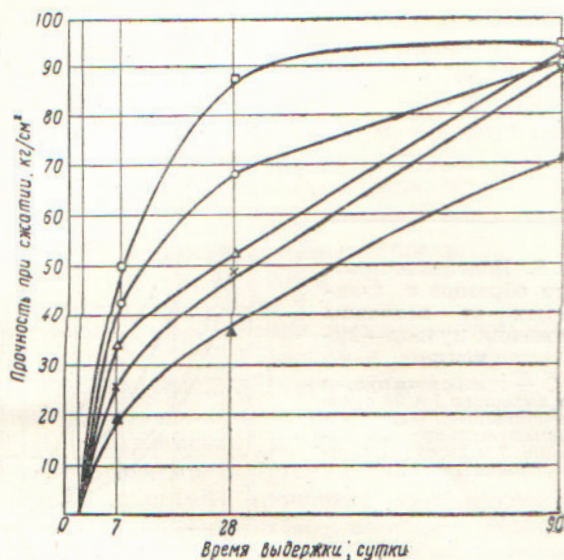


Рис. 4. Изменение прочности во времени образцов, приготовленных на основе смеси из портландцемента и пульпы состава 1:1 в присутствии азотнокислых солей стронция и циркония:

□ — без добавок соли; ○, △, × — 5, 10 и 15% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ соответственно; ▲ — 15% $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$.

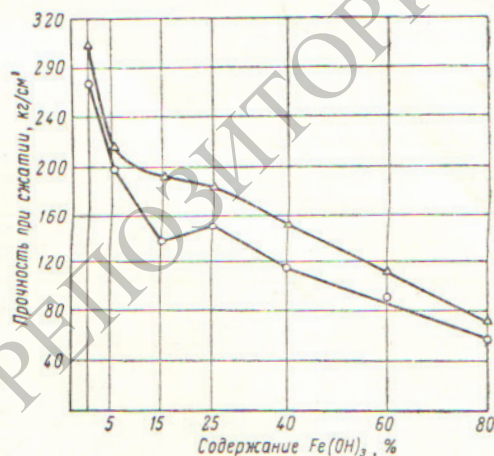


Рис. 5. Изменение прочности образцов, содержащих различное количество $\text{Fe}(\text{OH})_3$, при выдержке 28 (○) и 90 (△) суток.

камня. Однако при содержании $\text{Fe}(\text{OH})_3$, равном 60% и более, система имеет достаточно высокую прочность. В присутствии прокаленной пульпы цементное тесто быстро схватывалось, а цементный камень обладал пониженной прочностью.

Весьма благоприятное влияние на упрочнение водонасыщенных масс цемент — пульпа оказывает введение в систему 5—15% свежeproкаленной окиси кальция. Окись кальция химически связывает часть воды, образуя $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Большое количество воды адсорбируется на высокоразвитой поверхности мельчайших кристалликов гидроокиси кальция, поэтому система становится более плотной и прочной.

Алюминатная пульпа. Результаты определения прочности образцов, приготовленных на основе алюминатной пульпы без добавки и с добавкой жидкого стекла (являющегося также отходом), даны в табл. 6. Приведенные данные

Таблица 6

Изменение прочности (кг/см^2) образцов, приготовленных на основе алюминатной пульпы, от времени выдержки

Добавка жидкого стекла, %	П : Ц	Чистый портланд-цемент			Пуццолановый портландцемент		
		7 суток	28 суток	90 суток	7 суток	28 суток	90 суток
—		51	89	83	64	122	170
5	1,0	78	117	120	36	44	50
10		79	92	100	89	142	158
15		131	167	153	97	133	136
20		64	89	89	96	122	144

свидетельствуют о способности цемента активно взаимодействовать с гидроокисью алюминия, образуя при этом цементные блоки высокой прочности. Присутствие в смеси растворимого стекла в количестве 10—15% (оптимальная дозировка) способствует повышению прочности системы. Увеличение же содержания жидкого стекла до 20% влияет менее эффективно.

Марганцовистая пульпа. Опыты проводили с постоянным отношением пульпа — цемент, равным единице. Результаты определения прочности образцов с добавкой $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ и без нее приведены в табл. 7. Как следует из данных таблицы, марганцовистая пульпа, так же как алюминатная и железистая, дает довольно прочные композиции с цементом. Добавление к смеси растворимой соли $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ снижает

Таблица 7

Изменение прочности (кг/см^2) образцов, приготовленных на основе марганцовистой пульпы (50%), от времени выдержки

Добавка $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, %	Портландцемент			Пуццолановый портландцемент		
	7 суток	28 суток	90 суток	7 суток	28 суток	90 суток
—	58	117	133	25	111	150
5	31	53	39	42	47	94
10	18	39	42	44	50	94

прочность цементного камня и тем сильнее, чем выше содержание этой соли.

Радиоактивная зола. Смеси цемента с большим количеством золы (до 50%) представляют собою рыхлые порошки, требующие для создания удобоукладываемой массы более 200% воды. Прочность таких систем оказывается невысокой — порядка 31–62 кг/см^2 при выдержке 14 суток (табл. 8).

Таблица 8

Изменение прочности (кг/см^2) образцов, приготовленных на основе зол, от времени выдержки

Тип цемента	Отношение зола—цемент	Отношение вода—цемент	Бумажная и древесная зола		Зола от сжигания тряпья	
			7 суток	14 суток	7 суток	14 суток
Портланд- цемент	1,0	1,9	—	—	57	62
	2,0	2,2	—	—	34	50
Пуццолановый портланд- цемент	1,0	2,0	39	48	—	—
	2,0	2,7	20	31	—	—

Очень непрочны образцы цементного камня, приготовленные на основе золы, полученной от

сжигания животных. Причиной этому могут служить грубодисперсные включения в исследованном материале, появившиеся от его недожога.

Определение морозостойкости образцов

Морозостойкость образцов определяли по стандартной методике: замораживали при температуре -15°C в течение 3 ч, а затем оттаивали в водопроводной воде комнатной температуры. Несмотря на весьма большую плотность полученных образцов, преобладающая масса их слабо сопротивлялась попеременному действию замораживания и оттаивания.

За четыре цикла многие образцы резко снизили свою прочность. Это объясняется большим избытком связанной воды и слабой связью между отдельными структурными элементами цементного камня.

Основной причиной неморозостойкости образцов, приготовленных на основе влажной пульпы, является отсутствие в системе затвердевшего цемента морозостойких заполнителей (песок, гравий), способных выдержать расширяющие усилия замерзающей воды и давление растущих кристаллов льда.

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. На основе смесей цемента с влажными гидроокисными осадками можно получить достаточно прочный цементный камень. Вымываемость радиоактивных элементов (Sr, Cs, Ru, Nb) из такого камня невелика.

2. Для целей цементирования пригодны практически все виды цементов, выпускаемых отечественной цементной промышленностью.

3. При расходе цемента в количестве 40–50 вес.% можно цементировать отходы самого разнообразного состава. При цементировании малорастворимых отходов расход цемента можно уменьшить до 20–30%.

Поступила в Редакцию 11/VII 1963 г.

В окончательной редакции 26/II 1964 г.

