

Влияние состава компаунда на его прочностные свойства при цементировании отработанных масел

© Т. С. Волкова^{*а,б}, М. А. Самусь^б, И. Г. Тананаев^{***а-в}

^а ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31, *e-mail: cpl@po-mayak.ru

^б Озерский технологический институт НИЯУ МИФИ, 456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48; **e-mail: oti@terphi.ru

^в Дальневосточный федеральный университет, 690090, Владивосток, ул. Суханова, д. 8; ***e-mail: tananaev.ig@dvfu.ru

Получена 12.07.2019, после доработки 09.09.2019, принята к публикации 10.09.2019

УДК 665.66

Произведено отверждение адсорбированного поглотителем масла в цементную матрицу с различными значениями водоцементного отношения (далее – ВЦО). Опытным путем определены значения прочности образцов компаундов на сжатие. Выявлена линейная обратно пропорциональная зависимость механических свойств маслосодержащих компаундов от доли масла в компаунде и типа поглотителя. Оптимальное значение ВЦО для включения масла составляет 0.4. С увеличением ВЦО наблюдается ухудшение прочностных свойств компаунда до 40% в зависимости от типа поглотителя. Тип поглотителя влияет на прочность компаунда, в частности оксид магния способствует упрочнению матрицы, а оксид кремния вызывает снижение ее прочности. Расчетным путем определено предельное значение доли масла в компаунде, позволяющее получить компаунд удовлетворительной прочности.

Ключевые слова: иммобилизация, цементирование, органические жидкие радиоактивные отходы, масло, водоцементное отношение, поглотитель.

DOI: 10.1134/S0033831119060157

Важнейшим направлением развития современной фундаментально-ориентированной радиохимии является разработка и практическое внедрение технологий переработки и утилизации радиоактивных отходов (РАО), в том числе выступающих в качестве «ядерного наследия». В литературе уделяется особое внимание поиску новых методов фракционирования высокоактивных отходов (ВАО), переработки накопленных отходов от осадительных технологий и созданию новых матричных композиций. Однако остается малоизученной важная область обращения с органическими и органо-неорганическими гетерогенными отходами (ОЖРО), включающими в себя битумные композиции, отработавшие на производстве растворы экстрагентов в органических разбавителях, вакуумные и технические масла, нефтепродукты. Специфика составов данной категории отходов обуславливает невозможность использования в полной мере существующих методов переработки за счет наличия органических компонентов.

Разделяют два подхода в обращении с ОЖРО: очистку с последующим повторным использованием продукта и переработку, предполагающую безопасное уничтожение отходов. В большинстве случаев прямая переработка является более целесообразным подходом, так как позволяет сократить расходы на получение кондиционного, пригодного для

повторного использования продукта (особенно при его низкой товарной стоимости).

Одним из возможных методов переработки ОЖРО является иммобилизация (отверждение) в матрицы различных типов. Основным недостатком методов прямого отверждения заключается в низкой степени включения органической составляющей. Поэтому на практике для снижения объема получаемых твердых отходов прибегают к различным технологическим приемам, позволяющим повысить долю ОЖРО в матрице. Весьма перспективным представляется двухстадийный процесс, предполагающий предварительное (перед отверждением) связывание отходов материалом-поглотителем и последующее отверждение поглотителя с адсорбированными отходами в матричный материал [1]. Предлагаемый подход позволяет получить однородный монолитный компаунд, обладающий высокой механической, химической, иммерсионной и радиационной стойкостью [2, 3]. Кроме того, предварительное связывание отходов поглотителем препятствует расслоению системы в процессе твердения, что позволяет существенно повысить степень наполнения компаунда отходами. Перспективность указанного подхода подтверждена многолетними исследованиями в указанной области.

В качестве поглотителей возможно использование различных пористых материалов, как природ-

ных, так и синтетических, обладающих высокой поглощающей способностью (далее – ПС) по отношению к отходам. Ранее [4] была выявлена линейная зависимость величины удельного поглощения масла материалом-поглотителем от его удельной поверхности. Таким образом, величина удельной поверхности может быть предварительным критерием пригодности материала для связывания отходов. Однако с технологической точки зрения перспективность использования материала в качестве поглотителя ОЖРО обуславливается совместимостью его с матрицей, поскольку поглотитель должен равномерно распределяться в матрице, не оказывать отрицательного влияния на ее физико-химические свойства, в том числе механическую прочность, которая строго нормируется [5].

ВЦО является важным параметром, от значения которого напрямую зависит прочность компаунда: чем меньше ВЦО, тем прочнее компаунд. Цемент реагирует лишь с четвертью массы воды от своей собственной массы, поэтому теоретически для гидратации достаточно ВЦО = 0.25. Однако у такого композита слишком низкая пластичность, поэтому на практике используются ВЦО в диапазоне от 0.3 до 0.75. Избыточная вода, не вступившая в химическую реакцию с цементом, остается в бетоне в виде водяных пор и капилляров или испаряется, оставляя воздушные поры, которые ослабляют матрицу. Таким образом, чем больше будет воды в цементной смеси, тем больше будет пористость и меньше прочность матрицы.

В настоящей работе проанализировано влияние состава маслосодержащих образцов цементных компаундов (степени включения ОЖРО, ВЦО и типа поглотителя) на их прочностные свойства.

Экспериментальная часть

В качестве ОЖРО использовали реальные РАО химико-металлургического производства – отработанное вакуумное масло марки ВМ-4 (далее – масло). В качестве поглотителей масла рассмотрены оксид магния, полученный электролизом расплава карналлита (Михайловский завод химических реактивов, Екатеринбург), и аэросил, представляющий собой высокодисперсный диоксид кремния SiO₂ (Реахим, Среднеуральск). Высокая ПС указанных материалов (4.0 и 12.5 г/г соответственно) была подтверждена ранее [1, 4].

Отверждение отработанного масла проводили следующим образом. На основании величины ПС материала готовили его смесь с маслом с определенным массовым соотношением (М : П), которую выдерживали на воздухе не менее 1 сут. Следует подчеркнуть, что в получаемой смеси масло было

полностью адсорбировано материалом, т.е. свободная фаза масла отсутствовала.

В качестве матричного материала использовали смесь, состоящую из порландцемента марки 400 (94.7%), бентонита (5%) и суперпластификатора С-3 (0.3%). ВЦО варьировали в диапазоне от 0.40 до 0.50 с шагом 0.05. После смешения всех компонентов и добавления воды цементное тесто перемешивали до получения однородной массы, затем вводили материал с сорбированным маслом. Полученную смесь тщательно перемешивали и оставляли твердеть в форме. Формы с образцами выдерживали в эксикаторе в воздушно-влажной атмосфере при 20 ± 5 °С в течение 28 сут.

После полного затвердевания образца определяли наличие и массу несвязанного масла на поверхности. После извлечения образца из формы определяли его массу и геометрические размеры для расчета доли масла, локализованного в компаунде, и плотности компаунда, г/см³. Объемную долю масла в образце (ω, %) вычисляли по формуле

$$\omega = [(m_0 - m_{\text{изб}})/M_{\text{обр}}](\rho_{\text{обр}}/\rho_m) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_0 – масса масла, внесенного в матричный материал, г; $m_{\text{изб}}$ – масса несвязанного масла на поверхности образца, г; $M_{\text{обр}}$ – масса образца, г; $\rho_{\text{обр}}$ и ρ_m – плотности образца и масла соответственно, г/см³.

Необходимо отметить, что при использовании в качестве поглотителя MgO масло на поверхности образца наблюдалось лишь при отверждении смеси с соотношением М : П = 3.5 г/г при включении более 32 об% масла. Доля несвязанного масла (не включенного в компаунд) составляла не более 5.5% от внесенной массы. В случае применения аэросила масло на поверхности образца наблюдалось при включении в компаунд выше 16 об% масла, доля его не превышала 6.0% от внесенной массы.

Прочность образцов на сжатие определяли на гидравлическом прессе со скоростью перемещения активного захвата 10 мм/мин (скорость деформации составляла 0.008 с⁻¹) согласно ГОСТ [6]. Количество параллельно тестируемых образцов составляло не менее 4.

Результаты и обсуждение

По приведенной выше методике проведено отверждение поглотителей с адсорбированным маслом в цементную матрицу. Определена прочность полученных маслосодержащих компаундов на сжатие. По полученным данным построены графики зависимостей прочности компаунда от объемной доли масла в нем (с учетом ВЦО и соотношения М : П), которые представлены на рис. 1 и 2.

Уравнения линий тренда, отражающих зависимость прочности (y) маслосодержащего компаунда в зависимости от объемной доли масла в компаунде (x)

Поглотитель	Соотношение М : П, г/г	ВЦО	Уравнение линии тренда	Достоверность аппроксимации (R^2)	Допустимая ^a доля масла в компаунде, об%
Оксид магния	3.0	0.40	$y = -4.0221x + 192.11$	0.9935	35.3
		0.45	$y = -2.6387x + 129.55$	0.9989	30.1
		0.50	$y = -2.6282x + 118.06$	0.9951	25.9
	3.5	0.40	$y = -3.7724x + 177.29$	0.9950	33.7
		0.45	$y = -1.5488x + 96.214$	0.9999	29.8
		0.50	$y = -2.0513x + 95.974$	0.9987	22.4
Аэросил	10.0	0.40	$y = -4.0032x + 128.65$	0.9960	19.6
		0.45	$y = -3.4368x + 111.16$	0.9918	17.8
		0.50	$y = -3.7075x + 106.35$	0.9962	15.2
	12.0	0.40	$y = -5.9698x + 168.40$	0.9980	19.8
		0.45	$y = -5.8251x + 160.43$	0.9841	19.0
		0.50	$y = -4.8952x + 131.16$	0.9964	16.6

^a Для обеспечения прочности компаунда на сжатие не менее 50 кг/см².

Как видно из рис. 1 и 2, наблюдается линейная зависимость прочности маслосодержащего компаунда от объемной доли содержащегося в нем масла. Уравнения линий тренда, отражающих зависи-

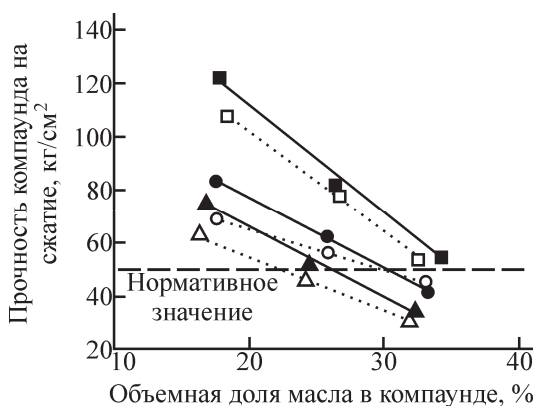


Рис. 1. Влияние объемной доли отходов в компаунде на прочность маслосодержащих компаундов с MgO. М : П (г/г), ВЦО соответственно: 1 – 3.5, 0.40; 2 – 3.5, 0.50; 3 – 3.0, 0.45; 4 – 3.5, 0.45; 5 – 3.0, 0.40; 6 – 3.0, 0.50.

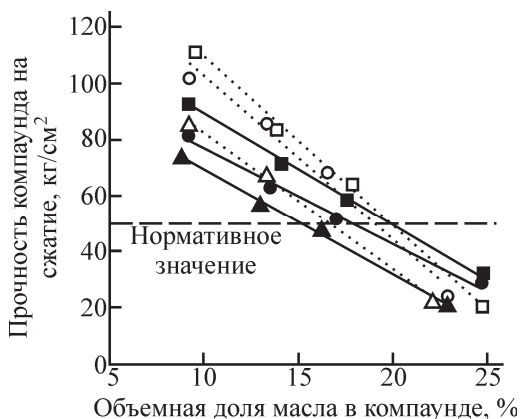


Рис. 2. Влияние объемной доли отходов в компаунде на прочность маслосодержащих компаундов с аэросилом. М : П (г/г), ВЦО соответственно: 1 – 10.0, 0.40; 2 – 10.0, 0.50; 3 – 12.0, 0.45; 4 – 10.0, 0.45; 5 – 12.0, 0.40; 6 – 12.0, 0.50.

мость прочности маслосодержащего компаунда от объемной доли масла в компаунде и типа используемого поглотителя масла, приведены в таблице. Полученные уравнения прямых характеризуются отрицательным угловым коэффициентом. Это означает, что прочностные свойства маслосодержащего компаунда обратно пропорциональны количеству включенных в компаунд органических отходов.

Из рис. 1 следует, что при более низком значении соотношения М : П (что соответствует более высокой доле поглотителя в компаунде) получаемые компаунды характеризовались более высоким значением прочности на сжатие (на 10–15% при одинаковой доле масла в нем и ВЦО матричного материала). Зависимость, представленная на рис. 2, наоборот, свидетельствует о понижении прочности образцов компаунда на сжатие на 10–20 % при увеличении доли в нем аэросила, связывающего масло. Более высокие значения прочности образцов получены при более высоком значении соотношения М : П. Это позволяет заключить, что аэросил в отличие от MgO не способствует упрочнению компаунда.

Более существенным параметром, влияющим на изменение прочности компаунда, являлось значение ВЦО. При увеличении последнего с 0.40 до 0.50 наблюдалось уменьшение прочности компаунда на сжатие примерно на 20 и 40% при использовании в качестве поглотителя аэросила и MgO соответственно.

Согласно нормативным требованиям [5], предъявляемым к цементированным РАО, механическая прочность (предел прочности при сжатии) цементных компаундов после 28 сут твердения должна быть не менее 50 кг/см². С использованием уравне-

ний прямых, приведенных в таблице, можно рассчитать максимальные значения объемной доли масла в компаунде, соответствующей предельному значению механической прочности (50 кг/см^2). Полученные значения также приведены в таблице.

Из таблицы следует, что предварительное связывание масла оксидом магния позволит получить компаунды с максимальной долей масла 35.3 об%, при этом получаемые компаунды будут обладать приемлемой прочностью на сжатие (выше 50 кг/см^2). Это может быть достигнуто при значении соотношения М : П = 3.0 г/г и ВЦО = 0.40. Коэффициент увеличения объема отходов в данном случае составит 2.8. При использовании в качестве поглотителя аэросила максимально возможная доля масла в компаунде составляет 19.8%, коэффициент увеличения объема отходов – 5.1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 19-03-00119 А).

Список литературы

- [1] Слюнчев О. М., Козлов П. В., Иванов И. А. Патент RU 2437178. Оpubл. 20.12.2011 // БИ. 2011. N 35.
- [2] Волкова Т. С., Тананаев И. Г. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 5. С. 466–469.
- [3] Волкова Т. С., Тананаев И. Г., Волков В. С., Слюнчев О. М. // Радиохимия. 2013. Т. 55, N 4. С. 374–377.
- [4] Волкова Т. С., Тананаев И. Г. // Вопр. радиац. безопасности. 2015. N 1. С. 29–36.
- [5] ГОСТ Р 51883–2002: Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. Введ. 01.01.2003. М.: Изд-во стандартов, 2002. 7 с.
- [6] ГОСТ 310.4–81: Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. Введ. 07.01.1983. М.: Изд-во стандартов, 2003. 11 с.