

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
«РОСАТОМ»
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА»
(АО «ВНИИНМ»)

на правах рукописи

Коробейников Денис Анатольевич

**Физико-химическое обоснование технологии иммобилизации в
цементобетонных матрицах высокотоксичных и радиоактивных отходов,
содержащих бериллий и тритий**

Специальность 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель

Семенов Александр Александрович, к.х.н.

Москва
2023

Оглавление

Список сокращений	5
Введение.....	6
Глава 1 Литературный обзор.....	15
1.1 Методы иммобилизации бериллийсодержащих отходов.....	15
1.2 Методы иммобилизации тритийсодержащих отходов.....	23
1.3 Теоретические основы иммобилизации бериллийсодержащих и тритийсодержащих отходов в цементобетоне.....	27
Выводы к главе 1.....	52
Глава 2 Оборудование, материалы и методы исследований.....	53
2.1 Оборудование.....	53
2.2 Материалы.....	53
2.3 Методы исследований.....	54
2.3.1 Определение прочностных характеристик бетонных образцов	54
2.3.2 Определение водонепроницаемости бетонных образцов	56
2.3.3 Определение морозостойкости бетонных образцов	56
2.3.4 Определение адгезионных характеристик бетонов	58
2.3.5 Определение эмиссии бериллия и макрокомпонентов бетонных матриц в выщелачивающие растворы и определение бериллия в смывных водах и твёрдых отходах.....	59
2.3.6 Определение минеральных фаз бериллия.....	61
2.3.7 Определение выщелачивания трития	61
2.3.8 Определение трития в воде	62
Глава 3 Экспериментальная часть.....	63
3.1 Исследование иммобилизации бериллия	63
3.1.1 Определение оптимальной концентрации модифицирующих добавок в бетонной матрице	64
3.1.2 Оптимизация количества воды затворения.....	65
3.1.3 Исследования прочностных характеристик бетонных матриц.....	66

3.1.4 Исследования водонепроницаемости бетонных матриц.....	68
3.1.5 Исследования морозостойкости бетонных матриц.....	68
3.1.6 Исследование прочности сцепления бетонных матриц с основанием.....	69
3.1.7 Исследования бетонных матриц на способность удерживать бериллий.....	72
3.1.7.1 Исследования бетонных матриц на способность удерживать оксид бериллия	74
3.1.7.2 Исследования бетонных матриц на способность удерживать водорастворимое соединение бериллия – тетрафторобериллат аммония ...	77
3.1.8 Физико-химическое обоснование процесса выщелачивания бериллия и макрокомпонентов бетона из бетонных матриц.....	82
3.1.9 Рентгенофазовое исследование цементобетонных матриц содержащих иммобилизованный тетрафторобериллат аммония.....	95
3.2 Иммобилизация трития.....	98
3.2.1 Выщелачивание дейтерия из цементобетонных матриц.....	98
3.2.2 Выщелачивание трития из цементобетонных матриц.....	101
3.2.3 Сопоставление процессов выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц.....	102
3.2.4 Диффузия трития через мембрану из цементобетонного состава.....	109
3.3 Иммобилизация материалов, содержащих бериллий и тритий, в цементобетонных матрицах.....	112
Выводы к главе 3.....	117
Глава 4 Предложения по обращению с бериллийсодержащими и тритийсодержащими отходами.....	119
4.1 Обращение с бериллийсодержащими отходами.....	119
4.1.1 Разработка технологии иммобилизации бериллийсодержащих отходов.....	119

4.1.2 Технико-экономическая оценка иммобилизации бериллийсодержащих отходов.....	120
4.2 Обращение с тритийсодержащими отходами.....	122
4.2.1 Разработка технологии иммобилизации тритийсодержащих отходов.	123
4.2.2 Технико-экономическая оценка иммобилизации тритийсодержащих отходов.....	123
Выводы к главе 4.....	124
Заключение.....	126
Список литературы.....	128
Приложение 1 Акт проведения укрупнённых опытно-лабораторных испытаний.....	143
Приложение 2 Акт внедрения результатов диссертационной работы.....	144
Приложение 3 Акт изготовления бетонных блоков.....	145
Приложение 4 Протокол рентгенографического анализа цементобетонного образца с содержанием ФБА 20 г.....	146
Приложение 5 Протокол рентгенографического анализа цементобетонного образца с содержанием ФБА 50 г.....	147

Список сокращений

В/Ц	Отношение массы воды затворения к массе вяжущего
ГОСТ	Государственный стандарт
ИТЭР	Международный термоядерный экспериментальный реактор
КД	Конструкторская документация
МВИ	Методика выполнения измерений
ТД	Техническая документация
ТР	Технологический регламент
ФБ	Фторид бериллия
ФБА	Тетрафторобериллат аммония

Введение

Актуальность темы исследования. Обращение с бериллийсодержащими отходами является актуальной проблемой в связи с повышающимися экологическими требованиями по обеспечению безопасности предприятий, работающих с бериллием. После распада Советского Союза наша страна оказалась лишённой собственного бериллиевого производства с полным технологическим циклом и, как следствие, не имела потребности в переработке больших количеств бериллийсодержащих отходов [1]. Однако в ближайшей перспективе такое производство должно быть создано и Госкорпорация «Росатом» ведёт работы по этой теме в рамках проекта «Разработка опытно-промышленной технологии получения гидроксида бериллия, оксида бериллия и металлического бериллия с выпуском экспериментальных партий» (ЕОТП-МТ-379, приказ №1/1731-П от 23.12.2021 г.). Разработка технологии иммобилизации бериллийсодержащих отходов приобретает за счёт этого особую актуальность.

Перспектива создания установок управляемого термоядерного синтеза давно привлекает исследователей всего мира, так как это направление является одним из путей преодоления всемирного дефицита электроэнергии. Наиболее доступным из всех известных вариантов термоядерного синтеза считается реакция слияния ядер тяжелых изотопов водорода: стабильного дейтерия и бета-радиоактивного трития с периодом полураспада 12,32 года. При этом первая стенка токамаков – установок для термоядерного синтеза в тороидальном плазменном шнуре, как правило, облицовывается металлическим бериллием, так как этот материал сочетает хорошие механические и коррозионные свойства с малым зарядом ядра бериллия, что важно для сохранения температуры плазмы в случаях попадания в неё материала первой стенки. Таким образом, бериллий, так же как дейтерий и тритий является важным компонентом современных термоядерных установок и перспективным материалом термоядерной энергетики [2-10]. Однако бериллий и тритий представляют опасность при воздействии на человеческий организм [11-20] и потому требуют соблюдения особых мер как на стадии проведения эксперимента,

так и при обращении с отходами и выводом термоядерных установок из эксплуатации. При этом возникает задача совместной иммобилизации трития и бериллия в сложных отходах от эксплуатации термоядерных установок, которая ранее не рассматривалась. Например, при нормальной работе ИТЭР ожидается образование порядка 1,5 кг мелкодисперсной бериллиевой пыли, загрязненной тритием, ежегодно [21].

Бериллий и его соединения – вещества 1 класса опасности. Предельно-допустимая концентрация бериллия в питьевой воде составляет 0,2 мкг/л, что намного жёстче требований к содержанию ртути, кадмия, свинца и других тяжелых металлов [22].

Тритий обладает высокой радиотоксичностью и характеризуется сложностью иммобилизации. При окислении трития, то есть при образовании тритийсодержащей воды, токсичность его повышается в 10 000 раз. Вопросам иммобилизации тритийсодержащей воды в минеральных матрицах посвящено много работ [23, 24]. Однако достичь надежной фиксации трития, как правило, не удаётся и для захоронения тритийсодержащих отходов все равно требуется использование защитных герметичных контейнеров, препятствующих выходу трития в окружающую среду.

Степень разработанности темы исследования. В литературных данных по обращению с бериллийсодержащими отходами описываются методы по извлечению бериллия. Также в литературе приводятся некоторые данные по переработке бериллийсодержащих отходов, упоминаются реагенты для иммобилизации бериллия, но в них не приведена технология иммобилизации, нет рекомендаций по использованию модифицированных бетонов для иммобилизации бериллия. По обращению с тритийсодержащими отходами в литературных данных описаны методы связывания газообразного трития в металлогидриды, перевода тритированной воды в твёрдое состояние цементированием, связыванием в кристаллогидраты, геополимеры и остекловыванием [25-29]. Однако недостаточно подробно рассмотрен вопрос использования для иммобилизации

третийсодержащих отходов цементобетонов, модифицированных современными пластифицирующими добавками.

Цели и задачи. Цель работы – определение закономерностей процесса иммобилизации в бетонных матрицах отходов, содержащих бериллий и тритий, и разработка на их основе технологии обращения с бериллий- и тритийсодержащими отходами.

Задачи, которые необходимо решить для достижения цели:

- разработка цементобетонных составов для иммобилизации бериллия и трития;
- исследование и сопоставление механических и эксплуатационных характеристик разработанных цементобетонных составов;
- исследование и сопоставление удерживающей способности цементобетонных матриц по отношению к бериллию и тритию;
- разработка технологических регламентов процессов иммобилизации бериллийсодержащих и тритийсодержащих отходов для перевода их в безопасное состояние.

Научная новизна:

- получены новые данные по эмиссии различных форм бериллия при его выщелачивании из цементобетонных смесей различного состава;
- определены адгезионные характеристики цементобетонных смесей;
- установлена предельная удерживающая способность бетонных матриц по отношению к бериллию;
- проведено физико-химическое обоснование минеральных форм бериллия в цементобетонных матрицах, рентгенографическим методом показано, что наиболее вероятной минеральной фазой бериллия при иммобилизации ФБА в них является лейфит;
- определены диффузионные характеристики трития в новых цементобетонных составах;
- установлено полное соответствие процессов выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- разработаны и рекомендованы новые составы для иммобилизации бериллий- и тритийсодержащих отходов в цементных компаундах с использованием модифицирующих добавок;

- проведено физико-химическое обоснование процессов иммобилизации бериллийсодержащих отходов для последующего безопасного захоронения;

- показана возможность использования иммобилизованных бериллиевых отходов в составе бетонных изделий для использования в бериллиевом производстве.

Методология и методы исследования. При выполнении работы был задействован: рентгеноспектральный анализ для определения состава твердых цементобетонных образцов; атомно-абсорбционный и ICP-MS анализ для определения химического состава выщелачивающих растворов; жидкостная сцинтилляция для определения изотопного состава выщелачивающей воды. При определении закономерностей выщелачивания бериллия и компонентов цементобетона был применен корреляционно-регрессионный анализ. Для определения минеральных фаз бериллия в цементобетонных матрицах был использован рентгенографический анализ.

Положения, выносимые на защиту:

- новые цементобетонные составы для иммобилизации бериллийсодержащих отходов;

- данные по эмиссии различных форм бериллия при его выщелачивании из цементобетонных образцов;

- адгезионные характеристики цементобетонных составов;

- предельная удерживающая способность бетонных матриц по отношению к бериллию;

- физико-химическое обоснование минеральных форм бериллия в цементобетонных матрицах;

- диффузионные характеристики трития в цементобетонных составах;

- данные процессов выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц;

- технология иммобилизации бериллий- и тритийсодержащих отходов.

Степень достоверности и апробация результатов подтверждается использованием современных метрологически аттестованных методов в соответствии с действующими государственными стандартами; протоколами испытаний, утвержденными приемочной комиссией, и практическим использованием полученных результатов.

Внедрение результатов.

В АО «ВНИИНМ» были проведены укрупнённые опытно-лабораторные испытания по иммобилизации бериллийсодержащих отходов в соответствии с технологическим регламентом ТР 230.004-19 (Акт № 230/055 от 02.09.2020 г.) (Приложение 1).

На основании результатов проведённых укрупнённых опытно-лабораторных испытаний по иммобилизации бериллийсодержащих отходов технологический регламент ТР 230.004-19 был внедрён в практику Отдела специальных неядерных материалов и технологий АО «ВНИИНМ» (Акт № 230/056 от 02.09.2020 г.) (Приложение 2).

По технологическому регламенту ТР 230.004-19 изготовлена опытная партия бетонных блоков, содержащих иммобилизованные бериллийсодержащие отходы, которая была использована в конструкции индукционной плавильной печи разложения кристаллов тетрафторобериллата аммония бериллиевого производства (Приложение №3).

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач, обосновании результатов экспериментов, изложении научных положений и выводов, разработке КД и ТД для иммобилизации бериллийсодержащих и тритийсодержащих отходов и непосредственном проведении лабораторных и укрупнённых опытно-лабораторных испытаний по иммобилизации бериллийсодержащих отходов, а также в подготовке публикаций.

Апробация результатов. Результаты работы представлены на международных и российских конференциях:

1. 15-ая Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов «Новые материалы»: «Материалы инновационной энергетики: разработка, методы исследования и применение». «Решение проблемы утилизации бериллийсодержащих отходов в ядерной энергетике». Москва, МИФИ 23-27.10.2017 г.

2. Международная научно-техническая конференция ВНИИХТ «Химические технологии в потенциале развития Росатома». «Иммобилизация бериллийсодержащих отходов в минеральных матрицах». Москва, ВНИИХТ 14-15.10.2020 г.

3. Международная научно-техническая конференция ВНИИХТ «Химические технологии в потенциале развития Росатома». «Иммобилизация тритийсодержащих отходов в минеральных матрицах». Москва, ВНИИХТ 14-15.10.2020 г.

4. 7-я Международная конференция и 14-я Международная школа молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». «Иммобилизация воды, загрязнённой тритием, с помощью цементных матриц, пластифицированных поликарбоксилатами». Гатчина, Ленинградская область, НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» 22-28.08.2021 г.

5. Научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» МАЯТ 2021. «Иммобилизация тритийсодержащей воды, с помощью цементных матриц, пластифицированных поликарбоксилатами». Москва, АО «ВНИИНМ» 25.11.2021 г.

6. X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». «Перевод отходов, содержащих тритий и бериллий, в безопасное состояние». Санкт-Петербург, 26-30 сентября 2022 г.

7. 4-я Межведомственная конференция по тритиевым технологиям. «Иммобилизация материалов, содержащих тритий и бериллий». Саров, НИИЭФ, 17-21 апреля 2023 г.

Публикации по теме работы:

Работы входящие в список рецензируемых журналов ВАК

1. Иммобилизация высокотоксичных бериллийсодержащих отходов в цементном компаунде с использованием суперпластификаторов из класса поликарбоксилатов / А.А. Семенов, Н.И. Шипунов, А.И. Жиделёв [и др.]. – Текст: непосредственный // Атомная энергия. – 2017. – № 122. – С. 93–98.

2. Оценка надёжности иммобилизации водорастворимых бериллийсодержащих отходов в модифицированных цементобетонных смесях / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, С.П. Заикин [и др.]. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2020. – № 1 (102). – С. 76–81.

3. Оценка надёжности иммобилизации тритийсодержащих отходов в слабо-эмитирующих высокостойких минеральных матрицах / Д.А. Коробейников, А.А. Букин, А.А. Семенов [и др.]. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2020. – № 2 (103). – С. 58–68.

4. Коробейников Д.А. Адгезионные испытания цементобетонных смесей для иммобилизации бериллийсодержащих отходов / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, В.В. Горлевский. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2021. – № 4 (110). – С. 36–41.

5. Коробейников Д.А. Исследование предельной удерживающей способности модифицированных цементобетонных матриц по отношению к высокотоксичным бериллиевым соединениям / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, Д.М. Хватов. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2021. – № 5 (111). – С. 42–47.

6. Коробейников Д.А. Физико-химическое обоснование процесса выщелачивания бериллия из цементобетонных матриц / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2022. – № 2 (113). – С. 43–55.

7. Иммобилизация материалов, содержащих тритий и бериллий, в цементобетонных матрицах / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, А.Н. Букин [и др.]. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2023. – № 1 (117). – С. 55–62.

8. Коробейников Д.А. Рентгенофазовое исследование цементобетонных матриц с иммобилизованным тетрафторобериллатом аммония / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, Е.Г. Ожогина, Ю.Н. Шувалова. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2023. – № 2 (118). – С. 70–76.

9. Коробейников Д.А. Сопоставление процессов выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, А.Н. Букин [и др.]. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2023. – № 2 (118). – С. 86–96.

Работы, не входящие в список рецензируемых журналов ВАК

Оценка надёжности иммобилизации бериллийсодержащих отходов в модифицированных цементобетонных смесях / Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, С.П. Заикин [и др.]. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2017. – № 2 (89). – С. 40–47.

Финансовая поддержка работы. Работа по иммобилизации бериллийсодержащих отходов выполнена в соответствии с «Планом мероприятий по изменению существующих и разработке новых технологий в целях повышения уровня безопасности» АО «ТВЭЛ» от 05.12.2017 г в рамках проекта «Разработка и организация универсальной системы перевода твердых и жидких высокотоксичных бериллиевых отходов в химически инертное состояние»,

включенного в утвержденный правлением Корпорации (приложение № 5 к протоколу № 32 от 17.12.2018 г.) перечень проектов, которые финансируются за счет средств специальных резервных фондов Госкорпорации «Росатом» 2019 года.

Работа по иммобилизации тритийсодержащих отходов выполнена в соответствии с «Планом мероприятий по изменению существующих и разработке новых технологий в целях повышения уровня безопасности» АО «ТВЭЛ» от 05.12.2017 г. в рамках проекта «Разработка и организация универсальной системы перевода твердых, жидких и газообразных радиоактивных тритийсодержащих отходов в слабоэмитирующие и высокостойкие минеральные матрицы», включенного в утвержденный правлением Корпорации (приложение № 5 к протоколу № 32 от 17.12.2018 г.) перечень проектов, которые финансируются за счет средств специальных резервных фондов Госкорпорации «Росатом» 2019 года.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Методы иммобилизации бериллийсодержащих отходов

Бериллийсодержащие отходы, образующиеся на предприятиях, работающих с бериллием и его соединениями, весьма разнообразны по химическому составу, физическому состоянию и геометрическим размерам. Все бериллийсодержащие отходы необходимо перерабатывать с целью извлечения бериллия, а те, что невозможно переработать, следует обезвреживать и захоранивать. Наиболее целесообразно заключать бериллийсодержащие отходы в минеральную матрицу стойкую к химическим и механическим воздействиям. Основными способами иммобилизации бериллийсодержащих отходов являются остекловывание и цементирование.

Остекловывание бериллийсодержащих отходов

С положительными результатами в опытно промышленном масштабе на стекольном заводе (город Тула) была испытана технология переработки отвального кремниевосульфатного кека с получением строительного материала – марблита [1]. Принципиальная технологическая схема производства облицовочных плит из кеков после вскрытия бериллийсодержащих материалов представлена на рисунке 1-1.

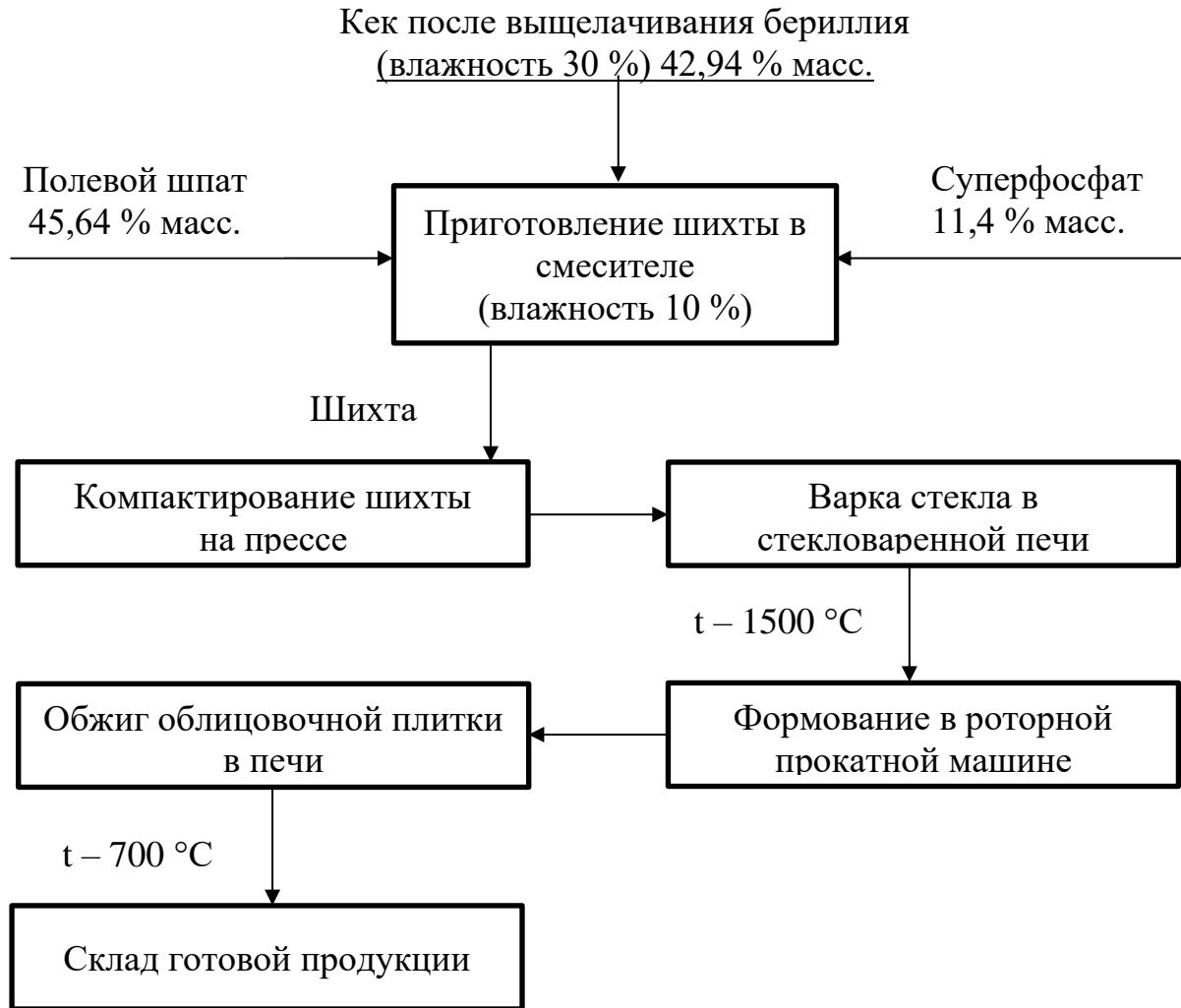


Рисунок 1-1 – Принципиальная технологическая схема производства облицовочных плит из кеков после вскрытия бериллийсодержащих материалов

Плавка шихтовых материалов происходит в стекловаренной печи, в которой нагревательным элементом служит сама стекломасса. Ток подводится с помощью молибденовых нагревателей, погружённых в расплав. Температура варки 1400-1500 °C. Перед плавлением шихту необходимо откорректировать, добавив песок, суперфосфат, красители (для получения плитки различной цветовой гаммы). Стеклomасса вырабатывается на плиты, которые затем отжигаются, нарезаются и отправляются потребителю. При этом бериллийсодержащие отходы переходят в биологически неактивную форму. Внешний вид образцов марблита полученные из отходов бериллиевого производства, приведён на рисунке 1-2 [1].

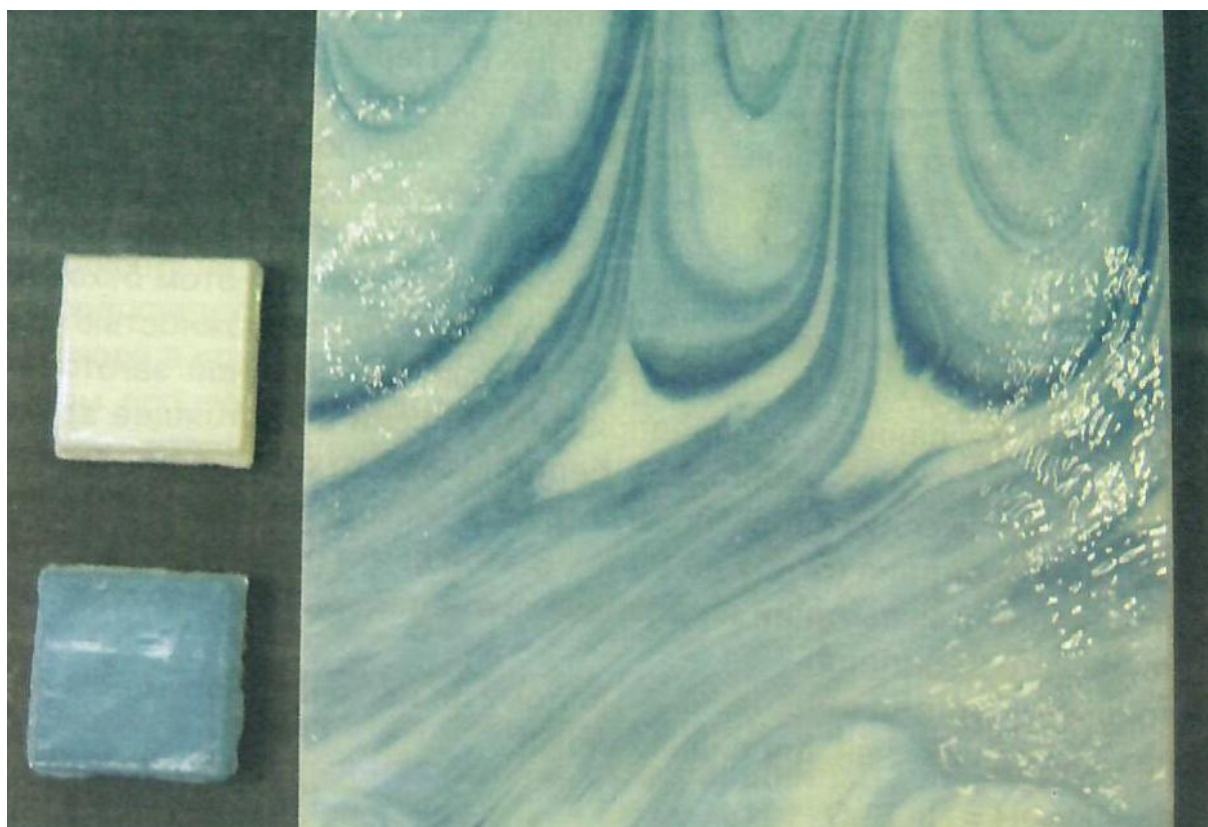
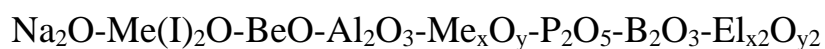


Рисунок 1-2 – Образцы марблита, полученные из бериллийсодержащих отходов

Известен способ [30] остекловывания бериллия попутно с другими радиоактивными веществами. В качестве иммобилизирующего реагента авторы предлагают применять натрийалюмофосфатное стекло:



Данное стекло может включать в себя до 5 % BeO.

Процесс получения данного состава состоит из дегидратации, удаления азота, кальцинации остатка и последующего плавления с получением фосфатного стекла. Из подаваемого в реакционную ёмкость исходного солевого раствора с содержанием элементов в необходимых стехиометрических количествах, указанных в таблице 1-1, при температуре 100-120 °С происходит дегидратация, денитрация и появление на поверхности расплава солей. При 200 °С происходит разложение нитратов алюминия. При 600 °С идут процессы дегидратации и

кальцинации CaN_2O_6 , Fe, Cr и других элементов, включая бериллий, а также плавление Na_3PO_4 . При температурах более $600\text{ }^\circ\text{C}$ разрушается H_3PO_4 и происходит вплавление оксидов металлов в жидкий фосфат натрия. При температуре более $800\text{ }^\circ\text{C}$ происходит стеклообразование.

Результаты исследования свойств бериллийсодержащих стёкол приведены в таблице 1-1.

Таблица 1-1 – Состав и свойства бериллийсодержащих стёкол

Содержание компонентов, % масс.						Скорость выщелачивания Be, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$
Na_2O	BeO	Al_2O_3	P_2O_5	B_2O_3	SO_3	
26,2	2,9	16,0	53,0	-	0,4	$4,7 \cdot 10^{-7}$
26,2	2,9	16,0	49,1	3,9	0,4	$4,9 \cdot 10^{-7}$
25,7	4,8	15,7	48,4	3,8	0,1	$5,9 \cdot 10^{-7}$

Оксидный состав изученных стёкол соответствует следующим диапазонам содержания компонентов:

Na_2O – от 25,7 до 26,2 % масс.;

BeO – от 2,9 до 4,8 % масс.;

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – от 17,2 до 17,5 % масс.;

$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$ – от 52,2 до 53,0 % масс.;

SO_3 – от 0,1 до 0,4 % масс.

В результате синтеза получается стеклообразный продукт, содержащий иммобилизованный бериллий.

Присутствие бора обеспечивает приемлемые вязкостные характеристики расплава при содержании до 5 % масс. BeO .

Исследования разных частей стекольных образцов не выявили разброса химического состава.

Цементирование бериллийсодержащих отходов

Наиболее распространённым способом иммобилизации отходов производства, загрязнённых бериллием, не подлежащих переработке или очистке до безопасных уровней, является цементирование и захоронение в специальных могильниках, места расположения которых согласованы с органами санитарного надзора [17, 18].

В работе [11] указан способ иммобилизации бериллийсодержащих отходов методом цементирования. Процесс проводят в специальном помещении в вытяжном шкафу или боксе следующим образом: готовят цементный раствор, смазывают внутреннюю поверхность заливочной формы жидким автолом, закладывают в него такелажные крюки, заливают дно формы цементный раствор, делают отбортовку по боковым стенкам, устанавливают форму на тележку и ввозят в бокс, переднюю стенку которого закрывают. Затем смоченные водой отходы производства разравнивают по всей поверхности слоем 10-15 см, заливают цементным раствором слоем 8-10 см. Последующие закладки проводят аналогично до полного заполнения формы. По окончании цементирования снимают переднюю стенку и вывозят форму с цементным блоком в специально отведённое место, где выдерживают 2-3 суток. Затем зачаливают цементный блок, извлекают из формы, устанавливают на тележку и вывозят из цеха для отправки к месту захоронения.

В работе [1] приводятся примеры цементирования бериллийсодержащих отходов в виде осадков из флотаторов.

Технология цементирования осадка заключается в смешении сгущённого до 95 % влажности шлама и вяжущего материала. Шлам, полученный при отстаивании промышленных стоков, имел плотность 1,36 г/см³ и содержал % масс.: 0,01 Be, 74,5 Fe, 23,0 Cr, 0,03 Ni, 0,05 Zn. В качестве вяжущего материала для приготовления цементных растворов использовали портландцемент марки 400.

Шламовую суспензию смешивали в смесительной камере с помощью шнека. Раствороцементное соотношение по массе составляло $R/C = 0,7$. Полученный раствор закачивали в разборные формы для застывания. Затвердевание полученной массы на воздухе происходило за 48 часов. После этого зацементированный шлам извлекали из разборной формы и вывозили на захоронение.

В том же источнике приводится пример иммобилизации бериллийсодержащих отходов в виде осадка электрошлама с фильтра-сгустителя. Иммобилизацию проводили с использованием портландцемента марки 400 и бентонитовой глины. Пластичные смеси компонентов подвергали вибрационному уплотнению и оставляли на 7 суток для образования цементного камня. Как было установлено, полученные цементные матрицы обладают низкими скоростями выщелачивания бериллия (на уровне $0,5-4,0 \cdot 10^{-6}$ г/см² в сутки).

Автором были выполнены работы по иммобилизации оксида бериллия и тетрафторобериллата аммония в модифицированных бетонных компаундах. В качестве модификаторов использовали добавки из класса поликарбоксилатов: суперпластификатор 20 Gold SCC, добавку, увеличивающую воздухоовлечение Aer 200S, добавку стабилизирующую St 4R. Исследования бетонных образцов показали высокие эксплуатационные и иммобилизирующие свойства.

Иммобилизация с помощью геополимеров

Геополимеры представляют собой керамические неорганические соединения, состоящие из алюмосиликатов и оксидов щелочных металлов, в общем виде имеющих состав $mSiO_2 \cdot nAl_2O_3 \cdot pM_2O$. Термин геополимер был впервые предложен Д.Д. Давидовицем для материалов, полученных из летучей золы и способных к полимеризации, которая происходит при взаимодействии смешанных оксидов кремния и алюминия с щелочными реагентами с образованием полимерных связей Si-O-Al [31, 32].

Алюмосиликатный каолинит реагирует с гидроксидами щелочных металлов при 100-150°C, поликонденсируясь в гидратированный содалит

(тектоалюмосиликат) или гидросодалит (рисунок 1-3). Геополимеры имеют промежуточную аморфно-полукристаллическую структуру с трехмерным силикатно-алюминатным каркасом.

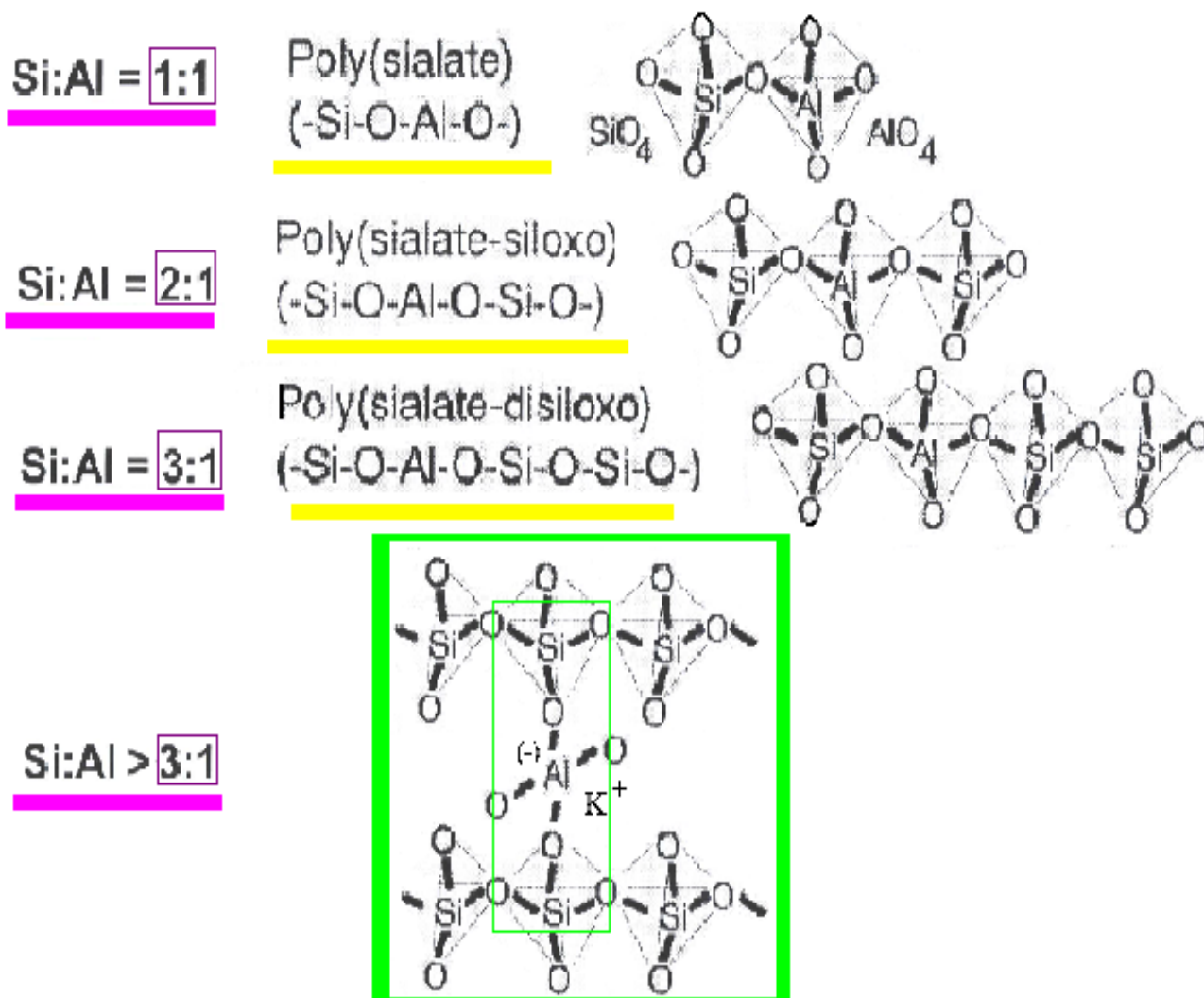


Рисунок 1-3 – Структура и состав различных геополимеров

В зависимости от соотношения Si/Al из одних и тех же исходных материалов можно получать продукты с различными характеристиками для разных промышленных применений.

Преимущества геополимеров:

- низкая стоимость производства исходных алюмосиликатных материалов;
- простые условия отверждения;

- способность иммобилизации широкого спектра радиоактивных и токсичных отходов;
- высокая емкость по включаемым отходам (20% и более);
- небольшое тепловое расширение;
- огнестойкость;
- гомогенность;
- высокая прочность на сжатие, незначительная усадка;
- кислотная и коррозионная стойкость;
- хорошая устойчивость к циклам замораживания-оттаивания;
- долговечность.

Многие геополимеры состоят из трёх компонентов: активатора, связующего и усилителя. Активатор в составе геополимеров представляет собой смесь растворов гидроксидов натрия или калия с быстро растворимой формой кремнезема, например с летучей золой. Связующее представляет собой смесь метаксаолина, летучей золы или других добавок. Усилителями являются поглощающие материалы, снижающие подвижность опасных металлов и радионуклидов, заключенных в геополимер.

С помощью геополимеров могут быть успешно иммобилизованы шламы АЭС и даже такие сложные типы радиоактивных отходов как ионообменные смолы, мазуты, бораты и фосфаты. В их матрице хорошо удерживаются изотопы цезия, стронция, трансурановых элементов.

Применение геополимеров может оказаться эффективным и для иммобилизации бериллия, однако в целом такая технология сложнее и дороже цементирования с использованием портландцементов и других широко применяемых в строительстве вяжущих, не требующих для своего затворения щелочных активаторов.

1.2 Методы иммобилизации тритийсодержащих отходов

Решение выбросов жидких тритийсодержащих отходов в нашей стране решается за счёт допустимых норм [20]. Тритированную воду допускается сбрасывать при активности менее $7,7 \cdot 10^3$ Бк/кг, а при содержании более $7,7 \cdot 10^4$ Бк/кг перед захоронением следует отверждать [20]. Критерии по обращению с радиоактивными отходами изложены в федеральных нормах и правилах [33, 35].

В твёрдом состоянии мало имитирует радиоизотопы в окружающее пространство. Идеальный вариант для иммобилизации отходов является остекловывание. Данный метод может также быть использован при иммобилизации тритийсодержащих отходов. В работе [24] описывается метод включения тритированной воды в состав боросиликатного стекла, которое готовили при повышенной температуре и высоком давлении. Авторы данной работы приводят данные, что таким образом им удалось иммобилизовать порядка 30 % от массы матрицы. Однако, процесс иммобилизации тритированной воды по такому методу проходит в очень напряжённых условиях, и следовательно это не даёт оснований полагать что данный метод можно рассматривать как перспективный.

Более реализуемым методом решения вопроса тритированной воды является включение её в одну из модификации гидроксида алюминия – гиббсита, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ [36-38]. В тритийсодержащую воду предполагается вводить сухие гидроксид натрия и оксид алюминия. Оксид алюминия при достижении определённой температуры растворяется в щелочи, при этом образуется алюминатный раствор. При разбавлении раствора тритийсодержащей водой, в нём зарождаются кристаллы Al(OH)_3 содержащих тритий. Кристаллы выпадают в осадок, который после отделения и сушки передаётся на захоронение.

Данный метод также сложен в реализации, так как процесс многостадийный, к тому же при его осуществлении будет образовываться большое количество карбоната натрия, который тоже нужно будет перерабатывать и утилизировать.

Алюмогели, силикагели и цеолиты могут связывать пары тритийсодержащей воды. Однако, при контакте осушителей с воздухом будет происходить его загрязнение тритием из-за десорбции. Для уменьшения десорбции осушители могут быть покрыты различными веществами – смолами, воском [39].

Рассматривалась возможность включения трития в твёрдые органические соединения. В работе [40] предлагается вовлекать тритий в синтез для получения тритийсодержащего ацетилен с карбидом кальция. Большим недостатком данного процесса является пожаробезопасность. Поэтому при реализации данного метода образующиеся вещества нужно будет дополнительно защищать, к примеру включать в минеральные матрицы, это приводит к снижению ёмкости иммобилизованного трития и как следствие все эти меры негативно скажутся на технико-экономических показателях.

Получение металлгидридов на основе титана, является надёжным, но дорогим способом иммобилизации трития. Поскольку титан химически очень инертен, хранение трития на нём является безопасным, однако оно оправдано только в случае высококонцентрированных по тритию смесей изотопов водорода, при этом требует его перевода из окисленной формы в молекулярную.

Известны способы иммобилизации жидких тритийсодержащих радиоактивных отходов с использованием различных кристаллогидратов солей металлов [25].

Кристаллогидрат железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ имеет общую молярную массу 278,01756 (г/моль) при молярной массе FeSO_4 – 151,9106 (г/моль), кристаллогидрат медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеет общую молярную массу 249,686 (г/моль) при молярной массе CuSO_4 – 159,6096 (г/моль), а кристаллогидрат цинкового купороса $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ имеет общую молярную массу 287,56056 (г/моль) при молярной массе ZnSO_4 – 161,4536 (г/моль). Таким образом, доля воды в молекулах кристаллогидратов железного, медного и цинкового купоросов составит 45 %, 36 % и 44 %.

Кристаллогидрат фосфата натрия $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ имеет общую молярную массу 380,12376 (г/моль) при молярной массе Na_3PO_4 – 163,9404 (г/моль), доля

воды в его молекулах составляет 57 %. Таким образом, возникает возможность заполнения получаемого в конце процесса компаунда тритиевой водой более чем на 50 %. Учитывая высокую слеживаемость кристаллогидрата фосфата натрия $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, образование при длительном хранении соляного камня, использование данного кристаллогидрата в процессе иммобилизации жидких содержащих тритий радиоактивных отходов представляется весьма целесообразным. При слеживании объём кристаллогидрата фосфата натрия, содержащего до 57 % тритиевой воды будет существенно сокращаться (до 50-60 % от первоначального).

Известен способ кондиционирования тритийсодержащей воды, заключающийся в связывании её предварительно приготовленной смесью порошков прокаленного оксида магния (MgO) и монофосфата калия (KH_2PO_4) [26]. После перемешивания компонентов и получения однородной суспензии её выдерживали до полного отверждения.

Из всех методов иммобилизации тритированной воды цементирование является самым дешёвым и проработанным методом [27, 28]. Тритированный жидкий бетон в дальнейшем может быть использован для отверждения других РАО или создания инженерных барьеров на пути их распространения. Например, в хранилище радиоактивных отходов в Германии, расположенном в соляной шахте Ассе-2, в результате подтопления грунтовыми водами произошла коррозия контейнеров, в результате чего ежедневно образуется около 800 литров тритированной воды. Откачиваемая жидкость идет на производство цемента Сореля (магнезиальное связующее, на основе оксида магния, затворяемого раствором солей магния, как правило, хлорида магния и/или сульфата магния), который затем используется для засыпки камер хранения РАО.

Для того чтобы снизить выход трития из бетонных блоков можно применять различного рода покрытия, например эпоксидные смолы и т.п. либо заливать бетонную массу в металлические ёмкости. Для более эффективного удержания тритийсодержащей воды цементной матрицей, требуется наличие количества составляющих компонентов не менее стехиометрического. В данном случае можно

предположить, что произойдёт полное связывание тритийсодержащей воды в химические соединения.

Для связывания тритированной воды улучшение составов может быть проведена за счёт изменения химического состава цемента или соотношения между массой воды и сухой цементной смесью – В/Ц (водоцементное соотношение). Чем больше соотношение В/Ц, тем больше количество отверждаемых отходов и, следовательно, ниже стоимость хранения. С другой стороны, В/Ц-соотношение определяет микроструктуру транспортного пути, по которому происходит выщелачивание радионуклидов в окружающую среду. При увеличении В/Ц-соотношения возрастает количество и объём пор, что способствует росту коэффициента диффузии. Например, в [41] показано, что при изменении В/Ц-соотношения от 0,4 до 0,6, независимо от химического состава образцов, значения наблюдаемого коэффициента диффузии $D_{\text{вн}}$ увеличиваются на порядок (от $1,1 \cdot 10^{-11}$ до $1,7 \cdot 10^{-10}$ м²/с). Для описания наблюдаемого явления бетон рассматривают как псевдогомогенную среду, а коэффициент диффузии определяют по следующей формуле

$$D_{\text{вн}} = \eta \varepsilon D_0, \quad (1-1)$$

где η – функция извилистости каналов;

ε - функция пористости;

D_0 – коэффициент диффузии трития в воде, м²/с.

В [42] при исследовании различных образцов тритированного бетона получена экспериментальная зависимость вида

$$\log(D_{\text{вн}}) = 0,947 \log(\varepsilon) - 10,45 \quad (1-2)$$

В [43] для расчёта наблюдаемого коэффициента диффузии предложено использовать уравнение вида

$$D_{\text{вн}} = 5,62 \cdot 10^{-11} \varepsilon^{1,067} \quad (1-3)$$

В работе [19] для иммобилизации тритийсодержащей воды предлагают применять высокоглиноземистые цементы. Содержание воды в таких цементах может достигать до 50 масс. %.

При этом исследование распределения трития по глубине образцов цемента и кинетические данные по скорости выщелачивания трития [44] показывают, что миграция трития в цементе протекает по двум механизмам: быстрый процесс изотопного обмена со свободной водой и медленный процесс обмена с химически связанной водой. Содержание влаги в порах оказывает существенное влияние на протекание данного процесса. Чем меньше содержание воды в порах, тем меньше должна быть суммарная скорость диффузии.

В рамках настоящей работы был поставлен вопрос оценки целесообразности применения для удержания тритированной воды вододефицитных матриц бетона (В/Ц = 0,4 - 0,2), которые, как предполагалось, должны на качественно другом уровне удерживать воду, так как она в них находится преимущественно в химически связанном виде. В настоящее время такие составы могут быть получены, если использовать при их замешивании добавки суперплатификаторов из класса поликарбоксилатов для обеспечения необходимой текучести.

1.3 Теоретические основы иммобилизации бериллийсодержащих и тритийсодержащих отходов в цементобетонах

В настоящее время имеется широкий спектр цементных материалов пригодных для иммобилизации отходов, однако, требовалась оптимизация иммобилизирующих составов.

Одна из важных задач по иммобилизации отходов это долговечность цементобетонной матрицы.

Под долговечностью цементного камня принято понимать время, в течение которого он способен сохранять свои свойства на уровне, обеспечивающем нормальную эксплуатацию изделия или конструкции. Важнейшие из этих свойств – непроницаемость, коррозионная стойкость, морозостойкость, – зависят от параметров пористости цементной матрицы и от химико-минералогического состава цемента. Был проведён сравнительный анализ свойств различных видов цементов с упором на структуру порового пространства цементного камня.

Получение портландцемента ведётся путём измельчения клинкера с гипсом. Клинкер образуется в процессе термической обработки шихты, в состав которой входят известняк и глина. Гипс добавляют для регулирования скорости схватывания и некоторых других свойств. Без гипса клинкерный порошок быстро схватывается, образуя цементный камень с пониженными техническими свойствами.

Материалы, основой которых является цемент, имеют высокие эксплуатационные характеристики, а модифицирующие добавки позволяют добиваться специфических свойств. Например, таких как удобоукладываемость и т.п., улучшая тем самым эксплуатационные и технологические свойства.

Но даже без добавок свойства портландцемента могут существенно меняться в зависимости от минеральных компонентов входящих в его состав.

Минералогия клинкера состоит в основном из разных количественных вариаций оксидов кальция, кремния, алюминия и железа.

Основные клинкерные минералы и их содержание представлены в таблице 1-2.

Алит C_3S отвечает за прочность бетона и скорость твердения.

Таблица 1-2 – Клинкерные минералы

Наименование	Обозначение	Формула	Содержание минерала, %
Алит	C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$	42 - 65
Белит	C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$	15 - 50
3-х кальциевый алюминат	C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	2 - 15
4-х кальциевый алюмоферрит	C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	10 - 25

Белит C_2S отличается замедленным набором прочности, но обеспечивает высокую прочность в поздние сроки твердения (спустя 1 - 2 года). Как и алит, представляет собой твердый раствор C_2S с примесями различных оксидов. Содержится в количестве от 15 до 30 %. Существует 4 модификации белита: α -, α' -, β - и γ - C_2S . Ценными вяжущими свойствами обладает β - C_2S . При обычных температурах β -модификация неустойчива и может легко переходить в стабильную форму – γ - C_2S , которая не способна реагировать с водой и с точки зрения вяжущих свойств не представляет никакой ценности. Сохранению в клинкере β -модификации C_2S способствуют добавки-стабилизаторы MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Na_2O , K_2O .

Трёхкальциевый алюминат C_3A обладает наиболее высокой скоростью гидратации, ускоряет сроки схватывания (требует введения гипса для замедления схватывания), способствует быстрому набору ранней прочности, которая в дальнейшем почти не возрастает, наряду с алитом отличается высокой экзотермией гидратации.

Алюмоферритная фаза представляет собой твердый раствор алюмоферритов кальция различного состава (C_6A_2F , C_6AF_2 , C_4AF , C_2F). В обычных клинкерах

состав этой фазы наиболее близок к четырёхкальциевому алюмоферриту C_4AF , который условно считают самостоятельным минералом. Обладает невысокой прочностью.

При гидратации клинкера происходит образование гидросиликатов кальция (фаза C-S-H) и небольшое количество $Ca(OH)_2$ – легко растворимого соединения, которое делает бетон уязвимым к различным видам коррозии.

Многокомпонентность минералогического состава клинкера затрудняет определение необходимого количества воды требуемой для гидратации цемента.

Хотя процессы, происходящие при затвердевании цемента, изучены довольно хорошо, очень сложно учесть вклад каждого минерала в процесс гидратации. В связи с этим широко применяются модели гидратации. Схема гидратации цемента изображена на рисунке 1-4 [45].

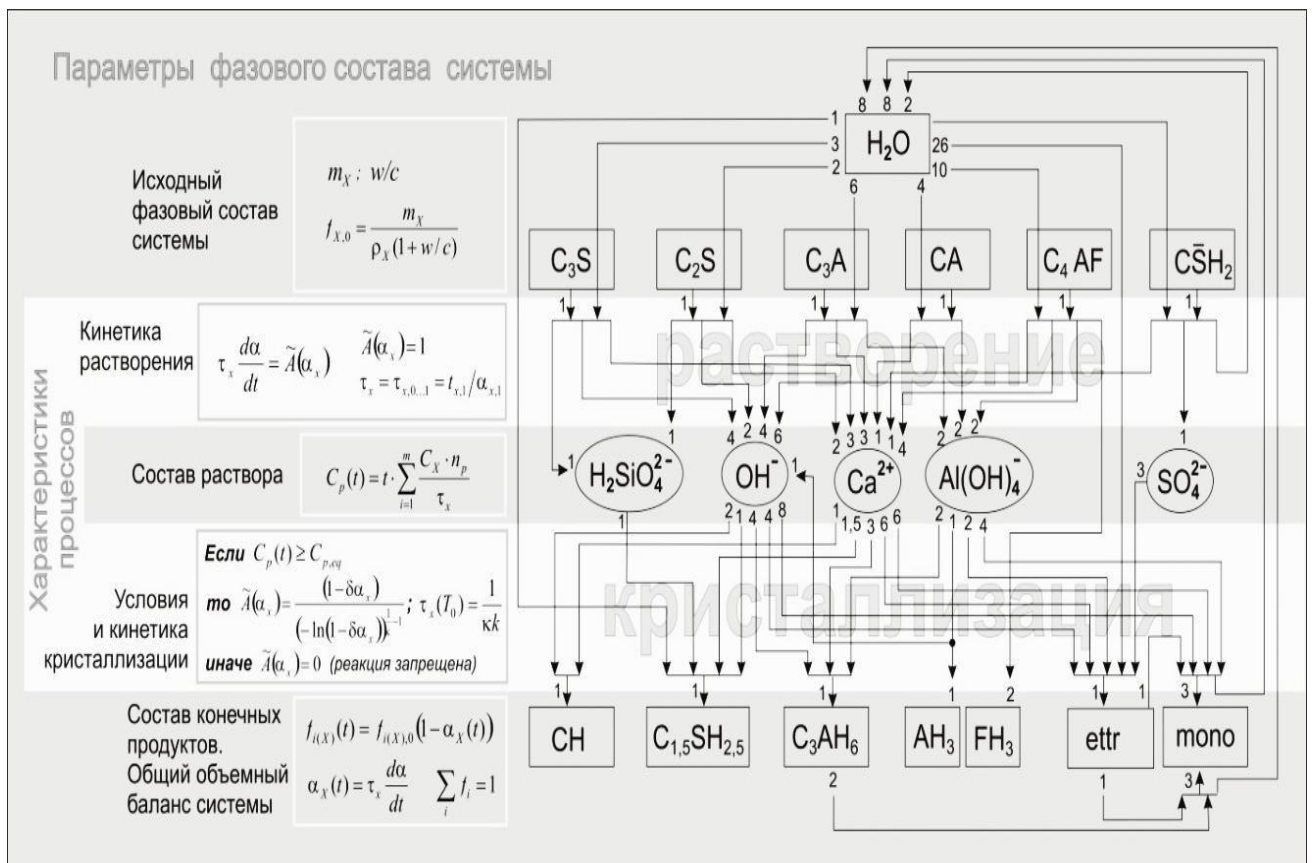


Рисунок 1-4 – Гидратация цемента

Модель гидратации основывается на основании химических реакций основных компонентов цементного клинкера [46-49]. Влияние на процесс также оказывают температура и влажность.

Следует отметить, что некоторое количество воды в структуре цементной матрицы адсорбируется поверхностью твердой фазы и не вступает в реакцию с цементом. Так, в межслоевом пространстве слоистых кристаллов фазы С-S-H может находиться до 20 % H_2O от изначального содержания. Так, при В/Ц = 0,4 складываются условия, при которых вся H_2O может быть соединена химически или физически посредством адсорбции. При гидратации происходит формирование пористой капиллярной структуры, так как в таком объёме воды частицы цемента находятся на значительном расстоянии друг от друга и уже в первые 2 - 4 часа после затворения образуют при схватывании довольно рыхлый пористый начальный каркас структуры. Если не принимать меры по уходу за бетоном в первые несколько суток твердения и не создать необходимые условия твердения (хранение в воде, либо при относительной влажности $(95 \pm 5) \%$ в течение первых 28 суток), значительная часть воды испарится раньше, чем свяжется в кристаллогидраты.

Для достижения необходимых характеристик бетона по плотности и водонепроницаемости предлагается В/Ц $\leq 0,3$.

Однако, уменьшение В/Ц ведёт к снижению удобоукладываемости бетонной смеси. Для увеличения удобоукладываемости используют пластифицирующие добавки.

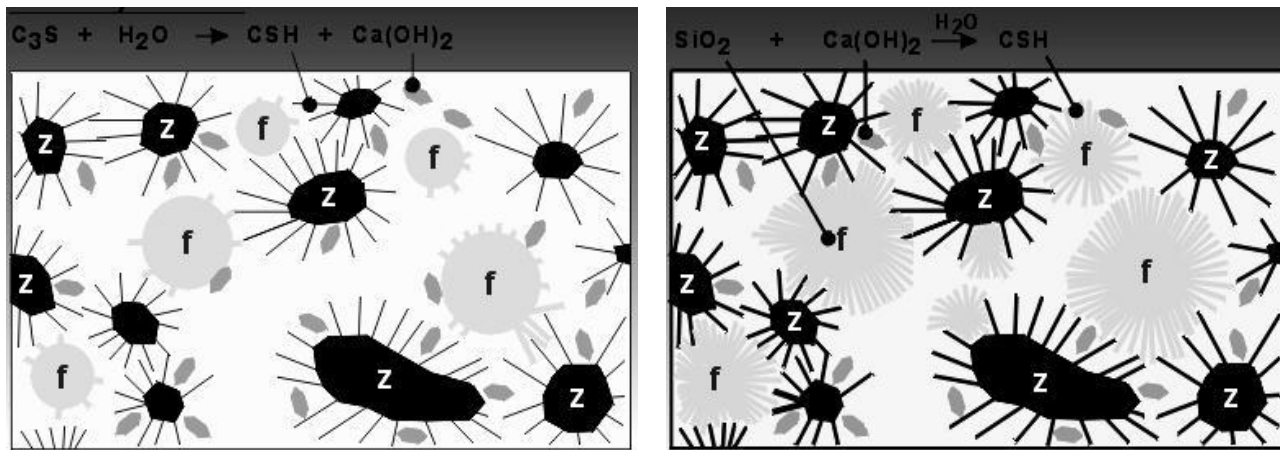
Минеральные добавки – это мелкодисперсные вещества природного или искусственного происхождения, как правило, нерастворимые в воде.

Роль минеральных высокодисперсных добавок значительно возросла за последние десятилетия. Наряду с традиционными золами уноса, металлургическими шлаками, тонкомолотыми кварцевыми песками сегодня активно применяют реакционноспособные микрокремнезём, цеолиты, метакаолин и другие материалы, позволяющие не просто сэкономить дорогостоящий клинкер в тех случаях, где в высокой активности цемента нет необходимости, но и

значительно повысить эксплуатационные характеристики бетона, а в сочетании с эффективными пластификаторами – также улучшить реологические свойства бетонных смесей. Именно этим добавкам технология бетона обязана появлением бетонов нового поколения, обладающих высокой подвижностью (самоуплотняющиеся бетонные смеси), а также комплексом высоких прочностных и эксплуатационных свойств (высококачественные бетоны).

Добавки имеют близкий вещественный состав, но отличаются эффективностью. Чем ближе соотношение оксидов в добавке к клинкеру, тем более ярко проявляются гидравлические свойства.

Эффективность пуццолановых добавок определяется содержанием аморфного SiO_2 , который химически активен к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рисунки 1-5, 1-6). Реакцию общего вида можно представить следующим образом:



а) клинкерные компоненты

б) пуццолановые компоненты

z – клинкер; f – пуццолан

Рисунок 1-5 – Схематическое изображение процесса гидратации портландцемента

[50]

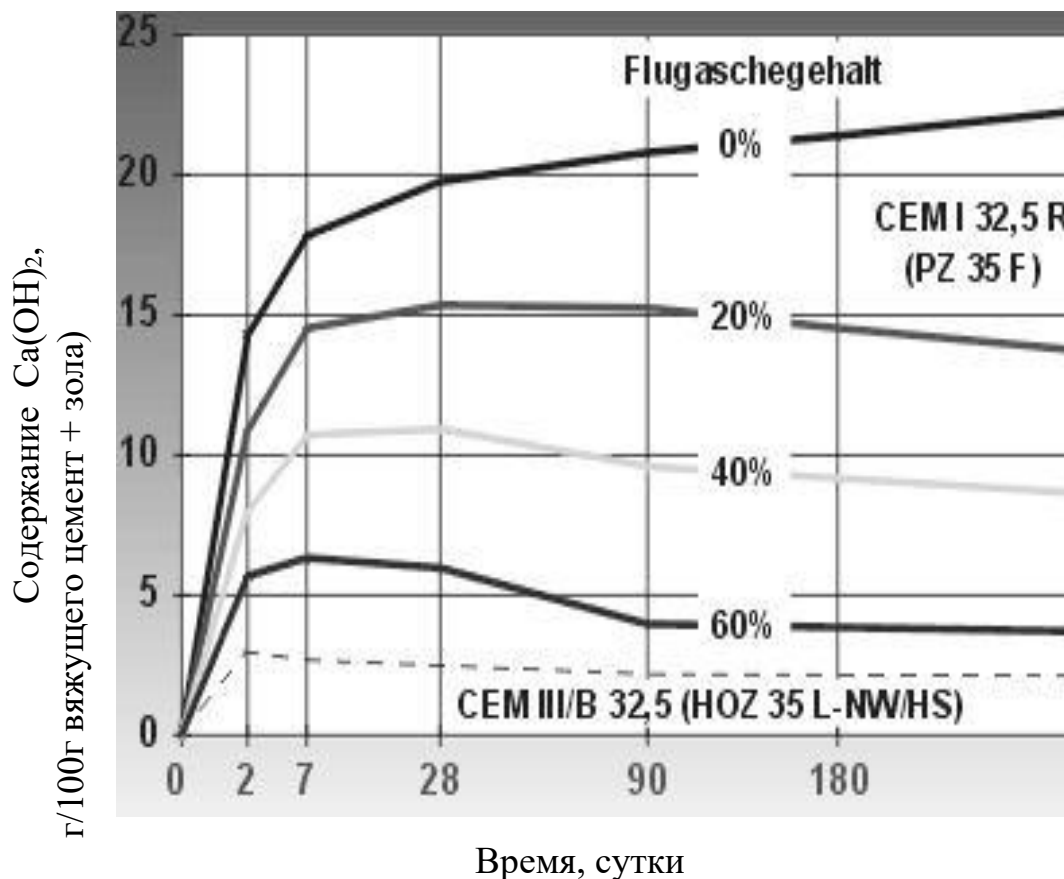


Рисунок 1-6 – Ca(OH)_2 в цементе в зависимости от времени [50]

Ca(OH)_2 в свободном виде должен быть связан в гидросиликаты кальция которые труднорастворимы, по аналогии с теми, что образуются при гидратации силикатных соединений клинкера, для повышения плотности и долговечности бетона.

Спектр минеральных добавок используемых в качестве компонентов вяжущих веществ достаточно широк.

Ниже будут охарактеризованы те добавки, что снижают содержание гидроксида кальция в порах в свободном виде и повышают коррозионную стойкость бетона.

Гранулированный доменный шлак, образующийся при быстром охлаждении расплава шлака в технологическом процессе переработки железной руды, является одной из таких добавок. Такой доменный шлак содержит не менее 60 %

стеклообразного шлака, который при правильной активации получает гидравлические свойства.

Гранулированный доменный шлак применяют в качестве вяжущего, по массе он должен состоять как минимум на 60 % из оксидов Ca, Mg и Si, остальное может содержать оксид алюминия и другие элементы. Массовые соотношения оксидов кальция и магния по отношению к оксиду кремния должны быть более единицы.

Природные пуццоланы – это вещества вулканического или осадочного происхождения, которые по своему химическому составу являются силикатами или алюмосиликатами или их комбинациями. Массовая доля реакционного оксида кремния в природных пуццоланах должна составлять как минимум 25 %. Массовая доля CaO реакционноспособного – минимальна. Эти материалы при затворении водой не образуют твёрдых соединений, но в мелкодисперсном состоянии взаимодействуют с растворённым в воде Ca(OH)₂ и происходит образование твердеющих алюмосиликатов кальция. Данные соединения аналогичны тем, что образуются в процессе затвердевания цемента.

Золы уноса представляют собой отходы, получаемые в процессе газоочистки от сжигания угля. Золоуносы могут быть силикатными или известковыми и в зависимости от этого у них проявляются различные свойства (гидравлические или пуццолановые). Силикатные золоуносы представляют собой высокодисперсный порошок, как правило, сферической формы (рисунок 1-7). Реакционноспособный CaO в составе золоуноса должен составлять не менее 10 % по массе. В свободном виде CaO не должен превышать более 1 % по массе. Известковая зола уноса представляет собой тонкий порошок, который может проявлять разные свойства – пуццолановые или гидравлические. В его основе CaO реакционноспособный и массовая доля его содержания должна быть не менее 10 %, а массовая доля SiO₂ должна быть не менее 25 %. Остальная часть включает в себя оксиды Al, Fe и других компонентов.

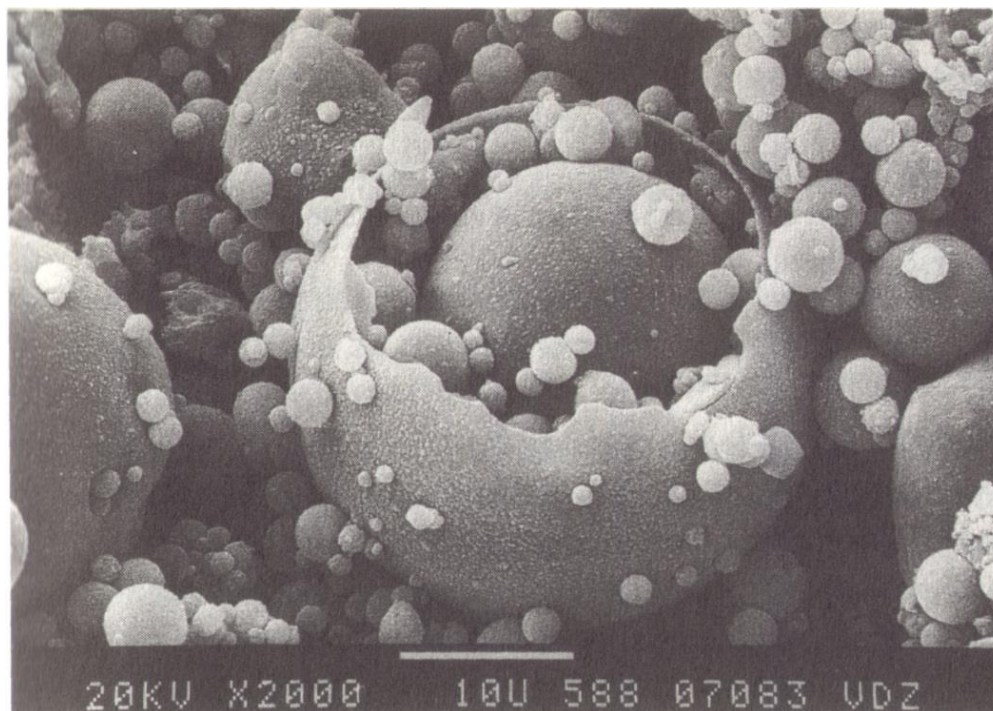


Рисунок 1-7 – Зола уноса [50]

Микрокремнезём – получил широкое распространение в качестве минеральной добавки и представляет собой тонкодисперсный сферический порошок, который состоит не менее чем на 85 % из аморфного SiO_2 .

Гранулометрический состав минеральных добавок зависит от метода получения и может варьироваться в широком диапазоне. Самыми мелкодисперсными – это микрокремнезём, частицы которого могут быть в десятки раз меньше частичек цемента. Такая дисперсность микрокремнезёма позволяет ему заполнять объём между частицами цемента и тем самым уплотнять структуру бетона.

К тому же сферическая форма частичек микрокремнезёма (рисунок 1-7) позволяет создавать повышенную плотность упаковки бетона, а также получать бетонные смеси с меньшим внутренним трением, таким образом, увеличивая подвижность бетонной массы и улучшая её удобоукладываемость без увеличения воды.

Существенным плюсом микронаполнителей является их способность удерживать воду. Из-за высокой удельной поверхности микронаполнителей частички обладают способностью адсорбционно удерживать воду в бетонной смеси, тем самым являются стабилизаторами реологических характеристик (рисунок 1-8).

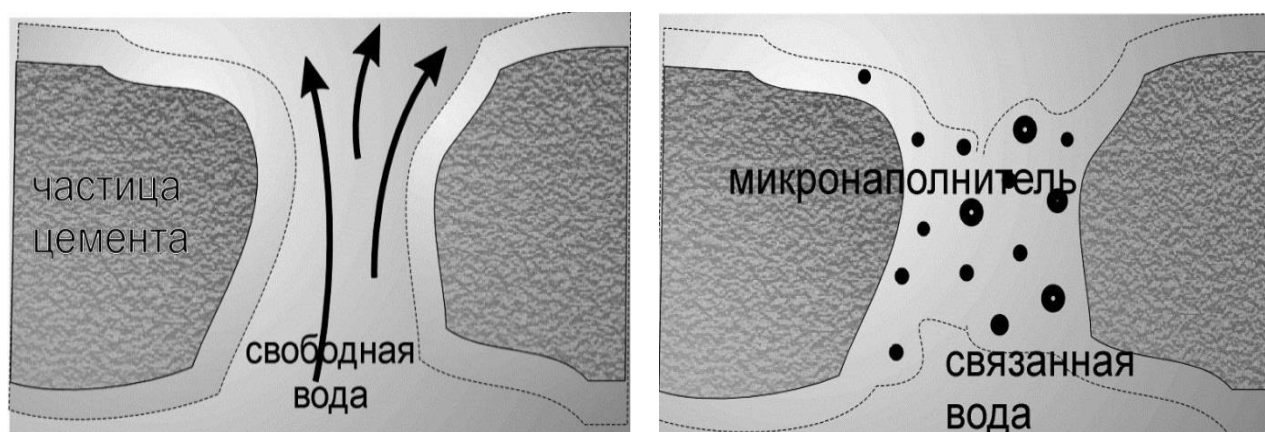


Рисунок 1-8 – Водоудерживающий эффект микронаполнителей [50]

Из-за большой удельной поверхности микронаполнителя часть H_2O , находящаяся в свободном состоянии в цементобетоне удерживается адсорбционными силами. Это свойство имеет определённое значение в цементобетонах которые имеют в своём составе пластификаторы на основе поликарбоксилатов, в частности, затруднённый контроль расслоения бетонной смеси. В данном случае микронаполнители играют роль в бетонной смеси в качестве стабилизаторов вязкости и гомогенности.

Активные минеральные добавки повышают плотность бетона и тем самым понижают водопроницаемость и как следствие повышают стойкость бетонных матриц к агрессивным воздействиям.

Более плотная структура замедляет диффузионные процессы Cl в бетон. Свободный $Ca(OH)_2$ связанный в гидроксид кальция труднорастворим и связи с этим возрастает стойкость к выщелачиванию, к тому же происходит снижение образования этtringита и повышается стойкость бетона к сульфатной коррозии.

Активные минеральные добавки неоднозначно влияют на морозостойкость бетона, так как основным фактором является не водопроницаемость, а морфология пор. Высокий уровень морозостойкости современных цементобетонот отличительной чертой которых является плотная структура взаимосвязан с воздухововлекающими добавками, веществ, снижающих потребность воды и низкого водоцементного соотношения.

В общем, взаимосвязь минеральных добавок с разными свойствами показана рисунке 1-9.

В настоящее время производство цементов смешанного типа приобретает широкое распространение. Применение добавок способствует экономии сырьевых и энергетических ресурсов посредством вовлечения отходов других производств.



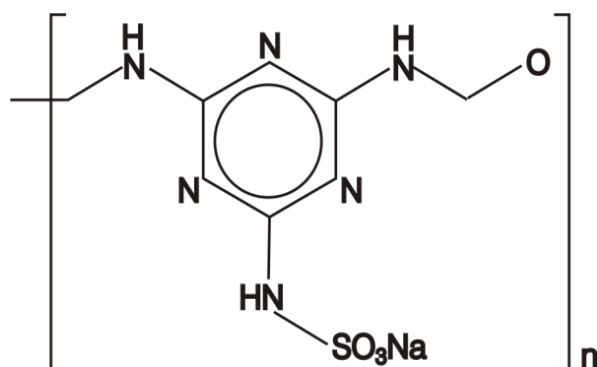
Рисунок 1-9 – Действие пуццолановых добавок [50]

В современной практике для приготовления цементобетонных смесей с широким диапазоном свойств активно применяют пластифицирующие добавки, особое место среди которых занимают так называемые суперпластификаторы.

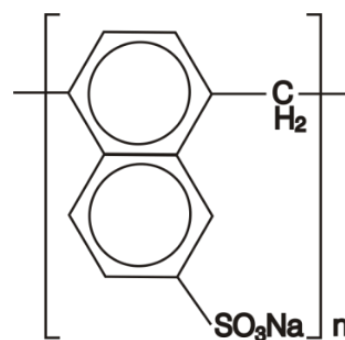
Наиболее распространённые типы суперпластификаторов:

- меламиноформальдегидные полимеры (PMS);
- нафталинформальдегидные полимеры (PNS);
- поликарбоксилаты (PC).

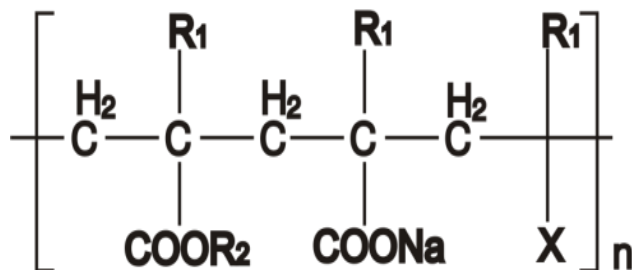
Схематическое изображение молекул суперпластификаторов представлено на рисунке 1-10.



а) Na-PMS



б) Na-PNS



в) PC

Рисунок 1-10 – Молекулы суперпластификаторов

Основная масса отечественных добавок используемых в настоящее время основана на нафталинформальдегидных и меламиноформальдегидных соединениях. К ним относятся Разжижитель С-3, Суперпластификатор «Дофен», Суперпластификатор 10-03, меламиноформальдегидная анионоактивная смола марки МФ-АР, Суперпластификатор НКНС, Разжижитель СМФ, комплексная добавка «Универсал - П-2» и др. Следует отметить, что олигомеры и полимеры, входящие

в состав этих добавок, имеют довольно широкий диапазон молекулярной массы и, кроме того, включают в свой состав свободные соли сульфокислот, сульфаты натрия. Это в определенной степени экранирует пластифицирующий эффект, определяет нестабильность показателей добавок во времени и в зависимости от условий применения.

Представленные добавки являются поверхностно-активными веществами. Принцип действия их однообразен и заключается в адсорбировании по поверхностям цементных частичек и противодействию к агломерации частиц цемента. Известно, что адсорбирование пластифицирующих добавок происходит на алюминатах цемента. В общем, плёнки пластификаторов повышают пластичность бетонных масс и одновременно понижают растворимость клинкерных частичек, что в свою очередь приводит к снижению скорости гидратации.

В [51] выполнены работы по изучению влияния химического состава и структуры пластифицирующих добавок из класса поликарбоксилатов на свойства цементобетонных растворов. В результате исследований было установлено следующее: вязкость и время затвердевания можно регулировать структурой молекул пластификатора, которые собираются на поверхностях частичек цемента.

В [51] показано, что молекулы суперпластификатора имеющие структуру длинных цепей цепляются за поверхность частичек одним торцом, и размещаются перпендикулярно или под углом к этой поверхности и имеют способность к изменению своего положения в области напоминающую обратный конус (рисунок 1-11). В таком положении площадь контакта меньше и поэтому процесс гидратации происходит проще, а поверхностно-активные вещества с малой молекулярной массой собираются на поверхности частичек более плотно и процесс гидратации замедляется.

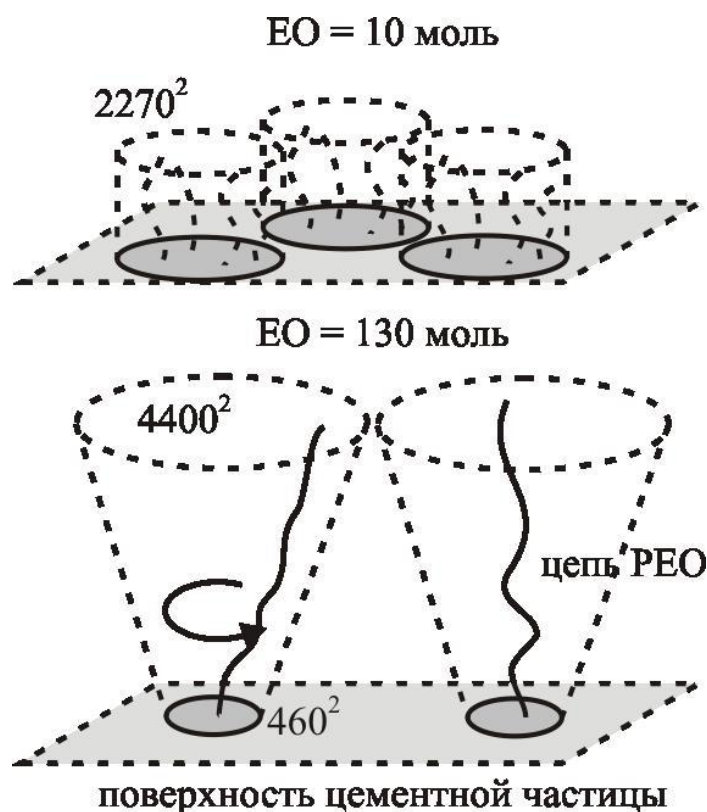


Рисунок 1-11 – Адсорбционная способность пластификаторов [51]

Эффект диспергирования объясняется отсутствием взаимодействия частичек из-за их разориентированности в пространстве при помощи образования утолщённых и одновременно хорошо проницаемых поверхностей суперпластифицирующей добавки.

Из-за таких преимущественных характеристик пластификаторы из класса поликарбоксилатов имеют масштабное использование в производстве СУБ-бетонов, чрезвычайно прочных и т.п.

Таким образом высокие пластифицирующие и снижающие потребление воды с незначительным процессом воздействия на гидратационные процессы поликарбоксилатные суперпластифицирующие добавки можно применять для связывания отходов, содержащих бериллий и тритий.

Бетон подвержен коррозионному воздействию. Существует 3 типа коррозии [52, 53].

Первый тип коррозии – деструкция бетона посредством растворения и эмиссии его компонентов. Способность к растворению гидроксида кальция невысокая, однако, в бетоне при влиянии воды объём гидроксида кальция, который выходит в воду, постоянно возрастает, в бетоне образуются поры и у него понижается прочность.

Второй тип коррозии – деструкция бетона посредством солёной воды, растворённые соли которой могут взаимодействовать с компонентами бетона. В результате происходит образование соединений, которые легко растворимы и вымываются водой, или происходит образование аморфных масс, у которых отсутствуют свойства к связыванию. Вследствие таких процессов в бетоне происходит процесс порообразования и как следствие происходит понижение его прочности. Хлор и серу содержащие соли, ярко выраженные представители обменных реакций. Таким образом, основной причиной разрушения цементного камня при коррозии второго типа также является наличие в нём $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в свободном виде.

Третий тип коррозии связан с процессами, происходящими при воздействии сульфатов, в то время как в порах бетона скапливаются труднорастворимые вещества находящиеся в H_2O или их соединений с компонентами бетона. Накопление таких соединений, а также их кристаллизация в порах создают сильные растягивающие напряжения, которые приводят к деструкции бетона. Яркий пример сульфатной коррозии бетона — это реакция между гипсом, который содержится в воде и 3-х кальциевым алюминатом в результате которой происходит образование труднорастворимого этtringита, в процессе кристаллизации которого происходит поглощение H_2O и увеличение объёма, это ведёт к разрушению цементобетонного камня.

Стойкость цементного камня к сульфатной коррозии может быть обеспечена ограничением содержания в клинкере C_3A . Так, согласно [54], количество C_3A в составе сульфатостойкого цемента не должно превышать 7 %, а суммарное содержание C_3A и C_4AF – не более 22 %. Также повышению стойкости к

сульфатной агрессии способствует ограничение содержания алита в клинкере до 50 %.

Что же касается гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, действенным способом «нейтрализовать» его отрицательное влияние на стойкость цементного камня является использование – белитового цемента в котором выделение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ минимально. Еще более эффективно связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в труднорастворимые соединения при помощи активных минеральных добавок.

Большинство цементов, за исключением некоторых специальных, изготавливаются преимущественно на основе портландцемента с применением перечисленных выше тонкомолотых минеральных добавок. Согласно [55] и [56] существует 5 основных видов цементов: портландцемент, портландцемент с минеральными добавками, шлакопортландцемент, пуццолановый и композиционный.

Применение микрокремнезёма, золы уноса и т.п. ведёт к усложнению технологии изготовления бетона и к его удорожанию. Ниже приведены свойства некоторых готовых цементов, не требующих введения добавок, с точки зрения создания структуры, стойкой к атмосферным и агрессивным химическим воздействиям.

Шлаковые цементы – это вид цементов, в составе которых имеются активные минеральные добавки, в большинстве своём содержат шлаки доменных печей. Шлаки обладают свойством водного твердения, поэтому шлаковые цементы имеют характеристики выше, чем пуццолановые цементы. К тому же получение шлаковых цементов более рентабельно, так как при производстве используются отходы металлургической промышленности. Шлакопортландцементы имеют хорошие показатели морозостойкости. Морозостойкость можно улучшить модифицирующими добавками, а также оптимизацией при проведении работ – закончить заливку бетона до отрицательных температур окружающей среды. Эти меры особенно актуальны для цемента полученного с применением кислого шлака, который содержит в своём составе большее количество связанной H_2O по сравнению с основными шлаками. Цемент в составе, которого до 80 % шлака

обладает довольно высокой морозостойкостью. На водонепроницаемость значительно влияет вид шлака (основной или кислый) и гранулометрический состав.

Преимуществом шлакопортландцементов по сравнению с пуццолановыми цементами является его воздухостойкость, которая обеспечивает затвердевание цементобетонных сооружений, выполненных в наземном исполнении. Однако, данное свойство не отменяет требования по уходу за бетонными отливками от высыхания и отрицательных температур.

Бетоны, имеющие в своём составе шлакопортландцемент стойки от воздействия воды содержащей соли в своём составе, однако кислоты сточных вод приводят к его деструкции.

Пуццолановый цемент изготавливают посредством перемалывания клинкера, гипса и минеральных добавок совместно или отдельно. Массу гидравлической добавки определяют исходя из её химической активности и минералогических составляющих клинкера. Чем выше активность добавки, тем меньше её требуется. Пуццолановые портландцементы потребляют воды примерно столько же, как и портландцементы, однако при использовании пористых добавок водопотребление возрастает. Удобноукладываемость таких бетонных смесей можно увеличить, увеличивая В/Ц, однако это приводит к снижению свойств бетона, либо введением пластифицирующих добавок. Бетоны, изготовленные на пуццолановом цементе, имеют свойство замедленного нарастания прочности на начальных стадиях твердения.

Пуццолановый цемент более водостойкий по сравнению с обыкновенным портландцементом из-за связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в стабильные гидросиликаты кальция. Также пуццолановый цемент обладает стойкостью в H_2O содержащей сульфаты из-за того, что в таком бетоне очень мало CaO и гидроалюминатов которые являются составляющими этtringита. Морозостойкость пуццолановых бетонов ниже цементобетонов на портландцементе вследствие большего водопотребления. Водопроницаемость пуццолановых бетонов ниже, чем у портландцементных бетонов вследствие расширения гелевой фазы.

Цементобетоны на пуццолане имеют склонности деформироваться и набухать. При затвердевании в H_2O объём бетона увеличивается из-за поглощения воды и увеличения в объёмах гелевой фазы.

У пуццолановых бетонов высокая взаимосвязь между температурой и затвердеванием, например при пяти градусах процесс затвердевания почти останавливается. При твердении пуццолановых бетонов тепловыделение меньше, чем у портландцементных бетонов, поэтому это свойство используется при изготовлении объёмных цементобетонных строений. Хорошо проявляют себя пуццолановые цементобетоны в конструкциях, изготовленных под водой или землёй, там, где хорошо проявляется его качество как водонепроницаемость.

Для получения пуццоланового цементобетона устойчивого против сульфатных вод нужно применить клинкер портландцемента с содержанием, не превышающим восемь процентов трёхкальциевого алюмината. Такой цементобетон применяется для сооружения строений по водой, однако данный цементобетон не рекомендуется использовать в переменных условиях окружающей среды.

Также заслуживает внимания *гипсоглиноземистый цемент*. Если подойти к выбору цемента для иммобилизации жидких отходов с точки зрения количества прочно связываемой воды, то именно этот цемент выгодно отличается от других, так как при его гидратации образуются высоководные кристаллогидраты.

Гипсоглинозёмистый цемент – это цемент с высокой скоростью твердения который и гидравлическим вяжущим. Его производят совместным измельчением шлака содержащего большое количество глинозёма и гипса природного происхождения в массовых пропорциях 7:3. Отличительной особенностью гипсоглинозёмистого цемента является способность быстро твердеть в воде и на воздухе, также бетонная смесь, изготовленная с применением гипсоглинозёмистого цемента, характеризуется способностью к адгезии со старым бетоном в значительной степени (примерно в 25 раз) по сравнению с бетонами, изготовленными с применением портландцемента. Бетоны, изготовленные с

применением гипсоглинозёмистого цемента, характеризуются высоким уровнем морозо- и сульфатостойкости.

Оптимальный подбор цемента в соответствии с предполагаемыми условиями его эксплуатации является залогом высокой долговечности цементной матрицы. При этом плотность и долговечность цементной матрицы также обеспечивается рядом технологических параметров на стадии изготовления цементной матрицы. Рассматривая структуру с точки зрения её химической стойкости к воздействиям окружающей среды важно учитывать также геометрические параметры структуры.

Бетонная матрица – это микроскопически неоднородная система. Цементобетонная смесь постепенно переходит в твёрдое состояние, которое представляет из себя трёхфазную систему с характерной капиллярно-пористой структурой. Фазы цементобетона:

- твёрдая фаза – конгломераты не вступивших в реакцию цементных частичек и продукты гидратации;

- поровая фаза – пространство, состоящее из пустот различных форм, первоначально содержащее воду, а после некоторая его часть наполняется продуктами гидратации;

- водная фаза – составляющая структуры цементобетона, которая принимает участие в образовании химических соединений и образовании пор.

С точки зрения проницаемости цементобетона – пористость имеет особое значение. Пористость зависит от состава цементобетонной матрицы, а именно от пропорций между цементом, водой и добавками. В цементобетоне происходят физические и химические процессы образования структуры – это гидратация цемента и потеря воды, которая не вступила в химические реакции. В некоторых случаях объём пор и капилляров в цементобетоне может достигать 35 %. Данный фактор отрицательно влияет на проницаемость и другие характеристики цементобетона.

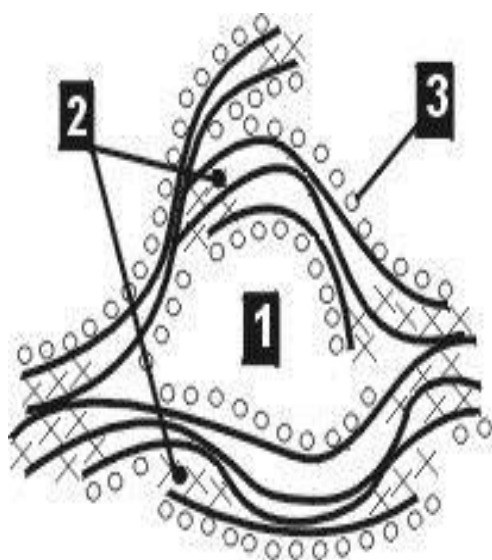
Всё пористое пространство можно распределить на разные категории в зависимости от размеров, формы, образования и расположения в объёме цементобетона [53]:

I – габариты: микропоры; мезопоры; макропоры.

II – морфология: сферические; цилиндрические и щелевидные, а также замкнутые и сообщающиеся;

III – образование пор: гелевые; контракционные; капиллярные; образованные вовлеченным воздухом.

Гелевые поры – это очень мелкие пространства между пластинками кристаллов гидросиликатов и иных соединений, которым свойственно слоистое строение (рисунок 1-12). Гелевые поры наполнены адсорбционно связанной H_2O . Объем гелевых пор равен объёму H_2O которая находится в поровом пространстве и может достигать порядка 30 % общего объёма гелевой фазы цемента [46].



- 1- капилляры геля,
 2- поры с адсорбированной водой,
 3- адсорбированная вода
 а) гелевая модель



- б) слоистые кристаллы
 цементобетона

Рисунок 1-12 – Структура цементного геля [57, 58]

Гелевые поры не оказывают влияния на эксплуатационные характеристики такие как морозостойкость и проницаемость цементобетона. Так как вода находится в них под воздействием силового поля частичек и её обычные физические свойства изменяются.

Под воздействием изменений объёма происходит образование контракционных пор. Эти поры характеризуются химическими и физическими процессами взаимодействия цемента и H_2O . Кристаллизационные процессы соединений происходят с уменьшением объёма реагирующих веществ и некоторое количество пространства высвобождается и таким образом происходит образование маленьких пор с замкнутым объёмом. Такая пористость благоприятно влияет на морозостойкость цементобетона в связи с тем, что в них не поступает H_2O . Вода может попасть в поры при давлении, которое возникает при воздействии отрицательных температур на бетон. В общем, контракционные поры – это объём для миграции H_2O и уменьшения деструктивного воздействия посредством растягивающих усилий.

Макропоры размещаются между частичками геля и обладают довольно большим размером. Макропоры получаются при потере лишней H_2O . При стандартных условиях эксплуатации в макропоры попадает вода, которая при отрицательных температурах превращается в лёд и, увеличиваясь в объёме подвергает деструкции цементобетон. При увеличении гидратации цемента происходит уменьшение объёма капиллярных пор (рисунок 1-13).

Объём капиллярных пор может существенно меняться от полного их отсутствия до 40 %. Это зависит от H_2O которая была использована для приготовления цементобетонной смеси и времени её затвердевания. Удержание H_2O в капиллярных порах происходит за счёт сил поверхностного натяжения. Капиллярные поры сквозного строения наполняются H_2O посредством сорбции и конденсирования пара [59].

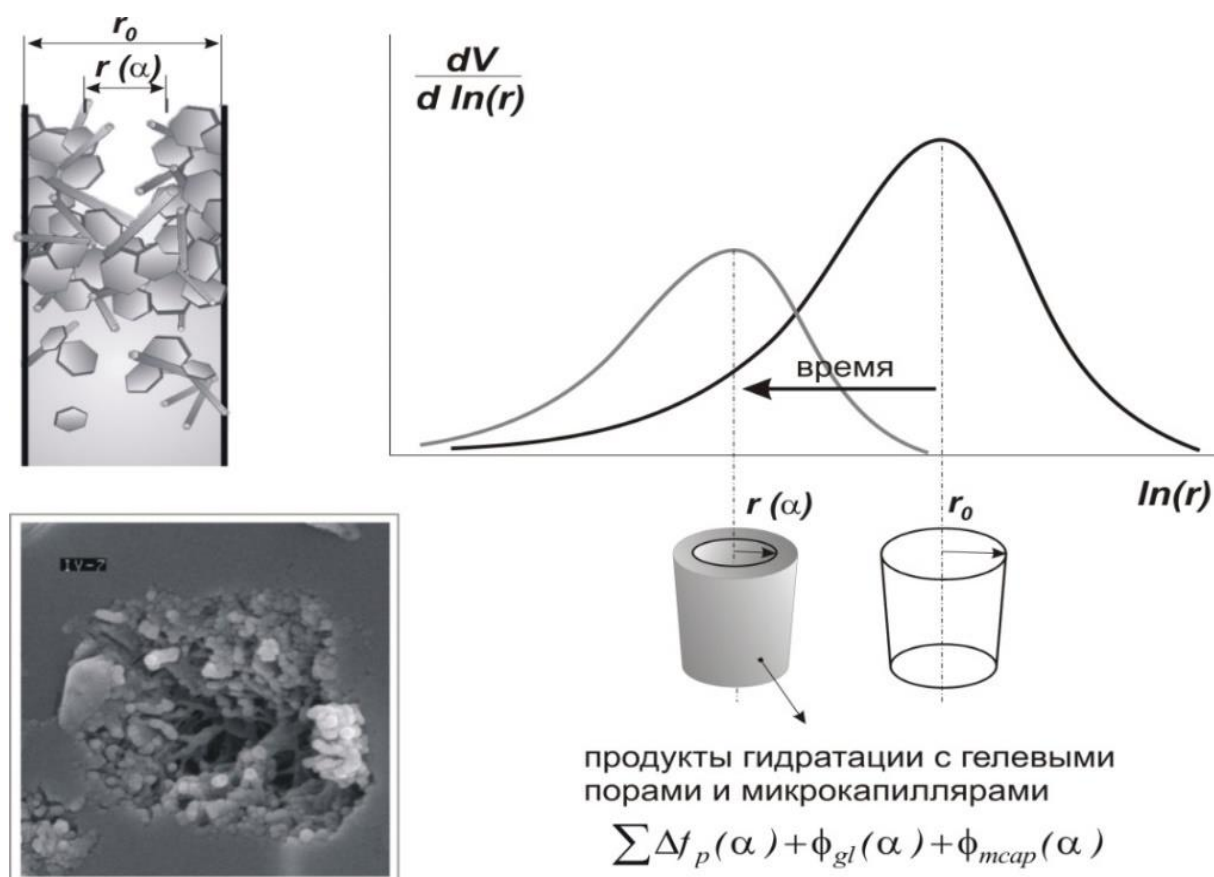


Рисунок 1-13 – Изменение пористости бетона [60]

Воздухововлекающие добавки образуют в структуре бетона поры которые не влияют на водопроницаемость, но повышают его морозостойкость.

Специалистами Норвегии, Канады, Германии, России [50, 61, 62] было установлено, что при одинаковом В/Ц и применении микродобавок они не сильно влияют на пористость бетона, но оказывают снижающий эффект капиллярных пор.

При сопоставлении микрокремнезёма и золы уноса на структуру бетона после выдержки в девяносто суток авторы [62] определили, что пористость бетонов с учётом бездобавочного образца почти равна. Однако в бездобавочном бетонном образце поры более десятой доли микрометра составляли половину общего объёма, в то время как образцы с добавками микрокремнезёма имели таких пор менее 10 %. Микрокремнезём более эффективно понижает капиллярную пористость, чем зола уноса.

При увеличении степени гидратации происходит изменение гелевой и капиллярной пористости. Степень изменения усиливается от дисперсности и количества добавок.

Микроструктурные исследования соединений гидратации алита с микрокремнезёмом показали образование гидросиликатов типа C-S-H (I) с уменьшением содержания гидроксида кальция, повышением связанной H_2O . Добавки микрокремнезёма в бетонную смесь способствуют созданию высокодисперсной фазы с высокой удельной поверхностью и множеством точек срастания и как следствие создание однородной структуры.

Большинству пуццолановых добавок свойственна длительная гидратация, поэтому их вклад в параметры пористости и проницаемости становится значительным только спустя достаточно длительное время – спустя месяцы и даже годы твердения. Например, по данным авторов [61], 20 % пуццолановой добавки природного происхождения (земля Санторина) способствует полному исчезновению в цементном камне капиллярных пор размером более 100 нм, спустя 1 год твердения.

В начальных стадиях затвердевания бетона участие В/Ц состоит в образовании изначальной капиллярной пористости. Как было описано выше объём, который был, занимаем H_2O , наполняется гидратированными продуктами. При высоких значениях водоцементного отношения этого не достаточно для образования водонепроницаемой структуры даже при полной гидратации цемента, потому что недостаточен объём для наполнения всех капиллярных пор цементобетона.

При низком В/Ц образуется плотная бетонная структура, количество капиллярных пор заполняется соединениями, происходящими в процессе гидратации, к тому же большая часть переходит в адсорбционно связанное состояние. Эта часть продуктов реакции формирует в структуре бетона гелевую пористость в виде капилляров между слоёв.

Низкая растворяющая способность адсорбированной воды затрудняет заполнение микрокапилляров. Изменение пористости бетонной матрицы без

доступа H_2O останавливается. Со временем в процессе гидратации цемента пористость уменьшается, как общая, так и капиллярная, а объём гелевых пор увеличивается (рисунок 1-14).

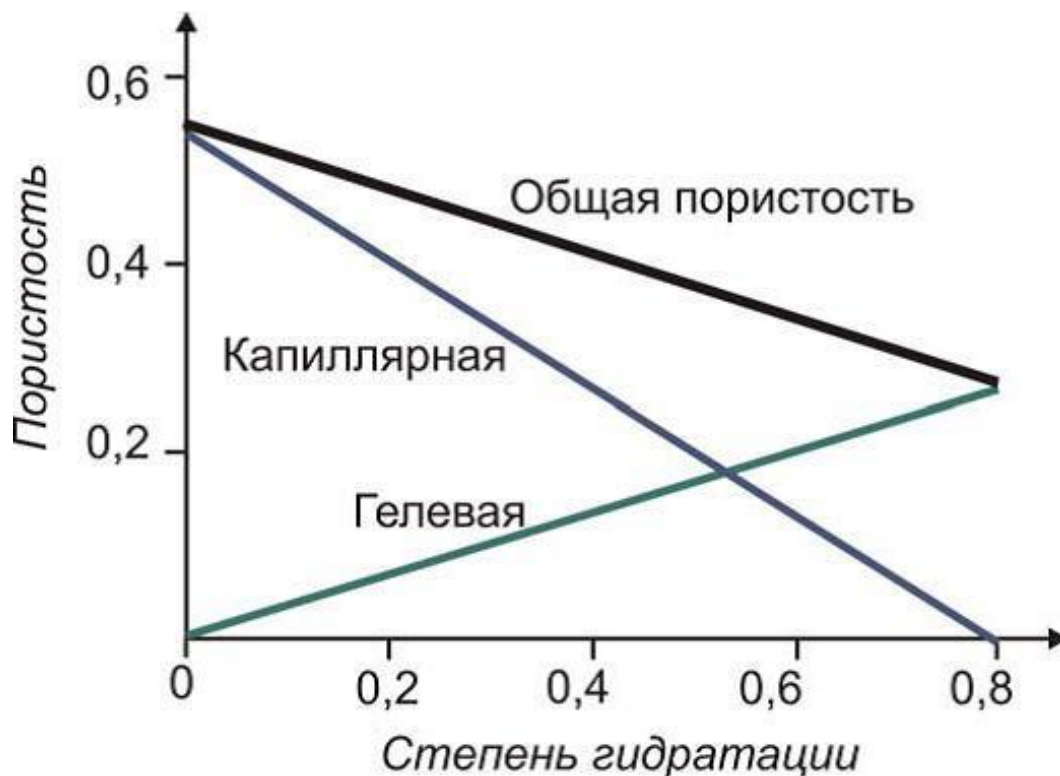


Рисунок 1-14 – Взаимосвязь пористости от степени гидратации [46]

Как было описано выше, для полной гидратации цемента водой необходимо $В/Ц=0,4$. Отклонения от этого соотношения зависят от минерального состава цемента. При $В/Ц>0,4$ будут образовываться капиллярные поры, к тому же при стандартном оценивании механических свойств полной гидратации цемента не происходит. Эти процессы указывают на то, что в реальных условиях при $В/Ц=0,4$ капиллярные поры всегда будут иметь место. Чем больше $В/Ц$, тем выше будет водопроницаемость и как следствие быстрее будет происходить вынос содержимого на поверхность бетона. Данные факты изложены в работе [44], в которой проведено определение выхода трития из цементобетонных образцов с водоцементным соотношением 0,5 и 0,7. Также было обосновано, что эмиссия трития при контакте с атмосферой происходит за счёт воды в негидратированном

состоянии и ограничивается диффузионными процессами в цементобетонных образцах, и чем больше В/Ц, тем выше скорость эмиссии трития.

На рисунке 1-15 показана взаимосвязь водопроницаемости цементобетона от количества капиллярных пор и степени гидратации.

Как видно из рисунка при увеличении пористости водопроницаемость растёт, особенно при содержании пор более 20 %.

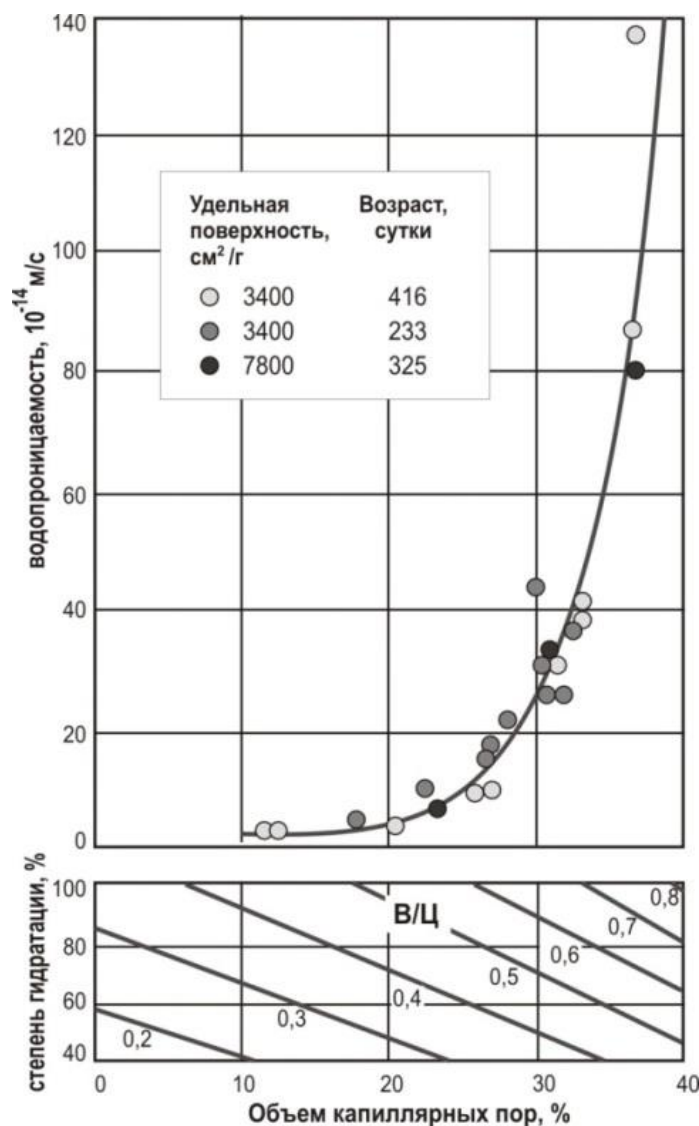


Рисунок 1-15 – Воздействие В/Ц на водопроницаемость

Экономически целесообразно максимально вводить жидкие отходы в состав цементобетона, таким образом, уменьшаются погрузочно-разгрузочные работы, транспортные расходы. Предел прочности при сжатии цементобетона должен быть

не менее 4,9 Мпа, так как это регламентировано в [63]. Однако, при большом содержании воды в цементобетоне качество иммобилизации будет страдать. При иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов не следует пренебрегать надёжностью и долговечностью цементобетонной матрицы. Таким образом, количество воды в цементобетоне должно быть регламентировано.

Выводы к главе 1

1. Имеющиеся накопленные и образующиеся на данный момент бериллий- и тритийсодержащие отходы требуют решения проблемы по обращению с ними, в частности, определения закономерностей процесса иммобилизации отходов и разработки технологии по их иммобилизации.

2. Из анализа литературных данных установлено, что цементирование высокотоксичных и радиоактивных отходов является наиболее дешёвым и технологически отработанным процессом, не требующим специализированного оборудования, что позволяет осуществить этот процесс с минимальными затратами на предприятиях, работающих как с бериллием, так и с тритием.

3. На основе литературных данных был сделан вывод о том, что для решения проблемы обращения с бериллий- и тритийсодержащими отходами наиболее перспективен вариант их иммобилизации с использованием цементобетонных составов, модифицированных современными пластифицирующими добавками из класса поликарбоксилатов.

ГЛАВА 2 Оборудование, материалы и методы исследований

2.1 Оборудование

В ходе выполнения экспериментов и исследований было задействовано следующее оборудование:

- бетоносмеситель лабораторный Zyklos 20;
- испытательный пресс CONTROLS модель 50-C23C02;
- установка УФФ-6 для испытания бетона на водонепроницаемость;
- морозильная камера МК-150;
- ванна-термостат ВТ-2;
- электромеханическая испытательная машина «W+B LFM 50»;
- спектрометр атомно-абсорбционный «МГА-915МД» и «МГА-1000»;
- масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 ICP-MS;
- анализатора изотопного состава воды Picarro L2130-i;
- жидкостной сцинтилляционный альфа-бета радиометр TRI-CARB 4810 TR;
- рентгенофлуоресцентный спектрометр «ARL ADVANT'X 4200W»;
- рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO MPD.

2.2 Материалы

Для проведения экспериментальной части работы были использованы следующие материалы:

- оксид бериллия марки Н-4;
- порошок технического бериллия (ПТБ-56);
- тетрафторобериллат аммония марки ч. Реахим;
- бериллийсодержащие отходы АО «ВНИИНМ»;
- вода, содержащая дейтерий (до 3 000 ppm);
- вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018 [64];

- портландцемент по ГОСТ 10178-85 [65];
- песок для строительных работ по ГОСТ 8736-2014 [66];
- микрокремнезём марки МК-85 по ГОСТ Р 56178-2014 [67];
- известковая мука марки А по ГОСТ 14050-93 [68];
- добавка, пластифицирующая 20 Gold SCC, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 24211-2008 [69];
- добавка, увеличивающая воздухововлечение Aer 200S, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 24211-2008 [69];
- добавка, стабилизирующая St 4R, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 24211-2008 [69];
- комплексная минеральная расширяющаяся добавка Эмбелит 0-100, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 24211-2008 [69];
- карбонат натрия марки Б по ГОСТ 5100-85 [70];
- сульфат натрия, высший сорт по ГОСТ 21458-75 [71];
- натрий хлористый марки ч по ГОСТ 4233-77 [72];
- цемент сульфатостойкий марки ЦЕМ II/A-П 42,5 Н СС по ГОСТ 22266-2013 [53];
- цемент гипсоглиноземистый расширяющийся марки ГГРЦ по ГОСТ 11052-74 [73];
- шлак доменный гранулированный 1 сорта по ГОСТ 3476-74 [74];
- зола-уноса 1 вида по ГОСТ 25818-91 [75].

2.3 Методы исследований

2.3.1 Определение прочностных характеристик бетонных образцов

Бетонные смеси для испытаний готовили в лабораторном бетоносмесителе (рисунок 2-1).



Рисунок 2-1 – Бетоносмеситель лабораторный Zyklus 20

Исследования прочностных характеристик образцов из цементобетонных составов для иммобилизации проводили в соответствии с [76].

Исследования бетонных образцов на механические свойства проводили с помощью испытательного пресса CONTROLS модель 50-C23C02 (рисунок 2-2).



Рисунок 2-2 – Испытательный пресс CONTROLS модель 50-C23C02

2.3.2 Определение водонепроницаемости бетонных образцов

Исследования водонепроницаемости образцов из цементобетонных составов проводились в соответствии с [77].

Исследования образцов на водонепроницаемость проводили на установке УВФ-6 (рисунок 2-3).



Рисунок 2-3 – Установка УВФ-6

Для определения марки бетона по водонепроницаемости образцы с длиной ребра 100 мм устанавливали и закрепляли в гнездах установки для испытания в обойме испытательной машины. Затем ступенчатым повышением давления воды вели эксперимент до появления влаги на противоположной поверхности образца.

2.3.3 Определение морозостойкости бетонных образцов

Испытания образцов из цементобетонных составов на морозостойкость проводили в соответствии с [78] в морозильной камере МК-150 (рисунок 2-4) и ванне-термостате ВТ-2 (рисунок 2-5).



Рисунок 2-4 – Морозильная камера МК-150



Рисунок 2-5 – Ванна-термостат ВТ-2

Образцы с длиной ребра 100 мм помещали в морозильную камеру так, чтобы зазор между ними был не менее 20 мм. Затем включали камеру и проводили понижение температуры до минус 18 ± 2 °С и выдерживали не менее 2,5 часов. Затем

образцы извлекали из морозильной камеры и помещали в ванну-термостат для оттаивания на время $2\pm 0,5$ ч при температуре 20 ± 2 °С. При появлении в процессе испытаний дефектов образцов, испытания прекращали.

2.3.4 Определение адгезионных характеристик бетонов

Испытания на адгезию проводили в соответствии с [79] на электромеханической испытательной машине «W+B LFM 50» (рисунок 2-6). Прочность сцепления (адгезию) определяли для затвердевших растворов бетонов. Сущность метода заключается в определении предельного сопротивления затвердевшего бетона отрыву от основания.



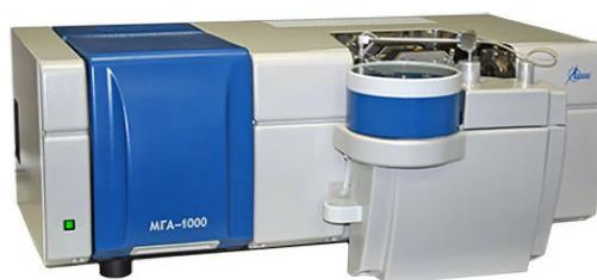
Рисунок 2-6 – Электромеханическая испытательная машина «W+B LFM 50»

2.3.5 Определение эмиссии бериллия и макрокомпонентов бетонных матриц в выщелачивающие растворы и определение бериллия в смывных водах и твёрдых отходах

Исследования эмиссии бериллия в выщелачивающие растворы из образцов проводили в соответствии с [80]. Определение концентрации бериллия и макрокомпонентов бетонных матриц в растворах выщелачивания проводили при помощи спектрометра атомно-абсорбционного «МГА-915МД» и «МГА-1000» (рисунок 2-7) и масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Agilent 7900 ICP-MS (рисунок 2-8). Определение концентрации бериллия в смывных водах проводили по ПНД Ф 14.1:2.253-09 (М 01-46-2013) «Количественный химический анализ вод» [81]. Определение концентрации бериллия в твёрдых отходах проводили по ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.63-09 (М 03-07-2014) «Количественный химический анализ почв» [82]. В смывных водах и твёрдых отходах бериллия определяли при помощи спектрометра атомно-абсорбционного «МГА-915МД».



а)



б)

Рисунок 2-7 – Спектрометр атомно-абсорбционный «МГА-915МД» (а), «МГА-1000» (б)

Спектрометры атомно-абсорбционные «МГА-915МД» и «МГА-1000» предназначены для измерений содержания различных элементов в водных растворах атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией.

Принцип действия спектрометра основан на измерении поглощения свободными атомами элементов резонансного излучения, проходящего через слой атомного пара, возникающим при атомизации пробы в графитовой кювете.



Рисунок 2-8 – Agilent 7900 ICP-MS

Элементный состав твердых бетонных образцов определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре «ARL ADVANT'X 4200W (рисунок 2-9)



Рисунок 2-9 – Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр «ARL ADVANT'X 4200W»

2.3.6 Определение минеральных фаз бериллия

Исследования цементобетонных матриц с целью выявления минеральных фаз бериллия проводили при помощи рентгеновского дифрактометра X'Pert PRO MPD. Для определения минеральных фаз использовался рентгенографический анализ (рисунок 2-10).



Рисунок 2-10 – Рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO MPD

2.3.7 Определение выщелачивания трития

Определение химической устойчивости цементобетонных образцов при выщелачивании трития проводили по [83] при помощи анализатора изотопного состава воды Picarro L2130-i (рисунок 2-11).



Рисунок 2-11 – Анализатор изотопного состава воды Picarro L2130-i

Выщелачивание трития определяли путем погружения цементобетонных образцов РАО в дистиллированную воду и определением количества вышедшего трития при 25 °С. В качестве имитатора трития выступал протий, который при выщелачивании бетонных образцов, содержащих воду природного изотопного состава, разбавлял воду выщелачивания, обогащенную дейтерием. Изменение соотношения дейтерия и протия в воде выщелачивания определяли на анализаторе Picarro L2130i.

2.3.8 Определение трития в воде

Содержание трития в воде при исследовании его диффузии через цементобетонные образцы определяли по МВИ №230/350-2013 «Тритий. Сцинтилляционный метод определения активности в жидкой фазе на установке «TRI-CARB» [84] при помощи жидкостного сцинтилляционного альфа-бета радиометра (рисунок 2-12).



Рисунок 2-12 – Жидкостной сцинтилляционный альфа-бета радиометр
TRI-CARB 4810 T R

ГЛАВА 3 Экспериментальная часть

3.1 Исследование иммобилизации бериллия

В работе исследовалась возможность иммобилизации бериллия в виде водонерастворимого соединения – порошка оксида бериллия BeO и водорастворимого соединения – кристаллов ФБА. Для данных целей были подобраны несколько составов бетонных смесей.

В качестве бетонной матрицы для иммобилизации BeO была выбрана смесь, состоящая из 700 кг/м^3 Вольского портландцемента ПЦ 500, 1400 кг/м^3 песка и $190\text{--}320 \text{ кг/м}^3$ воды. Оптимальное В/Ц-отношение подбирали специально для каждого случая, по минимальной водопотребности, обеспечивающей подвижность смеси.

В качестве добавок, формирующих цементную матрицу, были выбраны следующие добавки фирмы Sika:

- 20 Gold SCC – суперпластификатор на основе поликарбоксилатов;
- Aer 200S – воздухововлекающая добавка;
- St 4R – стабилизирующая добавка.

Кроме этого, были опробованы матрицы, содержащие известковую муку, которой замещали часть цемента, и микрокремнезём. Составы бетонных смесей для иммобилизации BeO представлены в таблице 3-1.

Таблица 3-1 – Составы исследуемых смесей для иммобилизации BeO

№ состава	Цемент, г	Песок, г	Вода, г	Тонкомолотые наполнители		Модифицирующие добавки		
				Микрокремнезём, г	Известковая мука, г	Суперпластификатор 20 Gold SCC, г	Воздухововлекающая добавка Aer 200S, г	Стабилизатор St 4R, г
№1	700	1350	320	–	–	–	–	–
№2	700	1400	205	–	–	9,1	–	–
№3	700	1300	190	–	–	9,1	4,2	2,8
№4	460	680	320	100	600	6,9	1,8	-

В качестве цементной матрицы для иммобилизации ФБА была выбрана смесь, состоящая из 700 кг/м³ Вольского портландцемента ПЦ 500, 1400 кг/м³ песка и 220-324 кг/м³ воды. Оптимальное В/Ц-отношение подбирали специально для каждого случая, по минимальной водопотребности, обеспечивающей подвижность смеси.

Составы бетонных смесей для иммобилизации ФБА представлены в таблице 3-2.

Таблица 3-2 – Состав исследуемых смесей для иммобилизации ФБА

№ Состава	Цемент, г	Песок, г	Вода, г	Модифицирующие добавки, % от массы цемента		
				20 Gold SCC, масс. %	Aer 200S, масс. %	St 4R, масс. %
№1	700	1200	324	–	–	–
№2	700	1400	220	1,3	–	–
№3	700	1300	220	1,4	0,3	0,2
№4	700	1300	248	1,5	0,43	-

3.1.1 Определение оптимальной концентрации модифицирующих добавок в бетонной матрице

Для подбора оптимального количества модифицирующих добавок в бетоне проводили исследование влияния их содержания на *min* количество воды, не ухудшая подвижности смеси. По мере увеличения количества добавки минимальное содержание воды падает до определенного значения, после чего остается малоизменчивым, что делает дальнейшее увеличение количества добавки неоправданным (рисунок 3-1). Так образом было установлено, что оптимальная концентрация суперпластификатора в цементной матрице должна составлять 1,3-1,5 % от массы цемента.

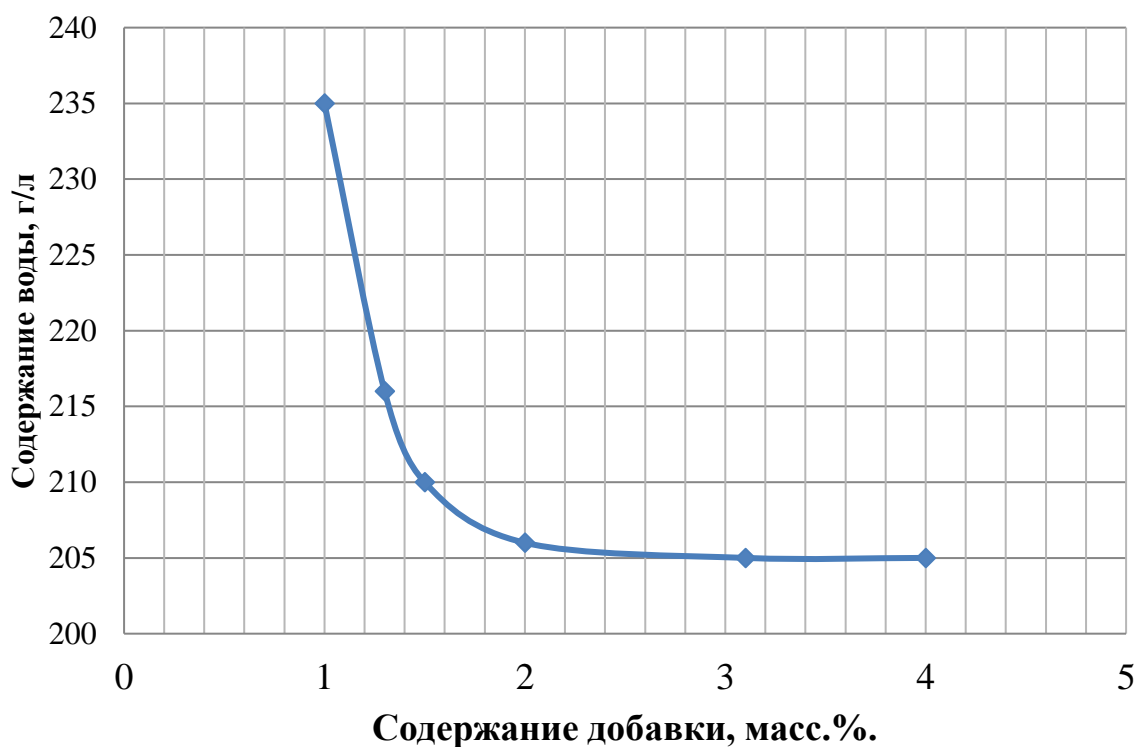


Рисунок 3-1 – Определение оптимальной концентрации добавки в бетонную матрицу суперпластификатора 20 Gold SCC

3.1.2 Оптимизация количества воды затворения

Водоцементное отношение в бетонной смеси подбирали экспериментальным методом с учётом необходимых реологических характеристик, таких как удобоукладываемость и водоотделение приготовленной композиции (рисунок 3-2). Высокое содержание воды в цементной смеси отрицательно сказывается на её механических свойствах. Вода, не участвующая в реакции затворения, либо выходит на поверхность бетонной смеси, либо остается внутри неё, в любом из подобных случаев это негативно влияет на кристаллизацию. Если вода остается внутри, то со временем она испаряется, образуя поры. Если же она выходит на поверхность, то иммобилизация бериллия в бетонной смеси может ухудшиться за счёт выноса этого химического элемента из цементобетонной смеси наружу вместе с избыточной водой. Установлено, что состав 4 по В/Ц-отношению многократно

отличается от трёх остальных. Это связано с наличием в нём большого количества мелкозернистых наполнителей, поверхность которых удерживает воду.

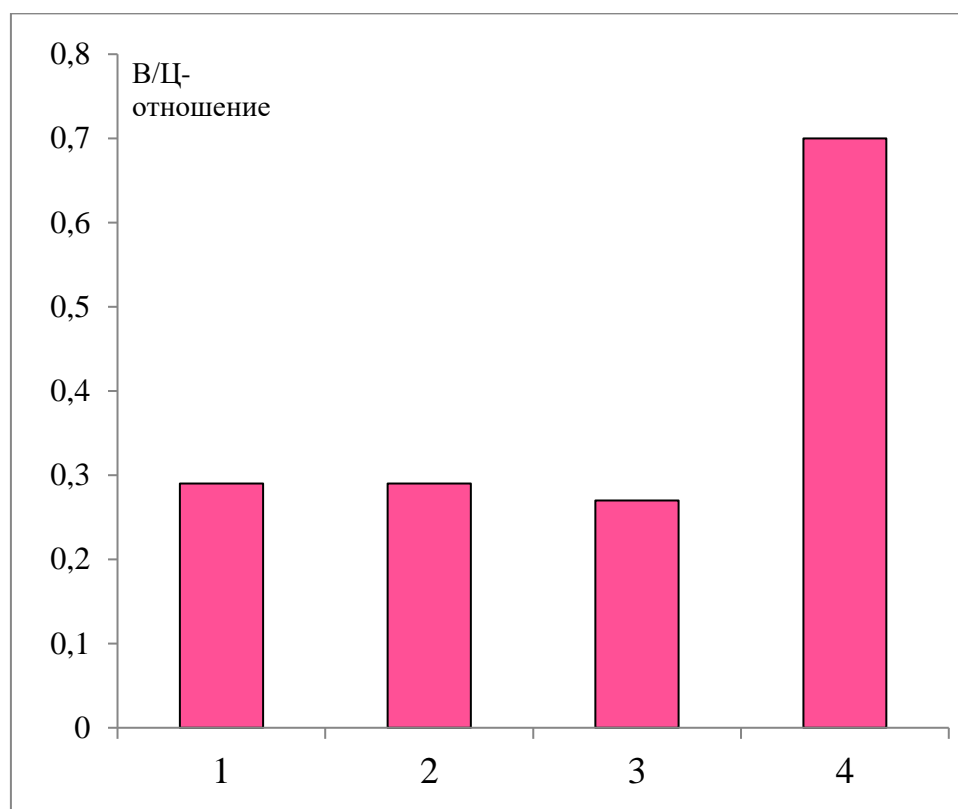


Рисунок 3-2 – Водоцементное отношение в смесях разного состава

При твердении бетона с составом №2 наблюдали водоотделение порядка 1 % от объёма (при иммобилизации BeO), в отличие от остальных составов.

3.1.3 Исследования прочностных характеристик бетонных матриц

Рисунок 3-3 характеризует набор прочности контрольными образцами бетонных матриц по мере гидратации цементного камня. Во всех случаях бетонный состав без добавок (состав № 1) характеризуется худшими значениями механической прочности по сравнению с образцами, содержащими добавку суперпластификатора (составы № 2 и № 3).

Если на начальной стадии твердения смесей процесс гидратации и кристаллообразования протекает более интенсивно в так называемом

самоуплотняющемся бетоне (СУБ) (образец № 3), то по истечении полного срока твердения состав № 2 (таблица 3-1), содержащая только одну добавку, даже немного превосходит образец № 3. Возможно, это связано с влиянием воздухововлекающей добавки, которая в итоге придаёт бетону большую пористость. Ещё большая пористость, у образцов № 1 и особенно № 4, которые имеют большее В/Ц-отношение, что объясняет их меньшую прочность.

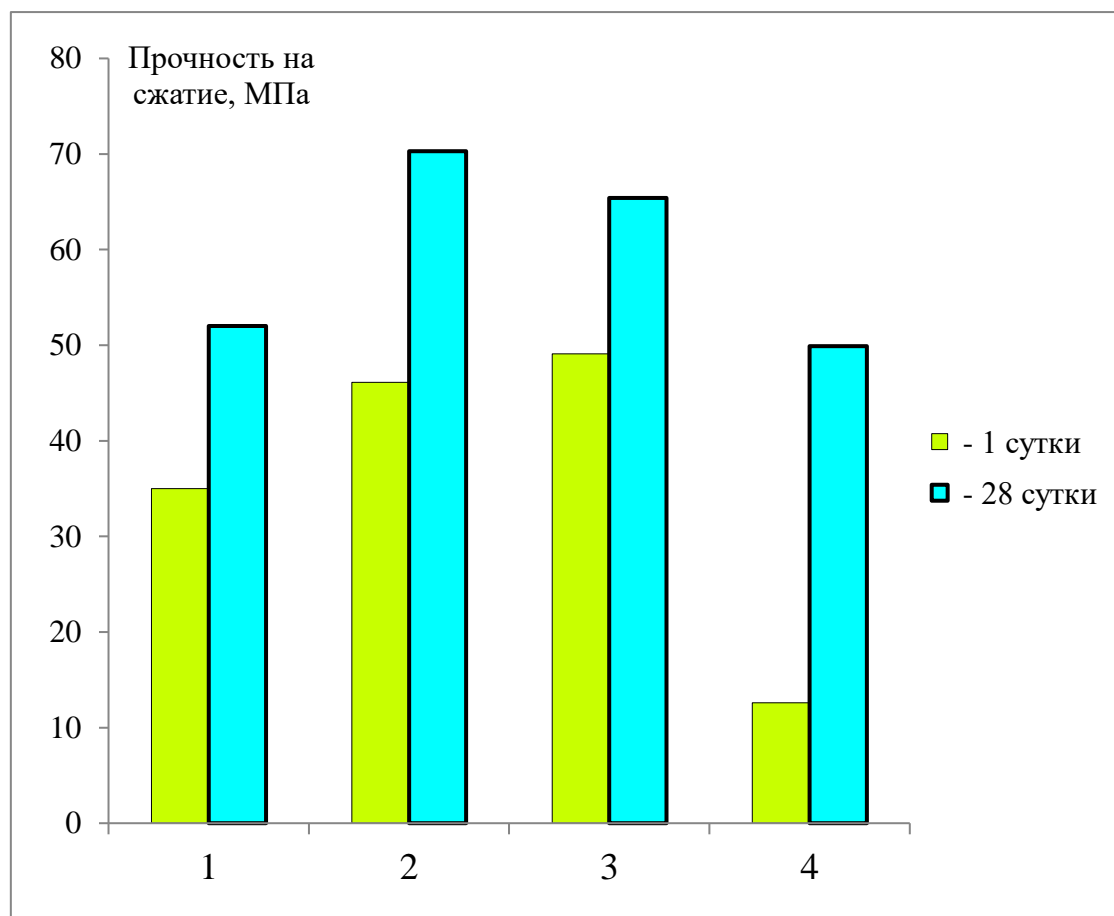


Рисунок 3-3 – Прочность бетонных матриц по истечении 1 и 28 суток

Предел прочности при сжатии, определённый после 28 суток нахождения бетонной матрицы на воздухе, для всех образцов выше указанного в нормативных требованиях минимального значения 4,9 МПа (50 кг/см²) для иммобилизации радиоактивных отходов [63].

3.1.4 Исследования водонепроницаемости бетонных матриц

При испытании на водонепроницаемость образцы № 2 и № 3 выдержали давление 20 атм, тогда как все остальные пропустили воду уже при 2 атм (таблица 3-3). Наихудший показатель у бетонной матрицы без добавок, которая не выдержала даже давление 2 атм (марка по водонепроницаемости 0). На основании полученных результатов был сделан вывод о нецелесообразности использования в качестве наполнителя цементных компаундов известковой муки и кремнезема, которые ухудшают водонепроницаемость бетонной матрицы.

Таблица 3-3 – Марка по водонепроницаемости исследуемых образцов

Номер состава	№1	№2	№3	№4
Марка по водонепроницаемости	0	20	20	2

3.1.5 Исследования морозостойкости бетонных матриц

Исследования бетонных образцов на морозостойкость проводили в морозильной камере МК-150 и ванне-термостате ВТ-2 по п 2.3.3. Результаты показаны в таблице 3-4.

Таблица 3-4 – Морозостойкость исследуемых образцов

Номер состава	№1	№2	№3	№4
Морозостойкость	F100	F400	F1000	F200

Образец состава № 3 показал наилучшую морозостойкость, следующий после него по морозостойкости образец состава № 2. Фактор морозостойкости не является критическим при подземном захоронении отходов, когда промерзания

грунта не наблюдается, тем более что у всех образцов морозостойкость выше требуемого уровня по [63] которая составляет не менее 30 циклов.

3.1.6 Исследование прочности сцепления бетонных матриц с основанием

При иммобилизации нерастворимого в воде оксида бериллия был предложен механизм адгезионного удержания его частиц в бетонной матрице. Для подтверждения этого были проведены исследования адгезионного сцепления бетонных составов с пластинами из оксида бериллия.

Для проведения исследований были изготовлены образцы, которые имели вид, представленный на рисунке 3-4. Каждый образец представлял собой бетонный столбик высотой 70 мм и диаметром 14,5 мм, сформированный заливкой цементобетонной смеси в пластиковую трубку, размещенную на керамической подложке из оксида бериллия марки Н-4 диаметром 25 мм и толщиной 2 мм. С противоположной от пластины стороны в каждом образце находился фиксатор из строительного шурупа размером 4х90 мм. Фиксатор служил для установки образца в верхний захват испытательной машины. Подложка из керамики оксида бериллия являлась как частью исследуемого образца, так и конструктивом для установки образца в нижний захват испытательной машины.

Образцы были изготовлены из уже опробованных смесей 1, 2 и 3 (таблица 3-1), по 12 образцов каждого состава. После отверждения бетонной матрицы пластиковую трубку удаляли. Поверхность всех образцов имела поры и раковины, наличия трещин не наблюдалось. Образцы, выполненные из составов № 2 и № 3, имели гладкую поверхность, характерную для модифицированных бетонов, образцы состава № 1 имели шероховатую поверхность.



а

б

а – с оболочкой, б – после её снятия.

Рисунок 3-4 – Образец для исследования прочности сцепления

Результаты исследования прочности сцепления образцов представлены в таблице 3-5 и на рисунках 3-5 и 3-6.

Таблица 3-5 – Результаты механических испытаний бетонных образцов

№ образца	Состав № 1		Состав № 2		Состав № 3	
	Усилие, Н	Н/мм ²	Усилие, Н	Н/мм ²	Усилие, Н	Н/мм ²
1	26,8	0,162	51,2	0,310	7,1	0,043
2	19,7	0,119	25,1	0,152	24,7	0,150
3	16,8	0,102	41,9	0,254	27,6	0,167
4	26,5	0,161	46,2	0,280	28,6	0,173
5	27,6	0,167	15,0	0,091	19,7	0,119
6	32,9	0,199	41,2	0,250	27,6	0,167
7	42,1	0,255	85,7	0,519	73,9	0,448
8	18,3	0,111	115,8	0,702	150,2	0,910
9	63,5	0,385	59,5	0,361	52,0	0,315
10	39,6	0,240	209,8	1,272	73,9	0,448
11	51,3	0,311	28,0	0,170	41,9	0,254
12	57,8	0,350	97,9	0,593	6,1	0,037
Среднее	35,2	0,214	68,1	0,413	44,4	0,269

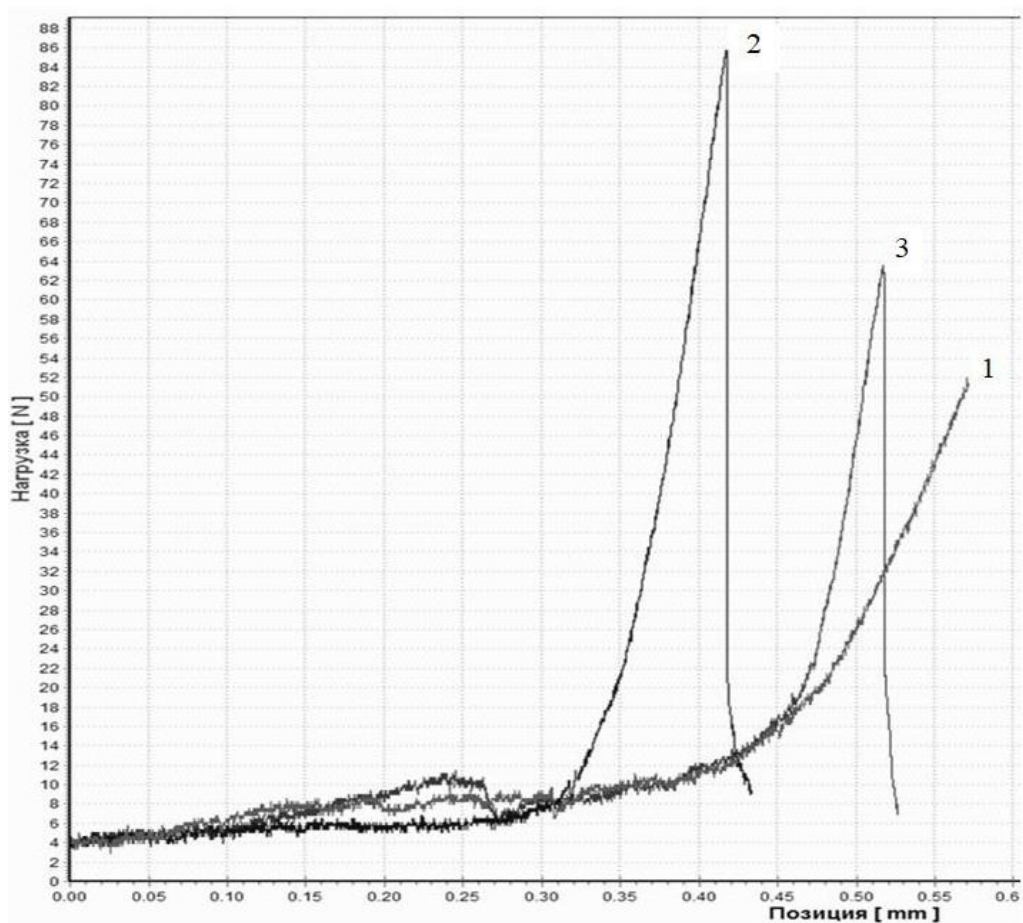


Рисунок 3-5 – Результаты испытаний бетонных образцов на прочность сцепления.
Нумерация соответствует составам из таблицы 3-1



Состав № 1 (без добавок)

Состав № 2 (одна добавка)

Состав № 3 (три добавки)

Рисунок 3-6 – Подложки после испытаний бетонных образцов на прочность сцепления

Испытания показали, что составы № 2 и № 3 обладают настолько высокой адгезией по отношению к керамике оксида бериллия, что под нагрузкой разрушение происходит по самой бетонной матрице, а отрыва пластины от образца практически не наблюдается. Кардинально отличается ситуация с составом № 1, без модифицирующих добавок. Легко видеть, что отрыв пластин оксида бериллия от бездобавочного бетона происходит почти по всей площади их контакта (рисунок 3-6), причем отрыв происходит практически моментально, поэтому график механических испытаний образцов с составом № 1 качественно отличался от образцов с модифицирующими добавками (рисунок 3-5). Для состава № 1 измеренная адгезионная прочность составила $0,214 \text{ Н/мм}^2$, а для составов № 2 и № 3 разрыв образцов наблюдали соответственно при $0,413$ и $0,269 \text{ Н/мм}^2$.

Таким образом, было показано, что модифицированные цементобетонные смеси обладают адгезией, превышающей прочность самих образцов.

3.1.7 Исследования бетонных матриц на способность удерживать бериллий

Способность бетонной матрицы к удержанию Be вычисляли по извлечению Be при выщелачивании бетонных образцов в H_2O и водных растворов NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 . Для определения надежности иммобилизации бериллия в цементных матрицах различного состава были приготовлены модельные смеси, содержащие бериллий. Для иммобилизации BeO вводили суспензию из расчёта 2 г BeO на 1 литр H_2O . Для иммобилизации ФБА его вводили из расчёта 3,3 г, 10 г, 20 г и 30 г на 700 мл смеси.

Из полученных таким образом цементных смесей готовили образцы для испытаний в виде усеченных конусов с диаметром оснований 40 и 65 мм и высотой 90 мм (рисунок 3-7).



Рисунок 3-7 – Бериллийсодержащий цементобетонный образец

Опытные образцы помещали целиком в выщелачивающий раствор, который через некоторое время меняли на новую порцию (рисунок 3-8). Объем каждой порции выщелачивающего раствора составлял 300 мл. Эмиссию бериллия определяли по концентрации бериллия в растворах после выщелачивания (мкг/л).

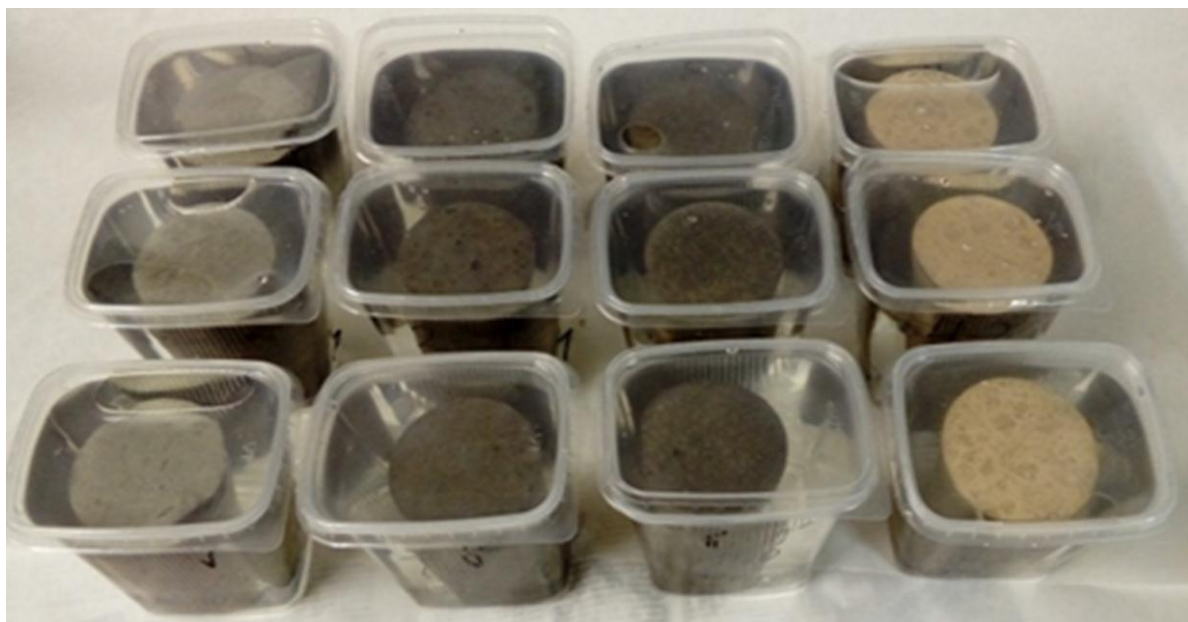
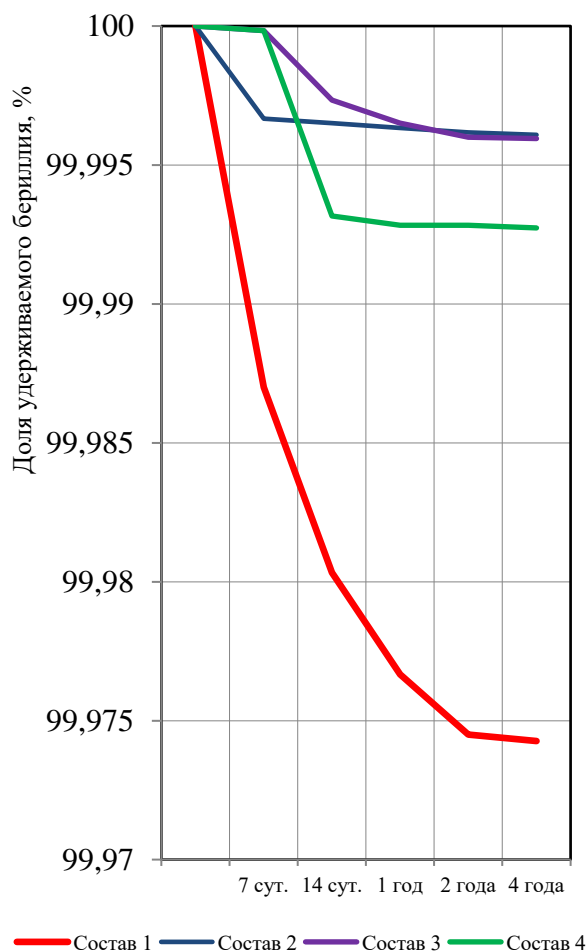


Рисунок 3-8 – Выщелачивание образцов

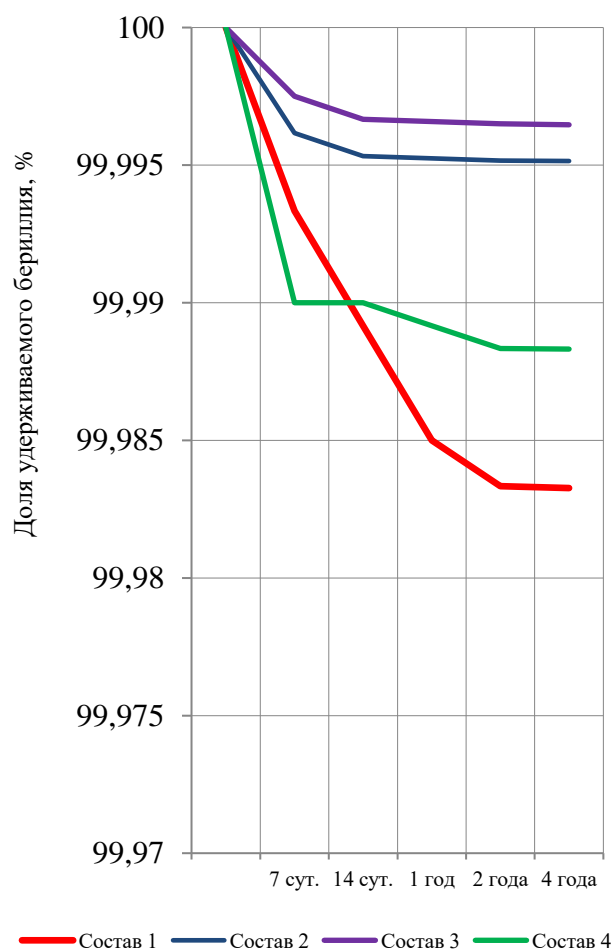
3.1.7.1 Исследования бетонных матриц на способность удерживать оксид бериллия

Исследования по выщелачиванию иммобилизованного BeO (рисунки 3-9, 3-10) показали, что два состава бетонных смесей значительно выделяются в лучшую сторону среди других № 2 и № 3.

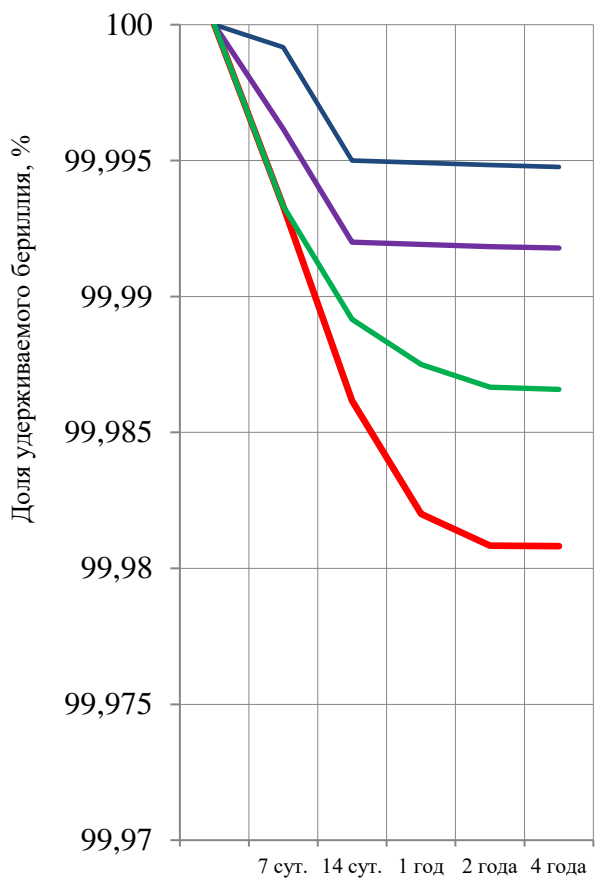
В целом количество бериллия, переходящего в выщелачивающие растворы, со временем уменьшается. После 4 лет выдержки почти во всех случаях его концентрация находится на границе предела обнаружения (рисунок 3-10). Образец № 1, не содержащий добавок, показал наихудшее удержание бериллия.



а) H₂O дис.;

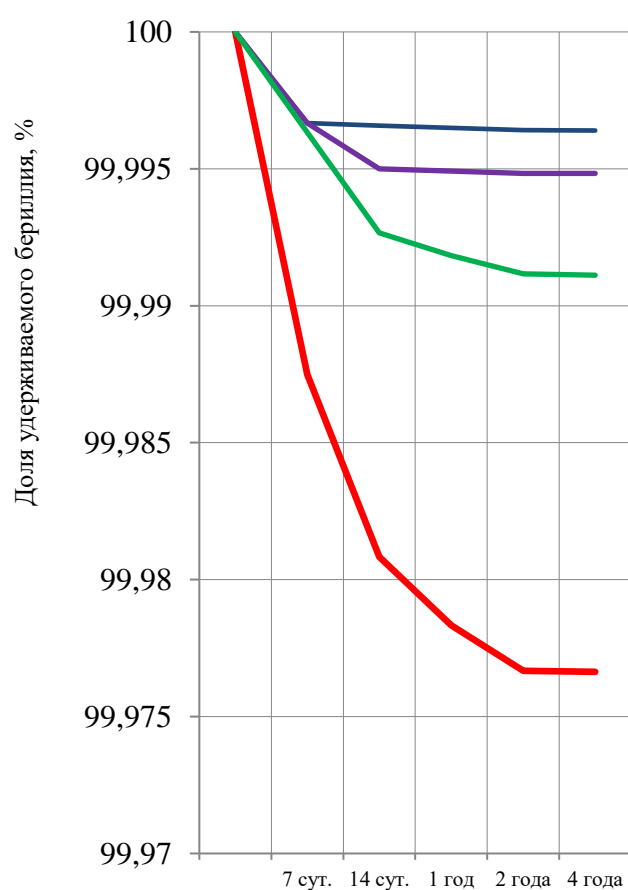


б) раствор NaCl;



— Состав 1 — Состав 2 — Состав 3 — Состав 4

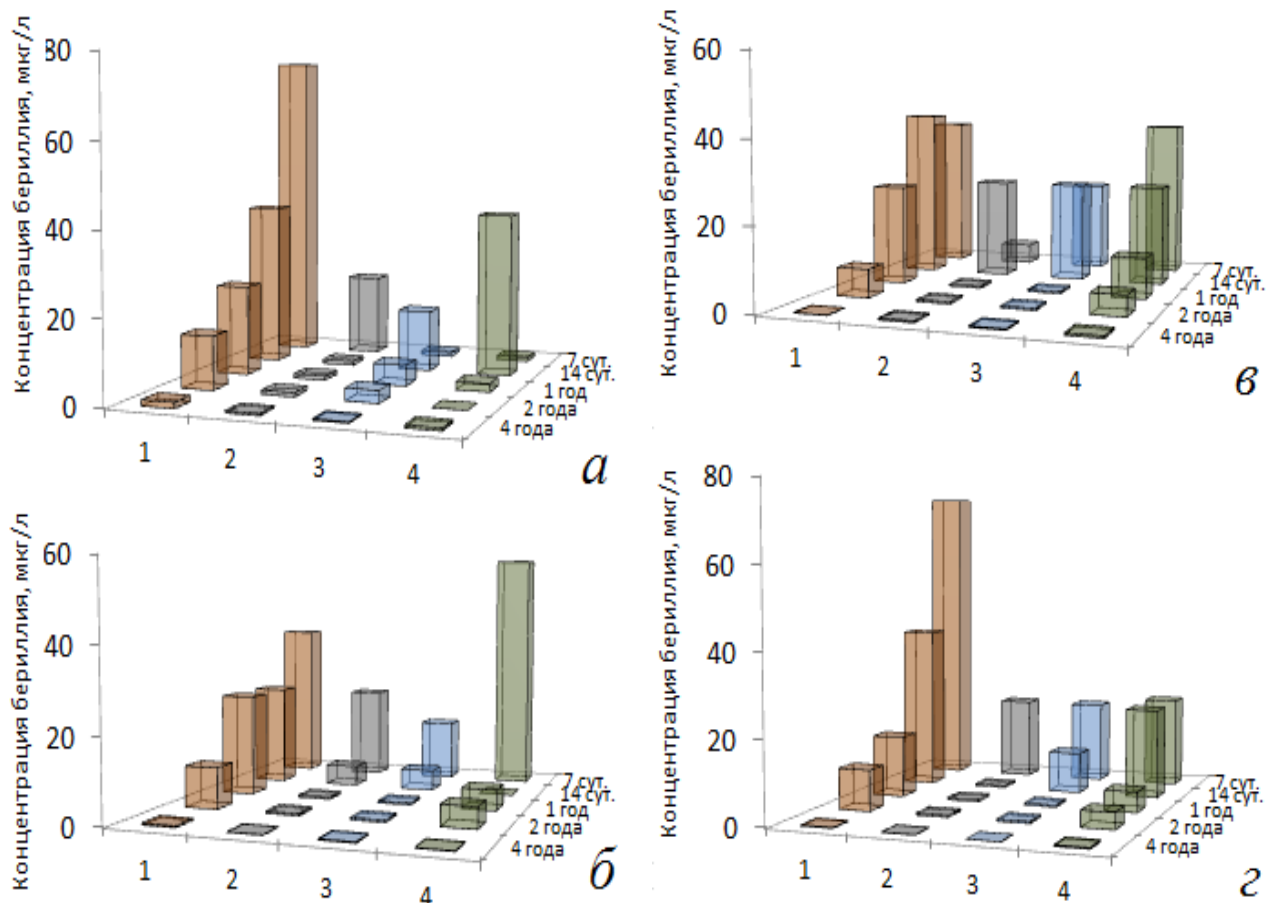
в) раствор Na_2CO_3 ;



— Состав 1 — Состав 2 — Состав 3 — Состав 4

г) раствор Na_2SO_4

Рисунок 3-9 – Доля бериллия, удерживаемого бетонными матрицами различного состава при их выщелачивании различными растворами



а) дистиллированная вода; б) раствор хлорида натрия; в) раствор карбоната натрия; г) раствор сульфата натрия

Рисунок 3-10 – Концентрация бериллия в порциях различных выщелачивающих растворов при выдержке образцов

Эксперименты показали, что наилучшие результаты по всем показателям имеют цементные компаунды, содержащие суперпластификатор 20 Gold SCC (состав № 2) и его комбинацию с воздухововлекающей и стабилизирующей добавками (состав № 3). Оба состава являются по своей природе самоуплотняющимися бетонами, что позволяет заливать ими демонтированное оборудование и изделия сложной конфигурации, не пользуясь вибраторами. Преимуществом состава № 2 является простота получения и меньшая себестоимость. Общее количество Be, перешедшего в раствор из образцов № 2 и № 3, значительно (в 5 – 8 раз) ниже, чем из образцов других составов. По некоторым характеристикам, в первую очередь морозостойкости и

водонепроницаемости, составы № 1 и № 4 хуже образцов состава № 2 и № 3, поэтому не могут быть рекомендованы для иммобилизации бериллия. Состав № 3, характеризующийся отсутствием водоотделения и большей подвижностью смеси, может быть рекомендован для иммобилизации отходов с высоким содержанием бериллия в нерастворимой форме. При этом бериллий гарантировано остается в объеме и не выходит на поверхность. Высокая морозостойкость состава № 3 гарантирует надежное удержание бериллия в течение долгого периода времени даже при надземном размещении иммобилизованных отходов. Более простой и дешёвый состав № 2 может быть использован при захоронении большого объема бериллийсодержащих отходов в подземных хранилищах, не промерзающих в зимнее время.

Характер выщелачивания, отраженный на рисунках 3-9 и 3-10, свидетельствует о том, что влияние матрицы на удержание бериллия отчетливо проявляется особенно после первой и второй порции выщелачивающего раствора. Это можно объяснить тем, что первые порции раствора выщелачивают бериллий из частиц, находящихся на поверхности бетонного образца. Этим же объясняется немонокотное изменение концентрации в растворах от порции к порции, которое наблюдается в ряде случаев.

Так как при выщелачивании бериллия различными растворами не было обнаружено количественных и качественных отличий, дальнейшие эксперименты проводили только на дистиллированной воде.

3.1.7.2 Исследования бетонных матриц на способность удерживать водорастворимое соединение бериллия – тетрафторобериллат аммония

Эксперименты по выщелачиванию иммобилизованного ФБА (рисунки 3-11 и 3-12) также показали, что модифицированные цементобетонные составы значительно лучше удерживают бериллий. Это составы 2 и 3 из таблицы 3-2. Образец № 1, не содержащий добавок, показал наихудшее удержание бериллия в бетонной матрице.

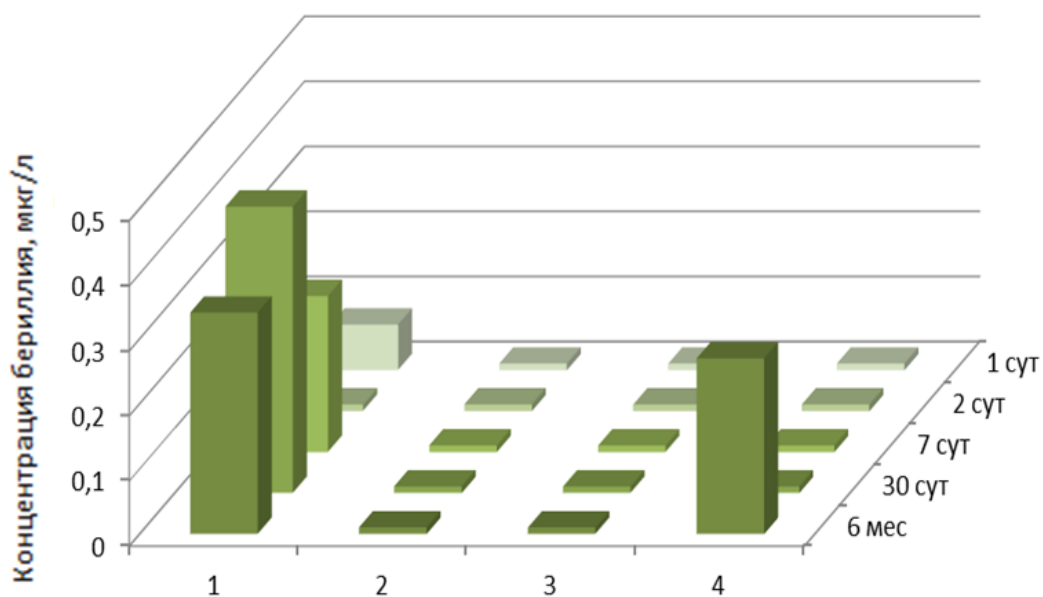


Рисунок 3-11 – Концентрация бериллия в порциях выщелачивающего раствора при выдержке образцов в H_2O дист.

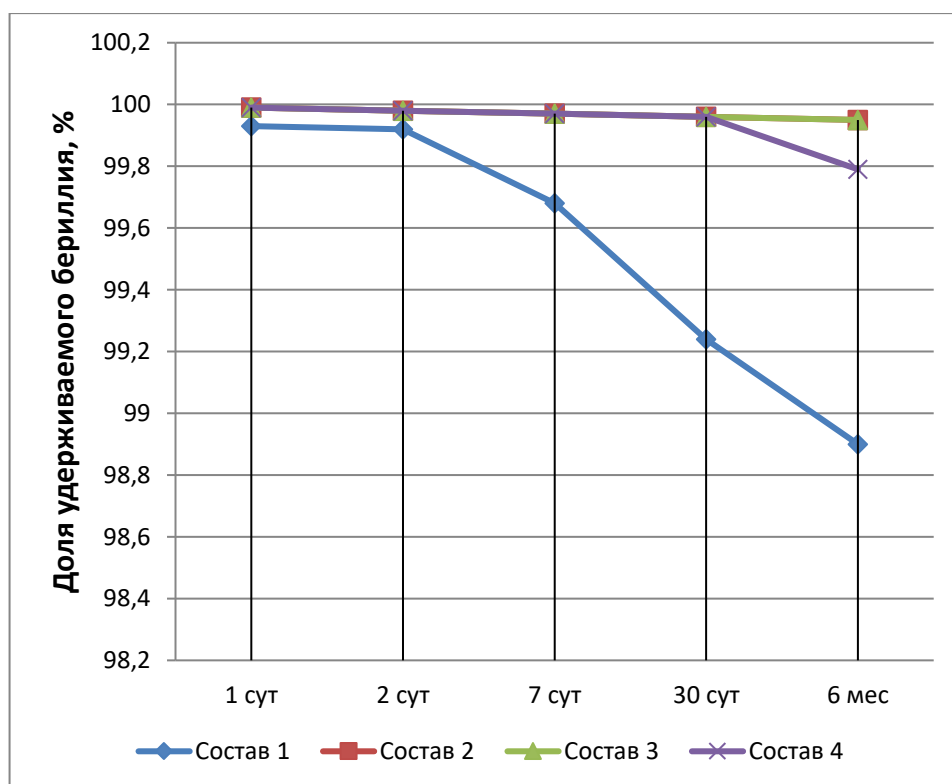


Рисунок 3-12 – Доля бериллия, удерживаемого цементобетонными образцами различного состава при их выщелачивании дистиллированной водой

Для исследования предельного количества бериллия, которое может быть прочно связано в модифицированных бетонных матрицах при иммобилизации бериллийсодержащих отходов, были изготовлены образцы из уже опробованных составов представленных в таблице 3-2 (состав № 1, № 2 и № 3), в качестве иммобилизуемой формы бериллия был использован тот же ФБА который вводили в образцы в количествах 10, 20, 30 г. для каждого бетонного состава. Для выщелачивания бериллия была использована дистиллированная вода. Образцы полностью погружали в воду, которую меняли через определенные периоды времени (1 сутки, 7 суток, 1 месяц, 6 месяцев и 1 год), направляя растворы после выщелачивания на химический анализ.

Данные результатов химического анализа всех растворов после выщелачивания представлены в таблице 3-6 и на рисунках 3-13 и 3-14.

Таблица 3-6 – Данные химического анализа растворов после выщелачивания

№ состава / содержание ФБА, г	Время выщелачивания / содержание Be, мкг				
	1 сут.	7 сут.	1 мес.	6 мес.	1 год
1/10	0,26	0,17	0,31	0,24	0,18
1/20	0,41	0,16	0,20	0,73	0,34
1/30	1,02	0,33	0,86	0,69	0,47
2/10	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01
2/20	0,11	0,02	0,09	0,02	0,01
2/30	0,49	0,38	0,41	0,24	0,28
3/10	0,08	0,02	0,04	0,02	0,01
3/20	0,14	0,09	0,12	0,05	0,02
3/30	0,52	0,44	0,49	0,31	0,30

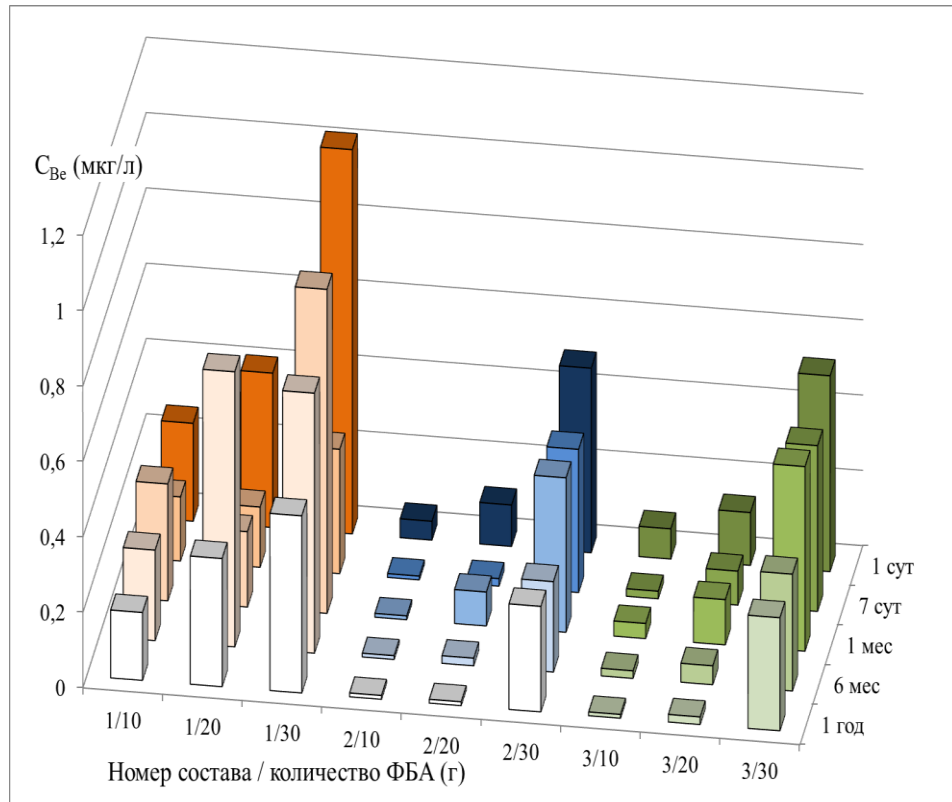


Рисунок 3-13 – Концентрации бериллия в растворах выщелачивания в зависимости от времени выдержки и количества бериллия в бетоне. Количество ФБА соответствует 700 мл – объёму каждого состава

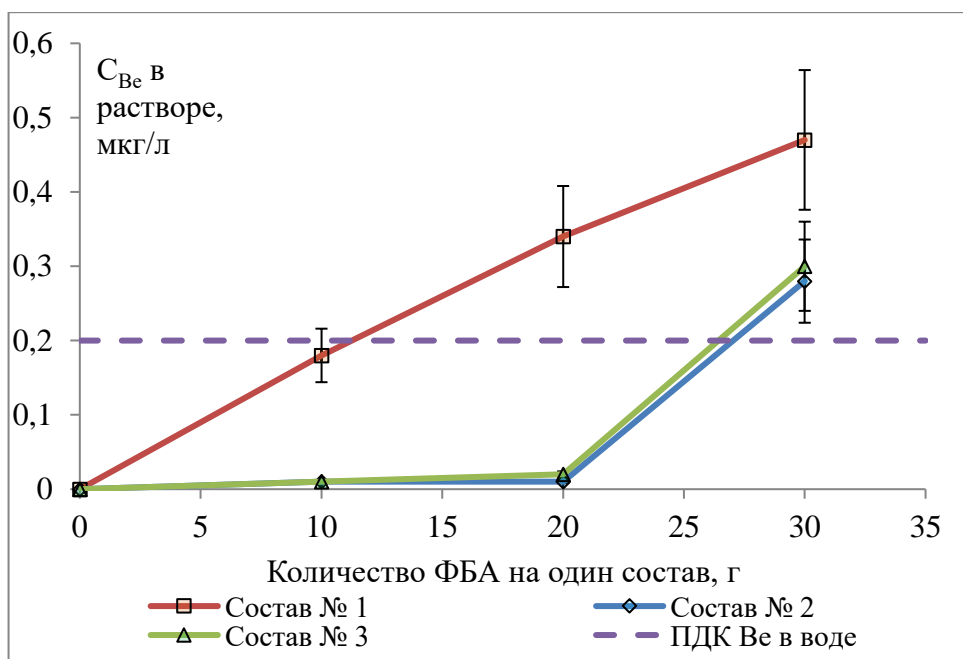


Рисунок 3-14 – Концентрации бериллия в растворах выщелачивания после года выдержки в зависимости от концентрации ФБА в образцах в сопоставлении с ПДК Be в H_2O

Эксперименты показали, что так же, как и в предыдущем случае, наилучшие результаты по всем показателям имеют цементные компаунды, содержащие суперпластификатор 20 Gold SCC (состав № 2) и его комбинацию с воздухововлекающей и стабилизирующей добавками (состав № 3).

При иммобилизации ФБА даже 20 г этого соединения, внесённые в 700 мл бетонной смеси (эквивалентно 5,9 г BeO на литр смеси), настолько надёжно связываются матрицей, что в растворах после года выщелачивания бериллий почти не обнаруживается (рисунок 3-14). Содержание бериллия в выщелачивающем растворе после контакта с образцами, содержащими суперпластификатор (составы № 2 и № 3), намного меньше ПДК бериллия в питьевой воде [80] (рисунок 3-14). Дальнейшее увеличение концентрации бериллия в бетоне приводит к скачкообразному росту содержания бериллия в растворах выщелачивания, что говорит о пороговом характере связывания бериллия модифицированными бетонными смесями. Концентрация бериллия в цементобетонных смесях 2,12 г/л является предельной для иммобилизации, выше которой даже модифицированные цементобетонные матрицы перестают удерживать бериллий. Состав № 1 без пластифицирующих добавок и в этом случае намного хуже удерживает бериллий и не имеет при этом пороговой величины концентрации бериллия, до которой можно было бы гарантировать надёжное его удержание.

Преимуществом состава № 2 является простота получения и меньшая стоимость.

Состав 3, характеризующийся отсутствием водоотделения и большей подвижностью смеси, так же может быть рекомендован для иммобилизации отходов, содержащих бериллий в растворимой форме, для хранения вне помещений, с сезонными колебаниями температуры.

3.1.8 Физико-химическое обоснование процесса выщелачивания бериллия и макрокомпонентов бетона из бетонных матриц

Несмотря на то, что бериллий в периодической системе элементов находится во IIА группе, он проявляет намного меньше сходств со своими двухвалентными соседями по группе магнием и особенно кальцием, чем с алюминием, который находится в IIIА группе. Так, кальций и магний образуют нерастворимые фториды, а фториды бериллия и алюминия растворимы, к тому же и алюминий, и бериллий образуют с избытком фторид-аниона прочные водорастворимые соединения. Гидроксиды кальция и магния в избытке щёлочи нерастворимы, а алюминий и бериллий образуют водорастворимые гидроксокомплексы. Безводные фториды, хлориды бериллия и алюминия, а также их гидриды имеют молекулярную кристаллическую решётку и склонны к образованию полимерных стеклообразных структур, чего не наблюдается у аналогичных соединений магния и кальция. И алюминий, и бериллий в металлическом виде устойчивы на воздухе благодаря своим плотным и прочным окисным плёнкам, в отличие от кальция, который быстро окисляется на воздухе и взаимодействует с водой. Близость химических свойств бериллия и алюминия объясняют очень близкими величинами отношений их зарядов к радиусам ионов. Это явление получило название «диагонального сродства».

Для определения возможных минеральных форм, которые образуются при иммобилизации водорастворимых соединений бериллия, был применён корреляционно-регрессионный анализ для определения взаимосвязи процессов выщелачивания бериллия и других компонентов бетона. Для этого были использованы результаты исследования цементобетонных образцов, содержащих бериллий, а именно химический состав растворов их выщелачивания.

Образцы для исследований в виде усечённых конусов были изготовлены также как в п. 3.1.7. Бериллий для иммобилизации использовали в виде ФБА, который вводили в серии образцов в количествах 10, 20 и 30 г, что соответствовало

массовым концентрациям бериллия в образцах 1,06 г/л, 2,12 г/л и 3,18 г/л (таблица 3-7).

Таблица 3-7 – Составы исследуемых бетонных матриц для иммобилизации ФБА

№ состава	Цемент ПЦ 500-Д0-Н, г	Песок, г	Вода, г	Содержание 20 Gold SCC, % от массы цемента	Количество ФБА на один состав, г	Массовая концентрация бериллия в образце, г/л
1/10	700	1200	324	–	10	1,06
1/20	700	1200	324	–	20	2,12
1/30	700	1200	324	–	30	3,18
2/10	700	1400	220	1,3	10	1,06
2/20	700	1400	220	1,3	20	2,12

Данные по содержанию макрокомпонентов в цементе ПЦ 500-Д0-Н, полученные ретгенофлуоресцентным методом, представлены в таблице 3-8.

Таблица 3-8 – Результаты химического анализа портландцемента ПЦ 500-Д0-Н

№ состава	Массовая концентрация компонентов, вес. %								
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	Прочие
1	42,19	36,44	7,91	5,6	4,22	1,52	0,53	0,48	1,11
2	42,26	38,02	7,53	5,66	2,52	2,2	0,6	0,46	0,75

Результаты химического анализа растворов после выщелачивания представлены в таблицах 3-9 и 3-10.

Таблица 3-9 – Данные химического анализа растворов после выщелачивания (1)

№ состава	Время выщелачивания, концентрация элементов, мкг/л															
	1 сутки				7 суток				1 месяц				6 месяцев			
	Be	Al	Ca	Fe	Be	Al	Ca	Fe	Be	Al	Ca	Fe	Be	Al	Ca	Fe
1/10	0,26	–	–	–	0,17	277	38783	202	0,31	629	17919	0,1	0,24	6	679	0,1
1/20	0,41	522	2958	4,2	0,16	576	19224	0,1	0,2	681	50342	0,1	0,73	687	23130	0,1
1/20	1,4	1033	10229	34	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1/20	1,05	886	43903	41	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1/30	1,02	2920	31304	188	0,33	399	13001	0,1	0,86	12	5440	0,1	0,69	312	19275	0,1
2/10	0,05	159	1727	5,9	0,01	–	–	–	0,01	–	–	–	0,01	–	–	–
2/10	–	–	–	–	–	94	40020	399	–	51	30364	56	–	606	11294	1,8
2/20	0,11	284	49684	24	0,02	1474	21231	180	0,09	608	22112	0,1	0,02	1,5	1218	0,1
2/20	–	506	11501	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 3-10 – Данные химического анализа растворов после выщелачивания (2)

№ состав а	Время выщелачивания, концентрация элементов, мкг/л											
	1 сутки			7 суток			1 месяц			6 месяцев		
	Na	K	Mg	Na	K	Mg	Na	K	Mg	Na	K	Mg
1/10	–	–	–	357566	220939	5385	47859	358327	3102	78798	459873	902
1/20	30482	404374	110	35791	249508	4647	65006	351957	2053	49794	442513	2528
1/20	55972	240138	3345	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1/20	108598	206722	3283	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1/30	31288	174025	4789	79438	729340	21	86675	600105	4136	83512	432285	3328
2/10	24283	162076	84	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2/10	–	–	–	24906	101918	6863	23927	110298	7860	58157	464897	2914
2/20	5681	58136	210	43397	351320	3421	47420	260235	4766	72715	482096	2295
2/20	50263	376849	257	–	–	–	–	–	–	–	–	–

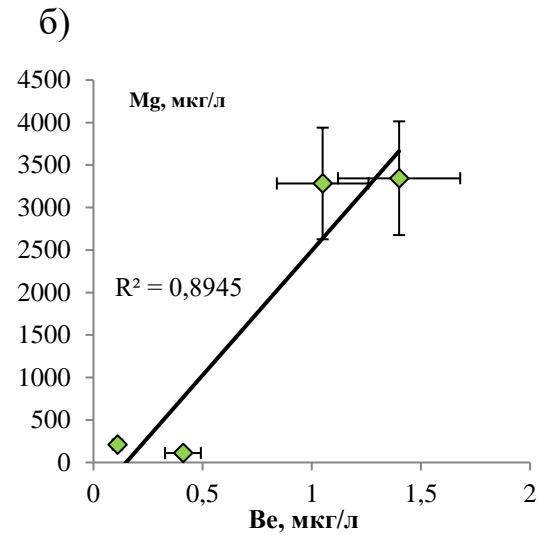
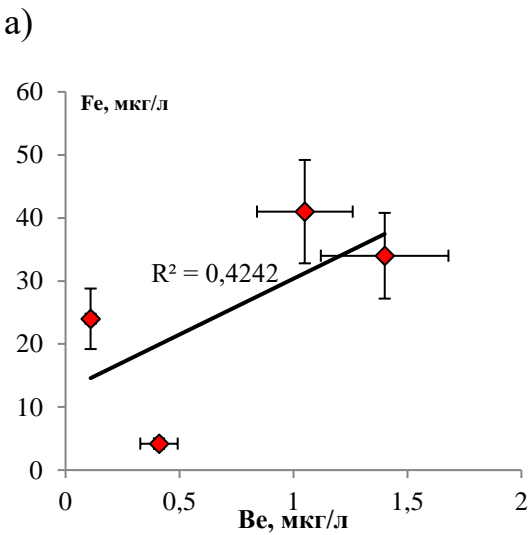
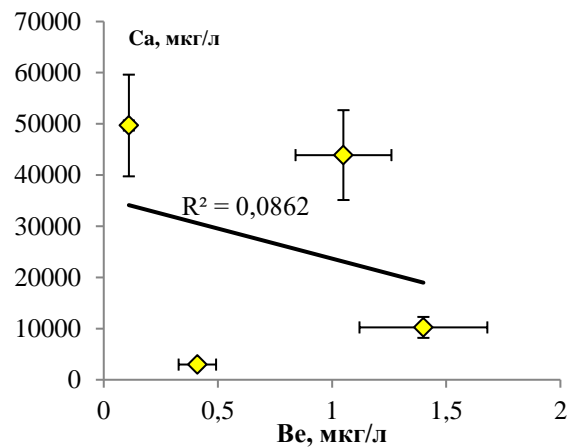
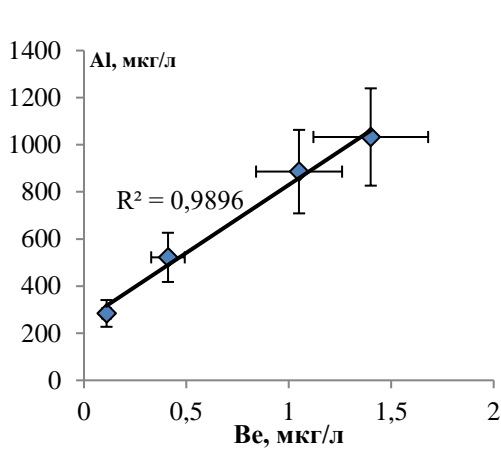
Корреляционный анализ результатов выщелачивания бериллия и других компонентов цементобетонных составов

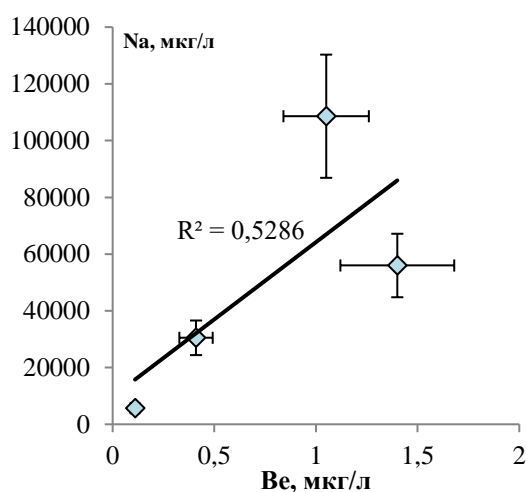
Корреляционно-регрессионный анализ является одним из методов стохастического моделирования, который широко применяется в научной практике при обработке экспериментальных и статистических данных. Он позволяет выявлять взаимосвязи между различными случайными величинами, определять значимость факторов, влияющих на протекание разнообразных процессов, и выявлять причины наблюдаемых явлений. Корреляционно-регрессионный анализ

находит применение во многих сферах науки, от химии и биологии до астрофизики и экономики [85]. В настоящей работе этот метод был использован для определения взаимосвязи процессов выщелачивания бериллия и других компонентов цементобетона.

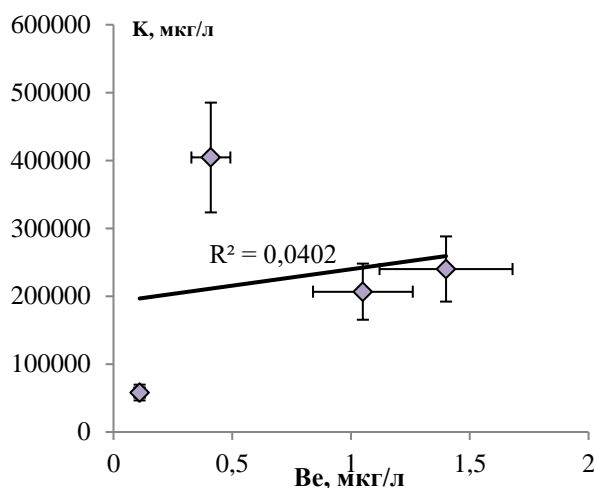
В результате анализа полученных данных (таблицы 3-9 и 3-10) были отмечены некоторые закономерности поведения компонентов цементобетонных смесей при выщелачивании. Например, железо из всех изученных образцов выщелачивается только первой порцией раствора, после одних суток выдержки. При последующей выдержке в воде железо в раствор практически не переходит. Отмечено, что во всех растворах выщелачивания в больших количествах присутствуют натрий и калий, хотя их содержание в исходном портландцементе невелико (таблица 3-8). Это легко объясняется высокой растворимостью всех соединений этих элементов. Для определения особенностей поведения бериллия при выщелачивании из цементобетонных образцов его концентрации в каждом из выщелачиваемых растворов были сопоставлены с концентрациями макрокомпонентов цементобетонных смесей. Для корректности такого сопоставления необходимо было обеспечить в образцах одинаковое содержание всех компонентов, включая бериллий. Наличие или отсутствие в составе бетонных образцов пластифицирующих добавок во внимание не принимали, поскольку это не должно было существенно влиять на минеральный состав образующегося цементного камня. Наибольшее количество исследованных образцов содержало по 20 г ФБА (таблицы 3-9 и 3-10), поэтому именно такие образцы были использованы для определения корреляции выщелачивания. Четыре проанализированных раствора соответствовали самому первому выщелачиванию, после первых суток пребывания образцов в воде, они представляли особый интерес как наиболее близкие друг к другу по условиям проведенного эксперимента. Зависимости концентраций макрокомпонентов в этих растворах от концентрации выщелоченного бериллия и коэффициенты корреляции при их линейной аппроксимации приведены на рисунках 3-15а-3-15е. Бросается в глаза явная взаимосвязь между процессами выщелачивания бериллия и алюминия (рисунок 3-

16а). Эта зависимость носит линейный характер и имеет высокий коэффициент корреляции. Корреляция концентраций бериллия с концентрациями кальция и калия практически отсутствует, для железа и натрия такая корреляция выражена довольно слабо, а для магния корреляция в этом случае достаточно высока. Важно отметить, что с учётом доверительного интервала (20 % погрешность анализа) линейная аппроксимация «алюминий-бериллий» проходит через все экспериментальные точки, а для магния, железа и натрия такого не наблюдается.





д)



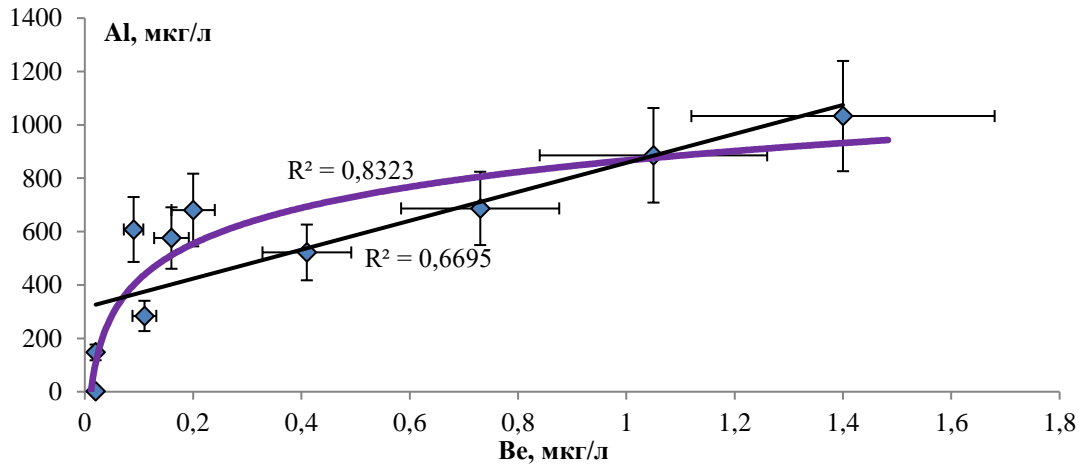
е)

Рисунок 3-15 – Сопоставление концентраций выщелоченных макрокомпонентов бетона (Al, Ca, Fe, Na, K, Mg) с концентрациями выщелоченного бериллия после первой выдержки образцов в воде в течении суток.

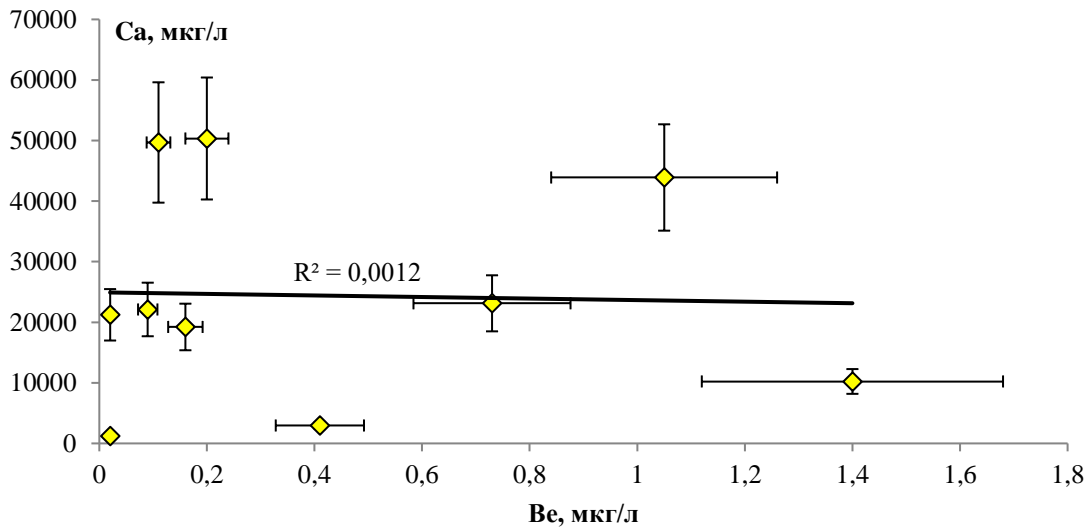
Содержание ФБА в образцах 20 г.

Следует признать, что четырёх точек слишком мало для того, чтобы делать выводы о взаимосвязи между концентрациями бериллия и других элементов. В связи с этим был дополнительно проведён анализ большего массива экспериментальных данных, в который были включены также результаты анализа растворов после 7 суток, 1 месяца и 6 месяцев выщелачивания. Оказалось, что выщелачивание бериллия в этом случае практически не коррелирует с выщелачиванием кальция, магния, натрия и калия (таблица 3-11), тогда как корреляция этого процесса с выщелачиванием алюминия опять же носит явный характер, в особенности, если вместо линейного уравнения регрессии использовать логарифмическую аппроксимацию (рисунок 3-16). Улучшение корреляции для железа при переходе к большему набору данных носит кажущийся характер, так как железо практически отсутствует во всех растворах после второго и всех последующих выщелачиваний, чего не наблюдается для бериллия. Как и в предыдущем случае, зависимость концентраций алюминия и бериллия с учётом доверительного интервала проходит через большинство экспериментальных точек.

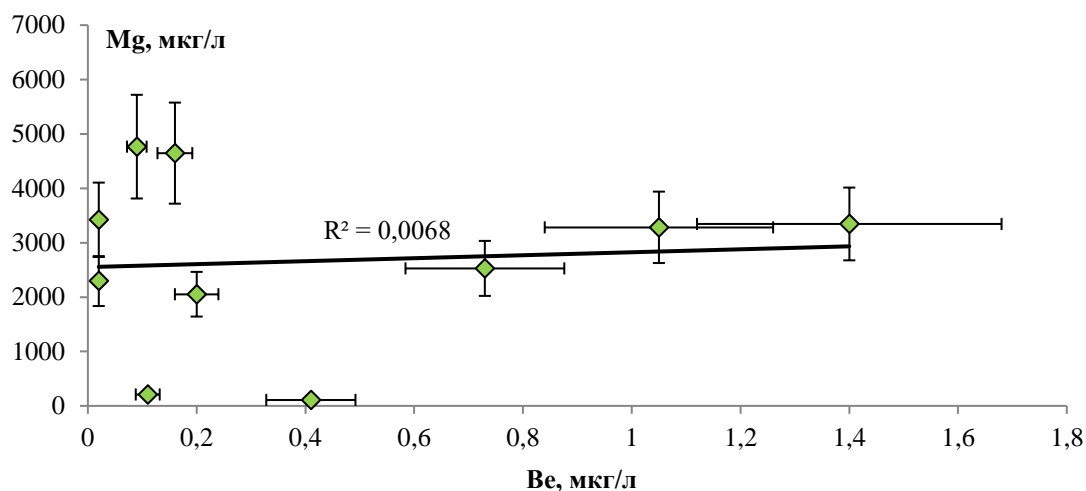
Таким образом, как в первом, так и во втором случае алюминий и бериллий продемонстрировали идентичное поведение при выщелачивании, что позволяет предположить в составе цементобетонного камня с иммобилизованным бериллием наличие химических соединений и минералов, в которые входят оба этих элемента.



а)



б)



в)

Рисунок 3-16 – Корреляция концентраций выщелоченных алюминия (а), кальция (б) и магния (в) с концентрациями выщелоченного бериллия во всех экспериментах с содержанием ФБА в образцах 20 г (выдержка 1 сутки, 7 суток, 1 месяц, 6 месяцев).

Таблица 3-11 – Поиск корреляции между массивами концентраций бериллия в растворах после выщелачивания бетона из образцов, содержащих 2,12 г Be, с концентрациями перешедших в раствор макрокомпонентов цементобетонного камня цементобетонного камня (мкг/л)

Сопоставляемые концентрации	Растворы после 1 суток выщелачивания	Растворы после 1 суток, 7 суток, 1 месяца и 6 месяцев выщелачивания
Be – Al	0,9896 (линейная)	0,6695 (линейная) 0,8323 (логарифмическая)
Be – Ca	0,0862 (линейная)	0,0012 (линейная)
Be – Fe	0,4242 (линейная)	0,5411 (линейная)
Be – Mg	0,8945 (линейная)	0,0068 (линейная)
Be – Na	0,5286 (линейная)	0,1863 (линейная)
Be – K	0,0402 (линейная)	0,0200 (линейная)

Для обоснования процесса выщелачивания бериллия из бетонной матрицы требовалось определить, в какую минеральную форму он переходит в процессе затворения бетонной смеси. Для их определения использовали косвенные методы, в том числе, приведенные выше результаты корреляционно-регрессионного анализа.

Основой состава ПЦ 500-Д0-Н, использованного в настоящей работе, является портландцементный клинкер, который является также компонентом большинства используемых в настоящее время цементов. Этот клинкер получают обжигом смеси известняка и глины, спекая её и измельчая полученный спёк. Как было сказано выше, портландцементный клинкер состоит из ряда минералов, содержание которых варьируется и определяется в первую очередь его химическим составом, то есть содержанием CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Минералы клинкера представляют собой различные комбинации основных оксидов: силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция (таблица 1-2).

Содержание силикатов кальция в портландцементном клинкере достигает 80 %. При их гидратации образуются различные гидросиликаты, а также гидроксид кальция. Основную прочность цементобетонному камню при затворении портландцемента обеспечивают именно гидросиликаты кальция – малорастворимые устойчивые соединения, прочно связанные с водой, входящей в их структуру. Образование гидроксида кальция при реакции клинкера с водой является отрицательным фактором, так как он легко выщелачивается, что способствует коррозии цементобетона.

Гипс, который всегда присутствует в составе товарных цементных смесей для стабилизации процесса твердения, склонен образовывать с алюминатами и алюмоферритами в процессе гидратации минерал эттрингит ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) и его аналоги, например соединение с составом $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$.

Для определения форм бериллия, в которых он может находиться в цементобетонном камне, были рассмотрены все минералы бериллия, известные в настоящее время (таблица 3-12) [86]. Из списка минералов бериллия были

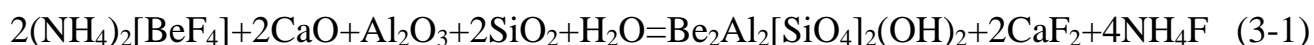
устранены те, для образования которых требуются компоненты, отсутствующие в портландцементе, например, бораты, арсенаты и фосфаты, а также минералы, содержащие другие редкие металлы, такие как литий, барий, иттрий, галлий и т.п. Также пришлось исключить из списка кандидатных форм бериллия в цементобетонной матрице такие его минералы как гельвин, гентгельвин и даналит, так как сера в их составе имеет степень окисления -2 , а в портландцементе (таблица 1-2) сера содержится исключительно в окисленном виде, так как вводится в цемент в форме гипса.

Выше было показано, что бериллию, содержащемуся в ФБА, при выщелачивании из цементобетонного камня всегда сопутствует алюминий. Это даёт основание считать, что и минеральные формы, в которых бериллий находится в составе цементобетона, обязательно должны иметь в своём составе алюминий. Кроме того известно, что все минералы, образующиеся в составе цементного камня в процессе его твердения, содержат в своём составе также воду [46]. Это означает, что в структуру минералов бериллия в цементобетонном камне должна входить вода либо гидроксильная группа. Налагаемые ограничения позволили выделить из перечня минералов бериллия эвклаз, миларит, аминовит, лейфит и бавенит, которые удовлетворяют всем вышеназванным условиям. Эти минералы были рассмотрены более подробно. Уравнения химических реакций образования этих минералов из ФБА были составлены с учётом того, что фторид-анион, входящий в состав тетрафторобериллатного аниона, способен связываться в нерастворимый и химически устойчивый флюорит (CaF_2) кальцием, содержащимся в портландцементе.

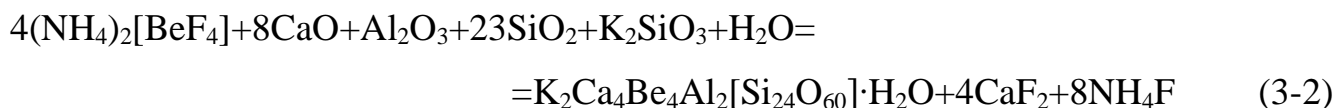
Таблица 3-12 – Минералы бериллия

Минерал (его формы)	Химическая формула	Содержание BeO, %
Бромеллит	BeO	98,02
Бехоит	Be(OH) ₂	55,56
Тааффеит	BeMgAl ₄ O ₈	11,0
Хризоберилл (александрит, цимофан)	BeAl ₂ O ₄	18,1-20,7
Фенакит	Be ₂ [SiO ₄]	45,5
Эвклаз	Be ₂ Al ₂ [SiO ₄] ₂ (OH) ₂	17,0-21,8
Бертрандит	Be ₄ [Si ₂ O ₇](OH) ₂	39,6-42,6
Гельбертрандит	Be ₄ [Si ₂ O ₇](OH) ₂ H ₂ O	34,2
Сферобертрандит	Be ₅ [Si ₂ O ₇](OH) ₄	45,2
Бериллит	Be ₅ [Si ₂ O ₇](OH) ₄ 2H ₂ O	40,0
Берилл (изумруд, аквамарин, гелиодор, воробьевит, ростерит, бацит)	Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]	10,5-14,3
Миларит	K ₂ Ca ₄ Be ₄ Al ₂ [Si ₂₄ O ₆₀]·H ₂ O	5,2
Чкаловит	Na ₂ [BeSi ₂ O ₆]	11,3-12,9
Тримерит	Ca(Mn,Fe,Mg) ₂ [BeSiO ₄] ₃	17,1
Гельвин	Mn ₄ [BeSiO ₄] ₃ S	11,0-14,2
Даналит	Fe ₄ [BeSiO ₄] ₃ S	12,7-14,7
Гентгельвин	Zn ₄ [BeSiO ₄] ₃ S	12,6
Чкаловит	Na ₂ [BeSi ₂ O ₆]	11,3-12,9
Аминовит	Ca ₂ [(Be,Al _{0,67})Si ₂ O ₆](OH) ₂ ·H ₂ O ₍₀₋₁₎	6,2
Мелифанит	Ca(Na,Ca _{0,5})[BeSi ₂ O ₆]F	9,5-11,7
Лейкофан	CaNa[BeSi ₂ O ₆]F	10,0-12,0
Эпидидимит	Na[BeSi ₃ O ₇]OH	9,6-12,9
Эвдидимит	Na[BeSi ₃ O ₇]OH	10,1-12,15
Ловдарит	Na ₂ [BeSi ₃ O ₈]2H ₂ O	6-7
Лейфит	Na ₅ BeAl ₄ Si ₁₂ O ₃₃ F·5H ₂ O	1,42-2,93
Бавенит	Ca ₄ [BeOH] ₂ Al ₂ Si ₉ O ₂₆	6,3-7,7
Гарстигит	MnCa ₆ Be ₄ O[Si ₂ O ₇] ₃ H ₂ O	11,4-11,6

Эвклаз, $\text{Be}_2\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$ – хрупкий минерал бериллия с моноклинной сингонией, образующий удлиненные призматические кристаллы. Встречается в пегматитовых жилах и в россыпях. Нерастворим в кислотах, в природе иногда ассоциируется с хлоритом и мусковитом, чешуйки которых в виде включений встречаются в кристаллах эвклаза, делая их мутными и непрозрачными. Реакция образования эвклаза из ФБА имеет следующий вид:

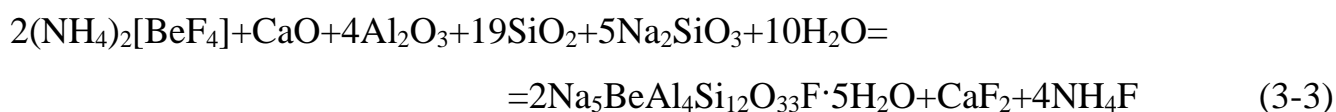


Миларит $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Be}_4\text{Al}_2[\text{Si}_{24}\text{O}_{60}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – достаточно редкий кольцевой алюмосиликат бериллия со структурой, близкой к структуре берилла, имеющий гексагональную сингонию. Встречается в пегматитах, сиенитах, гидротермальных жилах среди гранитов и гнейсов. Чаще всего образуется при метасоматическом замещении берилла, фенакита, мелифанита, реже – бертрандита. Из ФБА миларит может образовываться по следующей реакции:

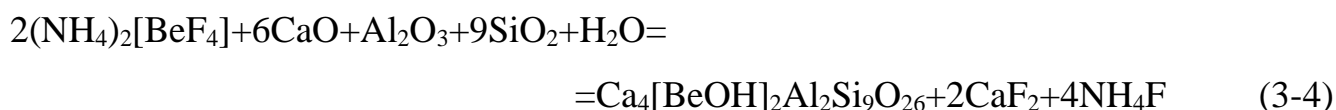


Аминовит имеет структурную формулу $\text{Ca}_2[(\text{Be}, \text{Al}_{0,67})\text{Si}_2\text{O}_6](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(0-1)}$. Этот минерал с тетрагональной сингонией встречается в железных рудах и в гидротермальных жилах, ассоциируясь с флюоритом, кальцитом и баритом.

Лейфит $\text{Na}_5\text{BeAl}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{33}\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеет структуру, переходящую от слоистой к смешанной, и относится к тригональной сингонии. Встречается в качестве вторичного позднего минерала в кавернах ультращелочных пегматитовых жил. Реакция его образования имеет следующий вид:



Бавенит $\text{Ca}_4[\text{BeOH}]_2\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{26}$ это типичный гидротермальный минерал бериллия с ромбической сингонией, образующий пластинчатые, игольчатые кристаллы и сферолиты – радиально-лучистые агрегаты. Встречается в пегматитовых месторождениях, входит в состав бериллиевых полиметаллических руд, иногда является продуктом изменения берилла. Образуется из ФБА по следующей реакции:



На первый взгляд самой предпочтительной минеральной формой бериллия в цементобетонной матрице следует признать эвклаз, в который входят и бериллий, и алюминий, и кремний, и гидратационная вода. Тем не менее, следует признать высокую вероятность образования также бавенита и аминовита, в состав которых входит ещё и кальций – основной компонент портландцемента. Отсутствие корреляции между процессами выщелачивания кальция и бериллия из цементобетонных бетонных образцов можно объяснить наличием в них заметного количества хорошо растворимого гидроксида кальция, который будет в существенной мере определять количество выщелоченного кальция [46]. В состав лейфита и миларита входят щелочные металлы натрия и калия, которых в портландцементе содержится намного меньше, чем кальция, алюминия и кремния. Образованию лейфита способствует наличие фторид-иона в его структуре, в избытке присутствующего в связи с высоким его содержанием в исходной форме ФБА (четыре атома фтора на один атом бериллия).

Таким образом, разработана физико-химическая основа процесса выщелачивания бериллия из цементобетонных матриц на основе портландцемента. Выявлена чёткая корреляция концентраций бериллия и алюминия в растворах после выщелачивания цементобетонных образцов, которые содержали бериллий, внесённый в них в виде ФБА на стадии затворения. Составлены уравнения химических реакций ФБА и компонентов цементобетонной смеси с образованием

различных минералов бериллия. Как наиболее вероятные минеральные формы бериллия при иммобилизации ФБА в цементобетонных матрицах отмечены эвклаз, бавенит и аминовит, лейфит и миларит.

Для окончательного вывода по вопросу минеральных форм бериллия было проведено рентгенофазовое исследование цементобетонных образцов с иммобилизированным ФБА.

3.1.9 Рентгенофазовое исследование цементобетонных матриц, содержащих иммобилизованный тетрафторобериллат аммония

Для определения минерального состава образцов, содержащих бериллий в форме ФБА, они были исследованы методом рентгенографического количественного фазового анализа.

Для выполнения исследований на основе портландцемента марки ПЦ 500-Д0-Н были изготовлены цементобетонные образцы в виде усечённых конусов высотой 90 мм с диаметрами оснований 40 и 65 мм. В качестве модифицирующей добавки использовали суперпластификатор 20 Gold SCC (ООО «Зика»). Бериллий в цементобетонные смеси вводили в виде водного раствора ФБА в количестве 20 и 50 г в пересчёте на сухую соль (таблица 3-13). В первый состав был внесён песок, во втором составе он отсутствовал. После 28 суток выдержки образцов от них были взяты пробы, переданные на дальнейшие исследования.

Таблица 3-13 – Составы цементобетонных образцов

№ состава	Цемент, г	Песок, г	Вода, г	Суперпластификатор 20 Gold SCC, г	ФБА, г
1	167	333	55	2,17	20
2	500	-	170	15	50

Рентгенографический анализ цементобетонных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO MPD.

Рентгенограммы исследованных образцов представлены на рисунках 3-17 и 3-18. Они свидетельствуют о сложном минеральном составе исследованных цементобетонных образцов. При этом в цементобетоне с содержанием ФБА 20 г главным минералом является кварц, остальные минералы, в основном карбонаты, присутствуют в подчиненном количестве (Приложения 4 и 5). В цементе с содержанием ФБА 50 г главными минералами являются хартурит и кальцит, остальные минералы относятся к второстепенным. Следует отметить значительное содержание в обоих образцах рентгеноаморфной фазы, сформированной кристаллитами размером менее 0,02 мкм.

Основных межплоскостных расстояний бериллийсодержащих минералов на рентгенограмме не обнаружено. Наличие на рентгенограмме гало в районе линии $3,15\text{\AA}$ свидетельствует о присутствии скрытокристаллического лейфита – единственного минерала бериллия, содержащего фторид. Образованию лейфита способствует наличие в исходной цементобетонной смеси тетрафторобериллата аммония, содержащего на один атом бериллия четыре атома фтора. Лейфит содержит одновременно бериллий и алюминий, а также пять молекул гидратной воды на одну структурную единицу минерала. Таким образом, рентгенофазовый анализ подтвердил полученные ранее выводы по результатам корреляционно-регрессионного анализа процесса выщелачивания бериллия и макрокомпонентов бетона из бетонных матриц.

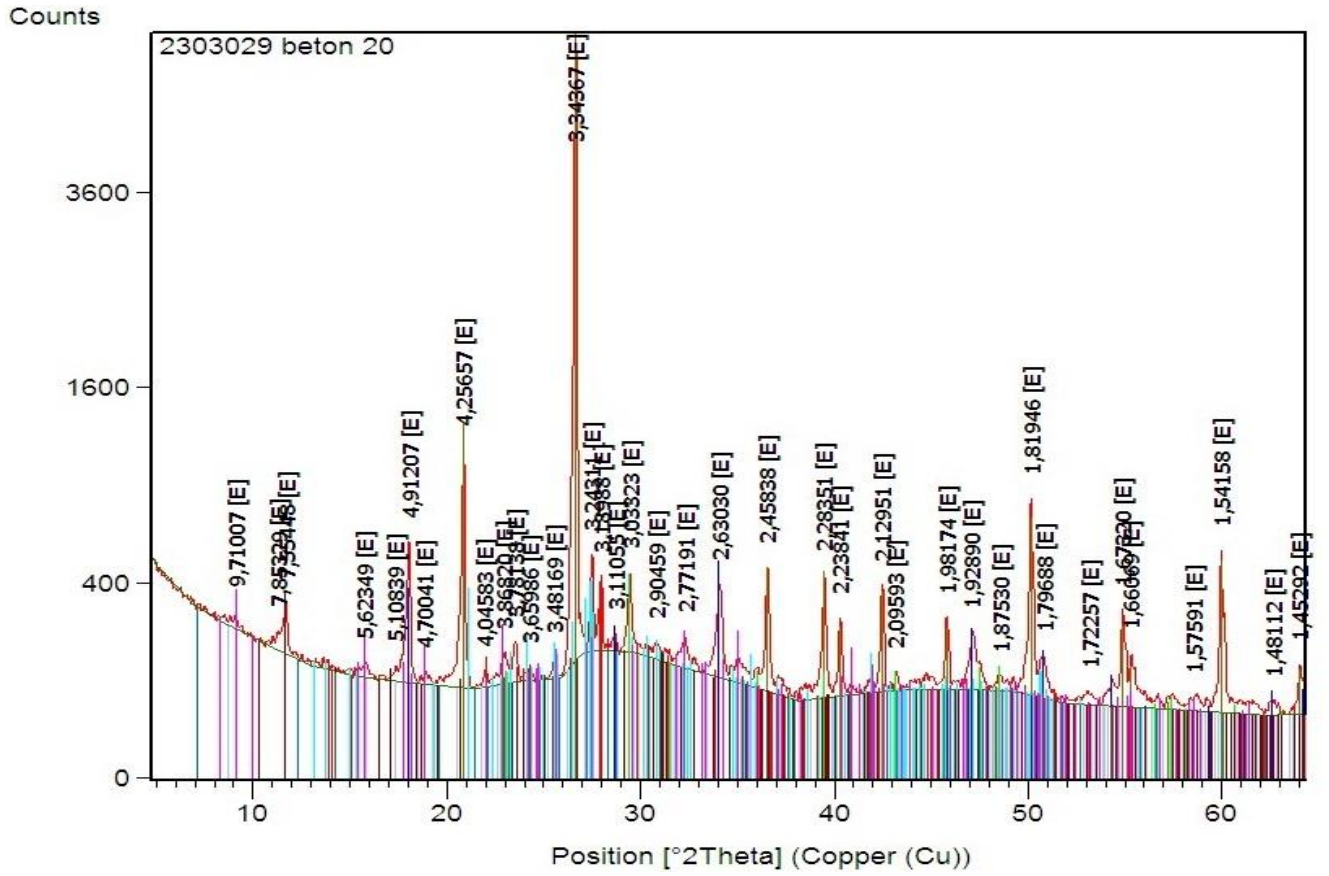


Рисунок 3-17 – Рентгенограмма цементобетона с содержанием ФБА 20 г

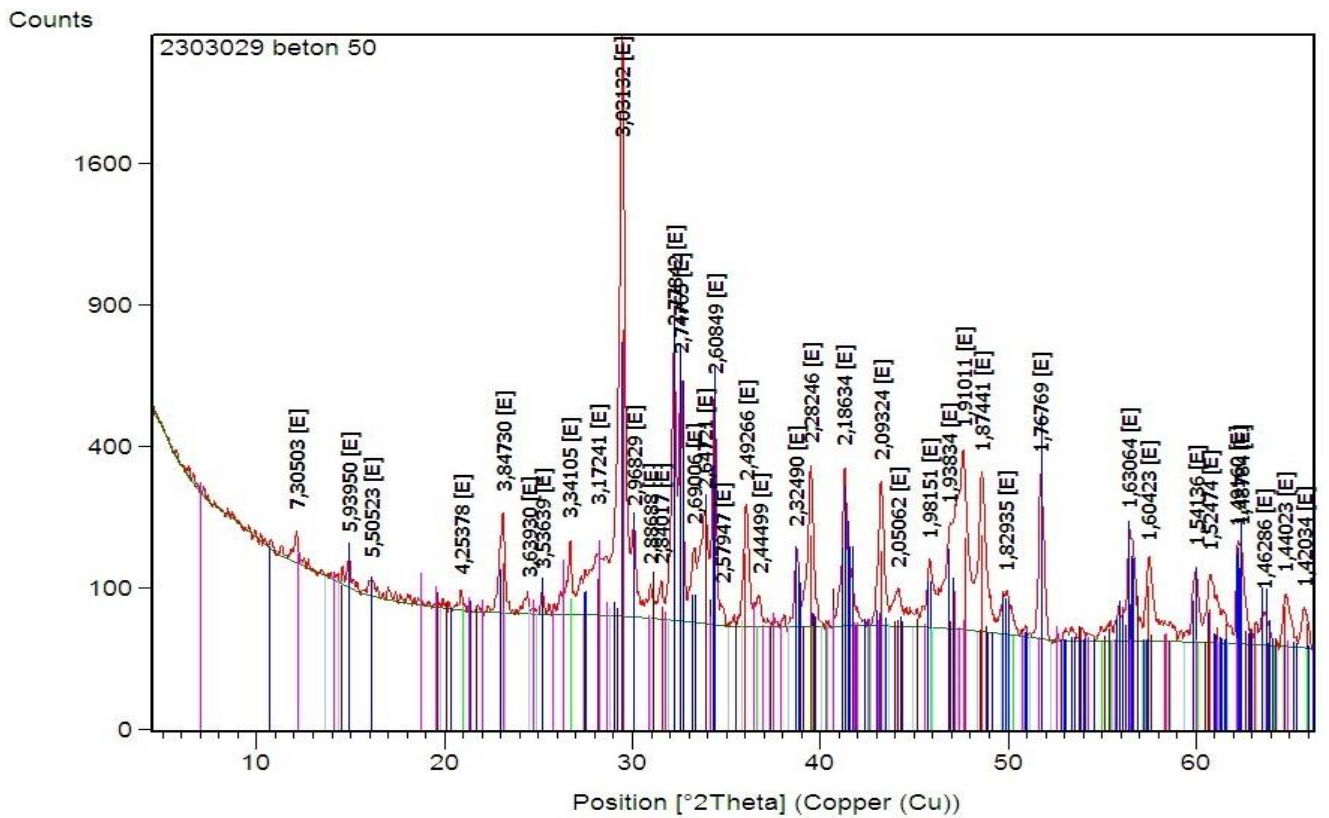


Рисунок 3-18 – Рентгенограмма цементобетона с содержанием ФБА 50 г

3.2 Иммобилизация трития

Для лучшего удержания тритированной воды был подготовлен ряд цементобетонных составов с дефицитом по воде ($V/C=0,2-0,4$), в которых, как предполагалось, вода может находиться только в химически связанном виде. Для обеспечения их необходимой текучести использовали добавки из класса поликарбоксилатов. Для исследований использовали воду с тритиевой меткой, а также её имитаторы на основе воды с содержанием изотопа водорода дейтерия.

3.2.1 Выщелачивание дейтерия из цементобетонных матриц

В последнее время в практику исследователей вошёл метод изотопного анализа воды и водных растворов на содержание дейтерия, основанный на спектроскопии поглощения света в ИК-диапазоне в многопоточных неаксиальных кюветах со сканированием по длинам волн. Для этого используют приборы типа Picarro L2130-i (рисунок 2-11) и их аналоги, которые обладают очень высокой экспрессностью и чувствительностью к изотопному составу паров воды в виде соотношения в них изотопов водорода «дейтерий–протий» и соотношения тяжёлого и лёгкого изотопов кислорода « $^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ ». В силу близости свойств изотопов водорода и их соединений представляло интерес провести оценку возможности использования этого метода для определения закономерностей поведения трития, в частности, процесса его выщелачивания из цементобетонных матриц, моделируя его поведение меткой тяжёлой (дейтериевой) воды, внесённой в цементобетонную смесь перед её затворением.

Для этого была поставлена задача сопоставить процессы выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц, исследуя их с помощью различных методик эксперимента и инструментальных методов определения изотопного состава воды выщелачивания после её контакта с цементобетонными образцами, после чего сделать вывод о приемлемости такого моделирования.

Для исследования были выбраны три варианта вяжущих: портландцемент ПЦ 500 ДОН, шлакопортландцемент ЦЕМ II/A-Ш 42,5 Н и гипсоглинозёмистый цемент ГЦ-60 (таблица 3-14). В большинство цементобетонных смесей для улучшения характеристик бетона была внесена пластифицирующая добавка Sika 20 Gold SCC.

Таблица 3-14 – Составы исследуемых цементобетонных смесей для иммобилизации D₂O и НТО

№	Состав	Вяжущее	Масса вяжущего на 1 л смеси, кг	Масса воды на 1 л смеси, кг	Добавка, г/кг вяжущего	Плотность смеси, кг/м ³
1	ПЦ0 (без добавки)	ПЦ 500 ДОН	1,342	0,572	–	1914
2	ПЦ	ПЦ 500 ДОН	1,698	0,432	8,86	2138
3	ШПЦ	ЦЕМ II/A-Ш 42,5	1,598	0,407	11,55	2014
4	ГЦ	ГЦ-60	1,706	0,384	7,1	2096

Цементобетонные образцы получали, затворяя цементы водой с повышенным содержанием дейтерия (3000 ppm D₂O). Для того, чтобы избежать изотопного обмена образцов с влагой воздуха, при изготовлении экспериментальных образцов цементобетонные смеси, содержащие дейтерий, заливали в пластиковые трубы, герметизируя их торцы. После 28 суток цементобетонные столбики извлекали из оболочки и разрезали на части абразивным кругом на малых оборотах без использования воды. Экспериментальные образцы после резки имели форму цилиндров с диаметром 21,3 мм и высотой от 15,6 до 19,4 мм (таблица 3-15). До проведения выщелачивания образцы хранили в герметичных контейнерах (рисунок 3-19).



Рисунок 3-19 – Внешний вид образцов цементобетонных смесей, содержащих оксид дейтерия

Таблица 3-15 – Характеристики цементобетонных образцов, содержащих дейтерий

№	Состав	Диаметр, d, см	Высота, с, см	Объём, см ³	Площадь поверхности, см ²	Масса воды в образце, г	Масса воды выщелачивания, г
1	ПЦ0 (без добавки)	21,3	16,422	5,85	18,11	3,345	20,068
2	ПЦ	21,3	16,143	5,75	17,92	2,484	20,013
3	ШПЦ	21,3	15,588	5,55	17,55	2,259	20,039
4	ГЦ	21,3	15,349	5,47	17,39	2,099	20,058

Выщелачивание оксида дейтерия из цементобетонных образцов исследовали путем их погружения в герметичные банки с 20-26 мл дистиллированной воды природного изотопного состава, соответствующего Москве и Московской области (143,8 ppm D₂O) при температуре 25 °С, не меняя воду в процессе всего эксперимента. Объем воды для выщелачивания подбирали минимально необходимый для того, чтобы образцы были полностью погружены в воду. Результаты анализа в этом случае отражали интегральные зависимости выщелачивания дейтерия из образцов. Пробы воды для изотопного анализа (1 мкл) периодически отбирали шприцем через резиновую септу. Определение изотопной концентрации дейтерия в пробах воды от выщелачивания цементобетонных образцов проводили по 2.3.7.

3.2.2 Выщелачивание трития из цементобетонных матриц

Исследования по выщелачиванию оксида трития (НТО) проводили совершенно иначе, руководствуясь [83]. Для испытаний были изготовлены образцы кубической формы 2х2х2 см (рисунок 3-20, таблица 3-16) из цементобетонных смесей различного состава. Для их затворения использовали воду с удельной активностью по тритию $1,0 \cdot 10^7$ Бк/мл. После заливки цементобетонных тритийсодержащих смесей в формы полученные образцы также были выдержаны в течение 28 суток с целью формирования структуры цементобетона в условиях, исключающих изотопный обмен с влагой воздуха.

Таблица 3-16 – Характеристики цементобетонных образцов, содержащих тритий

№	Состав	Длина, а, см	Ширина, б, см	Высота, с, см	Объём, см ³	Площадь поверхности, см ²	Масса воды в образце, г
1	ПЦ0 (без добавки)	2,05	2,00	1,95	8,00	23,995	4,573
2	ПЦ	2,05	2,05	1,90	7,98	23,985	3,450
3	ШПЦ	2,05	2,00	2,00	8,20	24,40	3,336
4	ГЦ	1,95	2,10	1,95	7,99	23,985	3,066

Выщелачивание трития проводили в герметичных банках последовательно порциями воды объемом 80 мл, заменяя их на свежую воду после 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 суток выщелачивания. Воду, контактировавшую с образцами, анализировали на содержание трития. Активность растворов после выщелачивания трития из цементобетонных образцов определяли по 2.3.8.



Рисунок 3-20 – Внешний вид образцов цементобетонных смесей, содержащих оксид трития

3.2.3 Сопоставление процессов выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц

На основе данных изотопного анализа и активности трития в растворах выщелачивания двух серий экспериментов были определены степени выщелачивания изотопов водорода и другие характеристики цементобетонных образцов, содержащих дейтерий и тритий, на основе чего было проведено их сопоставление.

Степень выщелачивания дейтериевой воды вычисляли по формуле (3-5):

$$F = \frac{(C_{\tau} - C_0)}{(C_{\infty} - C_0)} \quad (3-5)$$

где C_0 , C_{τ} и C_{∞} это концентрации дейтерия в воде выщелачивания соответственно в начальный, в текущий моменты времени и при полном изотопном уравнивании воды, содержащейся в цементобетонных образцах, с водой выщелачивания.

Степень выщелачивания трития из цементобетонных образцов определяли как отношение суммарной активности всех порций воды, контактировавшей с образцом на текущий момент времени, к исходной активности трития в соответствующем образце.

Экспериментальные зависимости концентрации D_2O в выщелачивающих растворах от продолжительности выщелачивания (рисунок 3-21) не позволяют непосредственно судить об эффективности удержания дейтерированной воды цементобетонными матрицами, так как её содержание в исходных образцах и количество воды, использованной для выщелачивания, в каждом случае было различным (таблица 3-15).

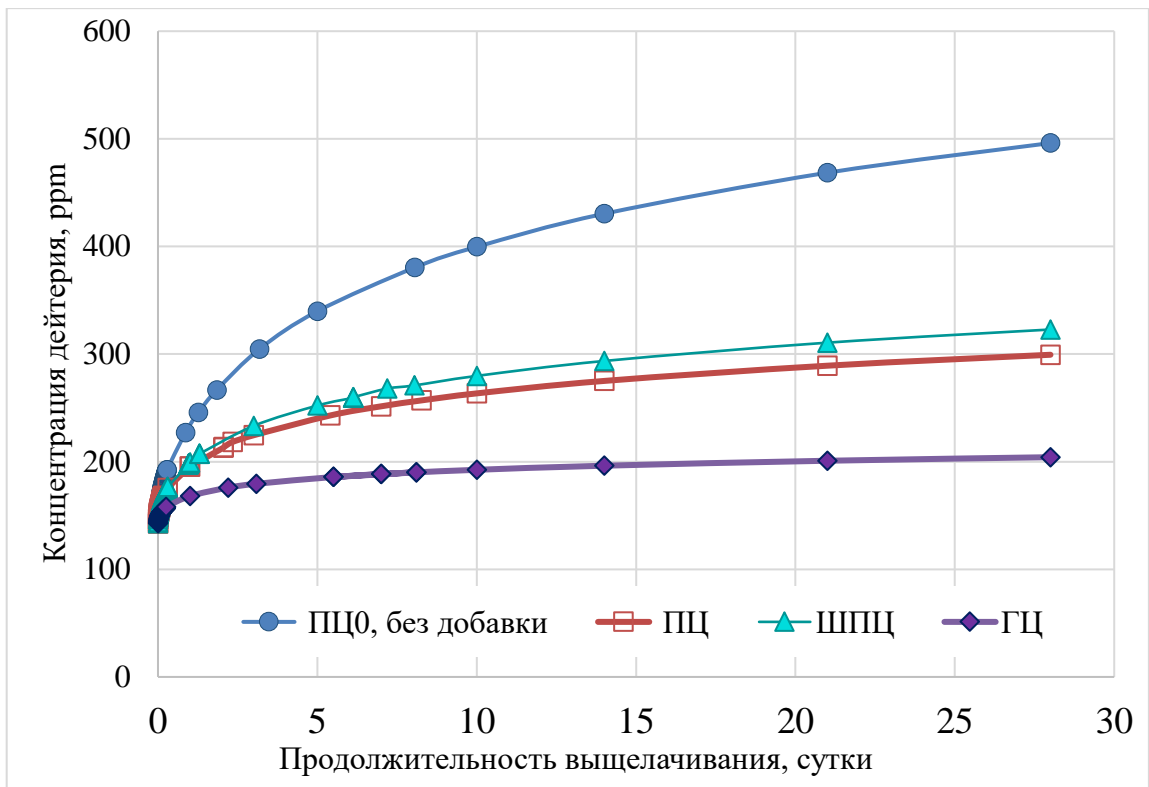


Рисунок 3-21 – Изменение концентрации дейтерия в растворах выщелачивания со временем

Намного более информативны в этом смысле зависимости степени выщелачивания D_2O от продолжительности этого процесса (рисунок 3-22). Использование пластифицирующей добавки снижает степень выщелачивания D_2O почти в два раза. Лучше всего удерживает D_2O гипсоглинозёмистый цемент ГЦ-60, наихудшие характеристики показал состав на основе шлакопортландцемента ЦЕМ Ш/А-Ш 42,5.

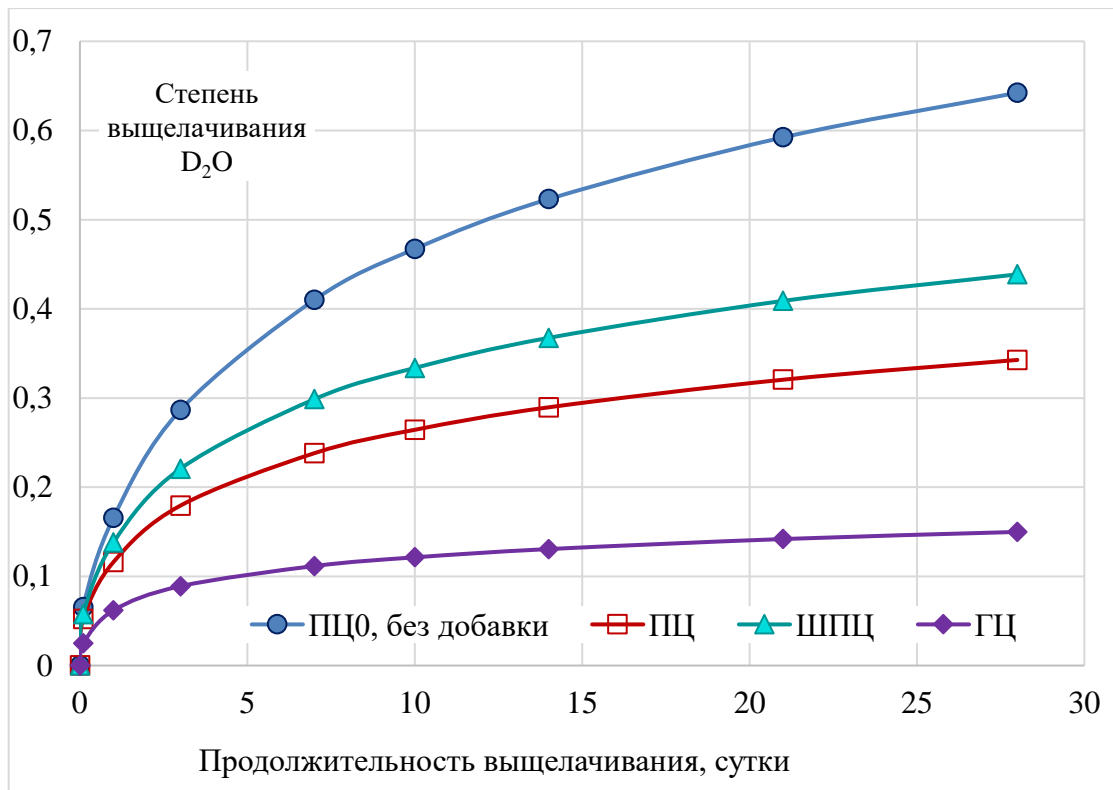


Рисунок 3-22 – Степень выщелачивания дейтерия из цементобетонных образцов в разные моменты времени

По результатам анализа проб воды, контактировавшей с цементобетонными образцами, содержащими тритий (рисунок 3-23), можно сказать, что закономерности его выщелачивания в целом совпадают с предыдущими результатами по выщелачиванию дейтерия. Для более детального сопоставления на основе полученных данных были получены интегральные величины степени выщелачивания трития, аналогичные приведенным на рисунке 3-22 зависимостям степени выщелачивания дейтерия.

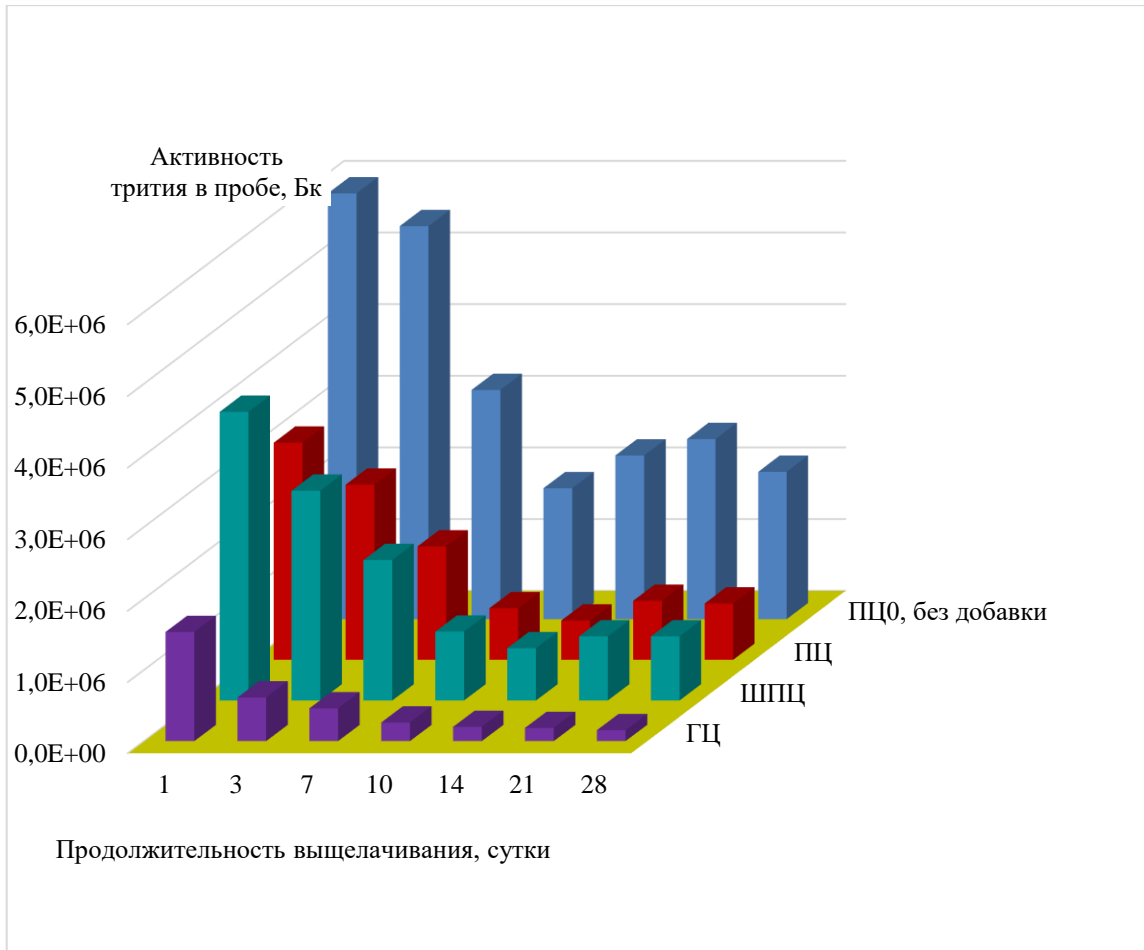


Рисунок 3-23 – Активность трития в растворах при его выщелачивании

Зависимости степени выщелачивания трития от времени (рисунок 3-24) очень схожи с соответствующими зависимостями для дейтерия (рисунок 3-22). Регрессионно-корреляционный анализ этих двух величин, соответствующих 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 суткам выщелачивания, показал их сильную корреляцию между собою, как для отдельных выборок, так и для всего массива экспериментальных данных (таблица 3-17, рисунок 3-25).

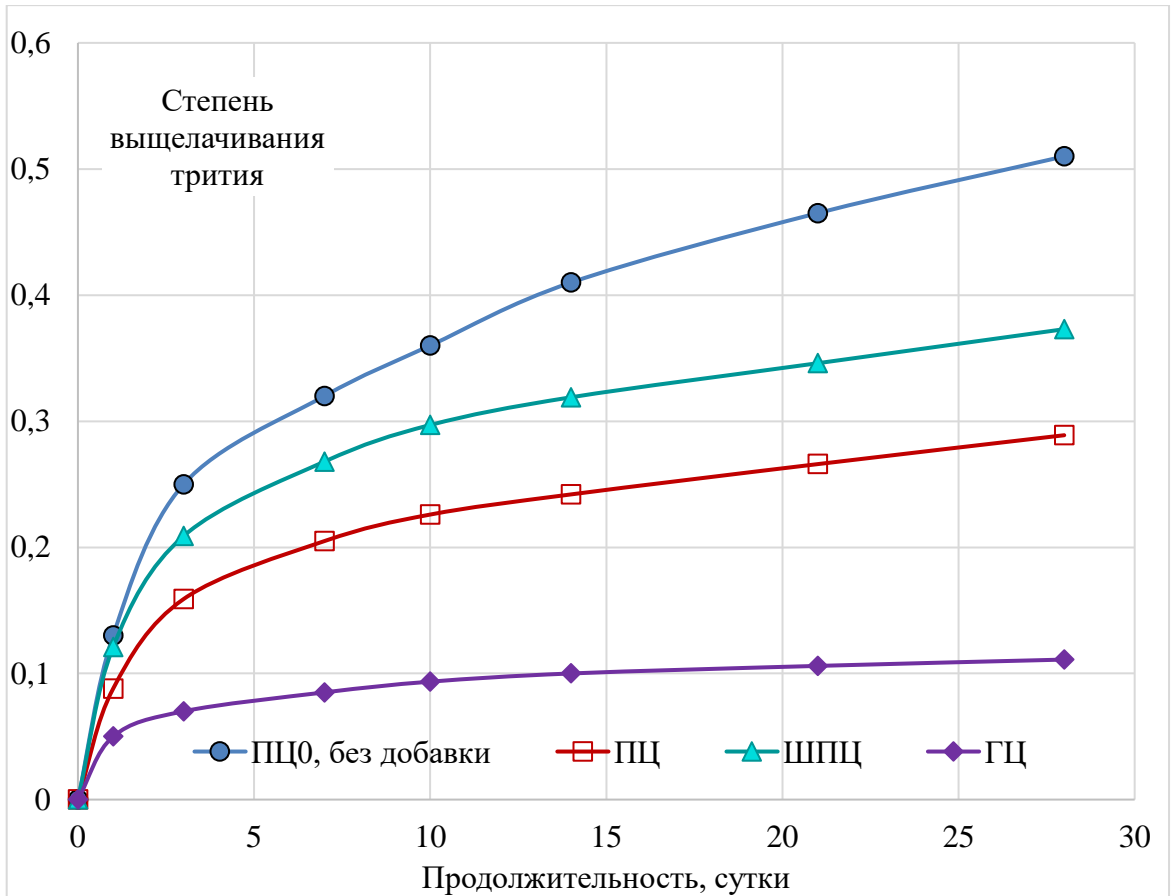


Рисунок 3-24 – Интегральная зависимость доли трития, перешедшего из цементобетонных образцов в раствор, от продолжительности выщелачивания

Таблица 3-17 – Корреляция степени выщелачивания трития со степенью выщелачивания дейтерия для линейной зависимости $y=Ax+B$

№	Состав	Наклон, А	Свободный член, В	Коэффициент корреляции, R^2
1	ПЦ0 (без добавки)	0,7684	0,0105	0,9941
2	ПЦ	0,8526	-0,0025	0,9928
3	ШПЦ	0,8138	0,0197	0,9927
4	ГЦ	0,6983	0,0075	0,998
	Все данные	0,8085	0,0038	0,9914

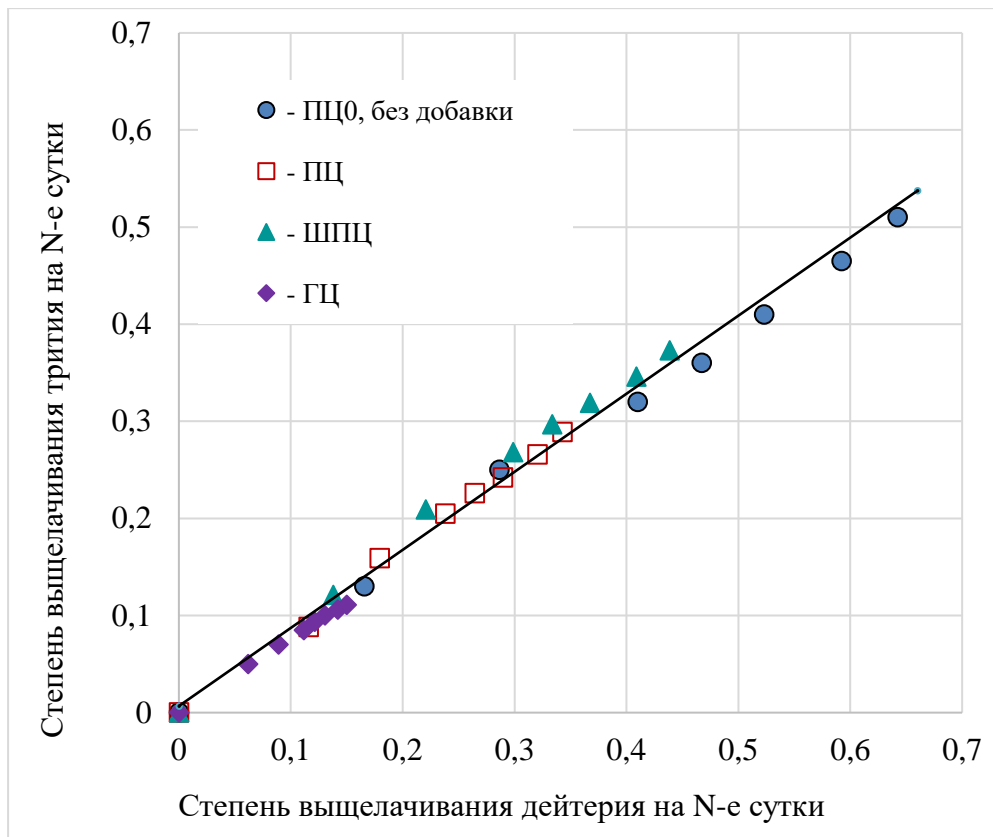


Рисунок 3-25 – Корреляция интегральной степени выщелачивания трития из цементобетонных образцов со степенью выщелачивания дейтерия

Очень сильная корреляция между собою характеристик процессов выщелачивания трития и дейтерия ($R^2=0,995$), на которую не влияет различие методик экспериментов и методов анализа для разных серий экспериментов, даёт все основания использования оксида дейтерия (тяжёлой воды) в качестве имитатора оксида трития при исследовании свойств цементобетонных матриц. Ход зависимостей на рисунках 3-22 и 3-24 полностью идентичен, значит по данным выщелачивания дейтерия можно делать вывод о преимуществах и недостатках той или иной цементобетонной матрицы в отношении иммобилизации тритийсодержащих отходов. Следует отметить, что на процессы выщелачивания изотопов водорода заметно влияет форма и размеры образцов. Для оценки масштабного фактора требуется проведение дополнительных экспериментов с цементобетонными образцами различных размеров и формы, что намного проще, дешевле и безопаснее сделать на образцах с дейтериевой меткой, чем с меткой

трития. Тем не менее, закономерности выщелачивания дейтерия и трития повторяются в пределах серий образцов приблизительно равного размера и формы, что позволяет сопоставлять эффективность иммобилизации трития различными цементобетонными составами.

В заключение по измеренным активностям выщелачивающих растворов был проведен расчёт скорости выщелачивания трития в разные моменты времени (рисунок 3-26). Скорость выщелачивания со временем замедляется, но постоянных значений не достигает.

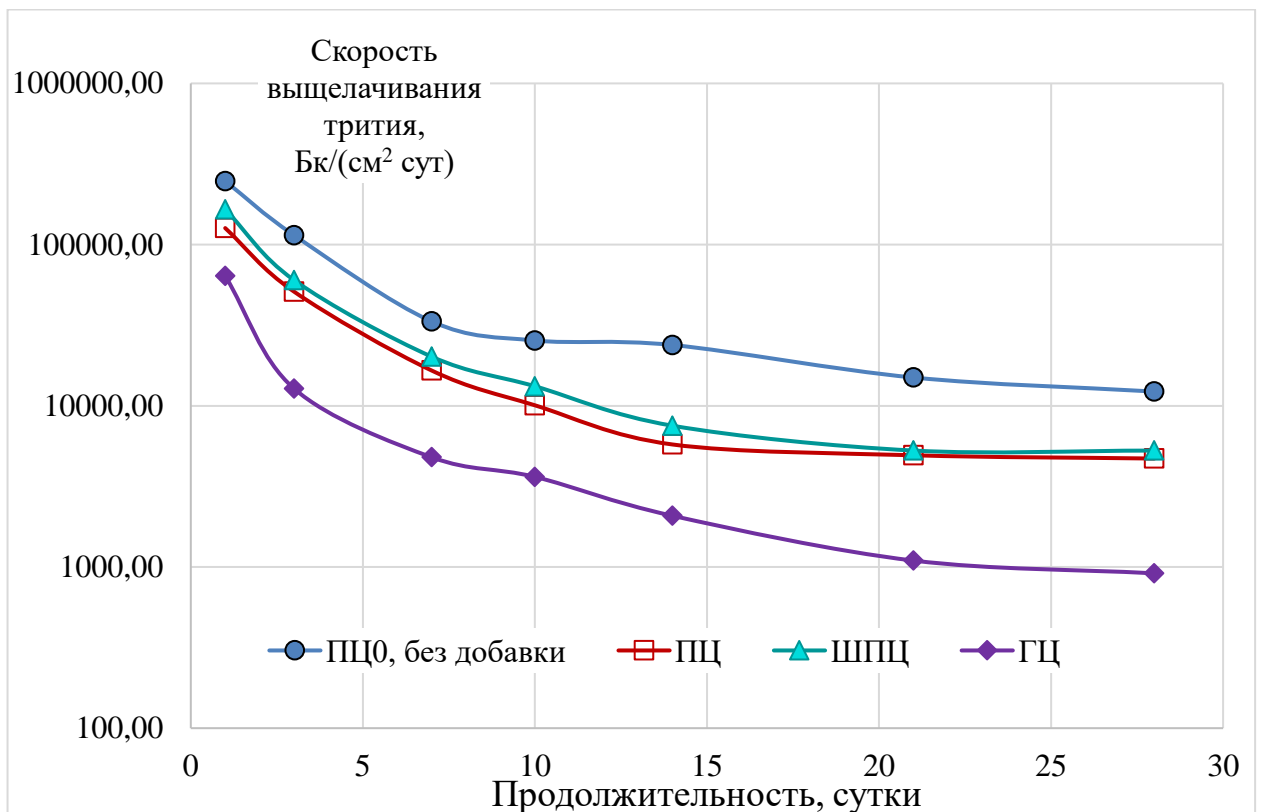


Рисунок 3-26 – Скорость выщелачивания трития из цементобетонных образцов

Ранее было установлено, что использование пластифицирующей добавки при иммобилизации высокотоксичных отходов существенно улучшает такие эксплуатационные характеристики цементобетонных композитов как прочность, водонепроницаемость и морозостойкость. Результаты настоящей работы показали, что образцы без добавок характеризуются также намного большей эффективностью выщелачивания, чем все остальные образцы. Существенно более

стойким к выщелачиванию оксидов дейтерия и трития оказался состав на основе гипсоглинозёмистого цемента. Хотя смеси с повышенным содержанием глинозема лучше прочих удерживают тритий, этого всё равно недостаточно для того, чтобы обойтись при иммобилизации трития без дополнительных барьеров.

Таким образом, в работе были сопоставлены процессы выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц, исследованных с помощью различных методик эксперимента и инструментальных методов определения изотопного состава воды выщелачивания. Это подтвердило возможность использования оксида дейтерия (тяжёлой воды) в качестве имитатора оксида трития при исследовании свойств цементобетонных матриц. Коэффициент корреляции степени выщелачивания трития со степенью выщелачивания дейтерия для двух серий экспериментов составил величину $R^2=0,9914$. Наилучшие характеристики по удержанию трития и дейтерия в цементобетонной матрице показал состав на основе гипсоглинозёмистого цемента.

3.2.4 Диффузия трития через мембрану из цементобетонного состава

После определения закономерностей изотопного обмена был проведён эксперимент по проницаемости тритийсодержащей воды через цементобетонный образец. Для определения скорости диффузии трития (НТО) через цементобетонный образец была изготовлена цилиндрическая мембрана диаметром 21,3 мм и толщиной 2 мм. Эксперимент проводили на установке, представленной на рисунке 3-27 при стандартных условиях, без разности давлений воды по обе стороны образца, но с разной концентрацией трития в воде: $4,7 \cdot 10^4$ Бк/мл и 0,95 Бк/мл соответственно. Перед каждым измерением производили тщательное перемешивание объема жидкости. Измерение концентрации трития выполняли по 2.3.8. Перед каждым измерением производили тщательное перемешивание объема жидкости. Убыль массы в результате пробоотбора учитывалась при определении количества перенесённого трития.



Рисунок 3-27 – Установка для определения проницаемости цементобетонных образцов по тритию

Коэффициент диффузии трития рассчитывали по схеме с постоянной концентрацией диффундирующего вещества, изложенной в работе [87]. Изменением содержания трития в исходном растворе НТО пренебрегали. Тогда количество прошедшего через мембрану вещества, Q , можно рассчитать по уравнению

$$Q = S\delta \left[\frac{D_{\text{ВН}}}{\delta^2} t - \frac{\varepsilon}{6} \right] \quad (3-6)$$

где δ – толщина образца, м;

ε – пористость, %;

S – площадь образца, м;

$D_{\text{вн}}$ – диаметр образца, м;

t – время, с.

Далее по методу наименьших квадратов определяли значение коэффициента диффузии, при котором различие между теоретическими и экспериментальными значениями количества прошедшего через мембрану трития минимально. Экспериментальные данные и результаты моделирования показаны на рисунке 3-28.

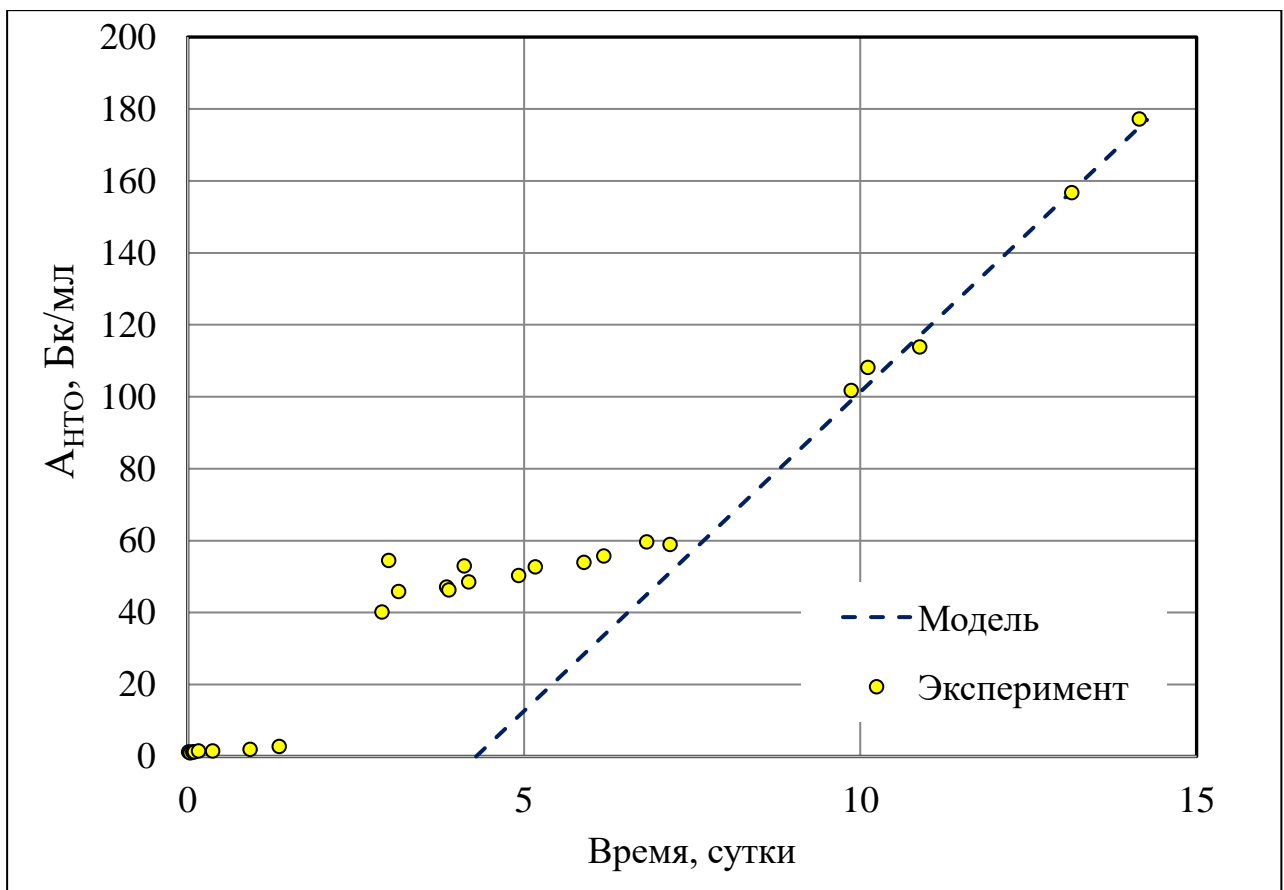


Рисунок 3-28 – Изменение активности трития на выходе из образца

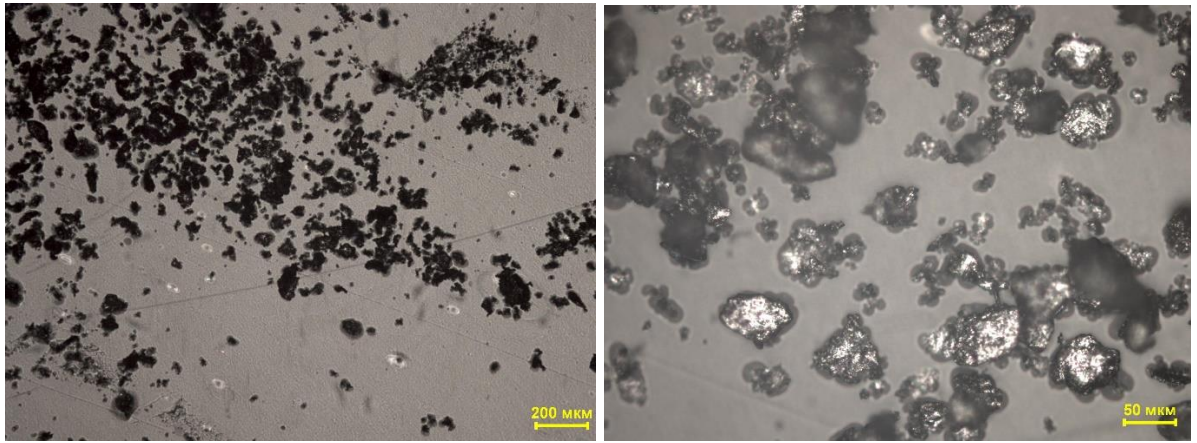
Из данных графика видно, что кривая имеет два участка увеличения концентрации трития: первый – исходное содержание трития в образце, второй –

тритий, диффундировавший сквозь мембрану. Экспериментальные диффузионные данные $1,95 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ хорошо совпали с ранее полученными данными $2,27 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ [42] и $2,54 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ [43], а также с результатами предыдущих экспериментов. Если принять, что предельная глубина водопроницаемости цементобетона составляет около 150 мм, то в случае подтопления бетонных изделий с тритийсодержащими РАО грунтовыми водами время выхода трития с такой глубины составит приблизительно 300 дней. При открытом хранении таких изделий обязательным условием является наличие гидроизоляции или внешней металлической оболочки.

3.3 Иммобилизация материалов, содержащих бериллий и тритий, в цементобетонных матрицах

В настоящей работе рассматривался вопрос о исследовании процессов иммобилизации в цементобетонных матрицах оплавленных бериллиевых порошков, содержащих тритий, которые бы выступали в качестве имитатора высокотоксичных бериллий-тритиевых отходов ИТЭР и других перспективных термоядерных установок. Если влияние тритиевой метки (НТО) в цементном камне на процесс иммобилизации бериллия не может быть значимым, то бериллий, химически взаимодействуя с компонентами цементобетонной смеси, гипотетически может влиять на структуру цементного камня и опосредованно сказываться на процессе иммобилизации трития.

В качестве имитатора бериллиево-тритиевых отходов ИТЭР был использован оплавленный бериллиевый порошок крупностью не более 56 мкм (рисунок 3-29), загрязненный тритием в форме воды с тритиевой меткой.



а)

б)

Рисунок 3-29 – Внешний вид бериллиевого порошка, используемого для его иммобилизации.

Исследования по выщелачиванию трития проводили, руководствовались [83]. Согласно [83] для испытаний были изготовлены кубики размером 2х2х2 см из цементобетонной смеси на основе портландцемента ПЦ 500, в состав которых входил порошок бериллия (0,19 % масс.) и тритий в виде воды с удельной активностью 10^7 Бк/мл, которую использовали для затворения смеси. В ряд цементобетонных смесей вносили пластифицирующую добавку Sika 20 Gold SCC. Контрольные образцы состава Т-1 были изготовлены без добавки бериллия для определения его влияния на удержание трития цементобетонной матрицей. Состав смесей приведён в таблице 3-18.

Таблица 3-18 – Составы исследуемых смесей для иммобилизации BeO

Состав	Цемент, г	Песок, г	Вода с меткой трития, г	Добавка Sika 20 Gold SCC, г	Бериллий, г
Т-1	14	25,8	4,2	0,2	0,084
BeТ-0	14	23,65	6,4	–	0,084
BeТ-1	14	25,8	4,2	0,2	0,084

Экспериментальные образцы после заливки в формы были выдержаны в течение 28 суток с целью формирования структуры цементобетона.

Выщелачивание бериллия и трития проводили в герметичных банках порциями воды объемом 80 мл, заменяя их на свежую воду после 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 суток выщелачивания (рисунок 3-30). Данные, полученные для двух образцов одинакового состава, усредняли. Результаты выщелачивания приведены в таблице 3-19.

Анализ водных растворов на содержание бериллия проводили атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией на приборе «МГА-1000». Содержание трития в растворах определяли по 2.3.8.



Рисунок 3-30 – Внешний вид иммобилизованных бериллиево-тритиевых отходов и процесс их выщелачивания

На рисунке 3-31 приведены результаты анализов проб воды, контактировавшей с цементобетонными образцами.

Легко видеть, что поведение трития в образцах, содержащих и не содержащих бериллий, полностью идентично и характеризуется высокой скоростью его выщелачивания в воду. Использование пластифицирующей добавки снижает количество воды, затворяемой цементом, и соответственно снижает выход трития. Бериллий из образцов бетона с добавкой суперпластификатора Sika 20 Gold SCC практически не переходит в выщелачивающий раствор, тогда как образцы, изготовленные без использования пластификатора, заметно выделяют бериллий при выщелачивании цементобетонных образцов водой. Выщелачивание

третия вначале идёт очень быстро, что связано с высокой подвижностью и обменоспособностью трития, находящегося в крупных порах. Затем происходило замедление процесса выщелачивания, связанное с переходом процесса изотопного обмена в глубинные поры.

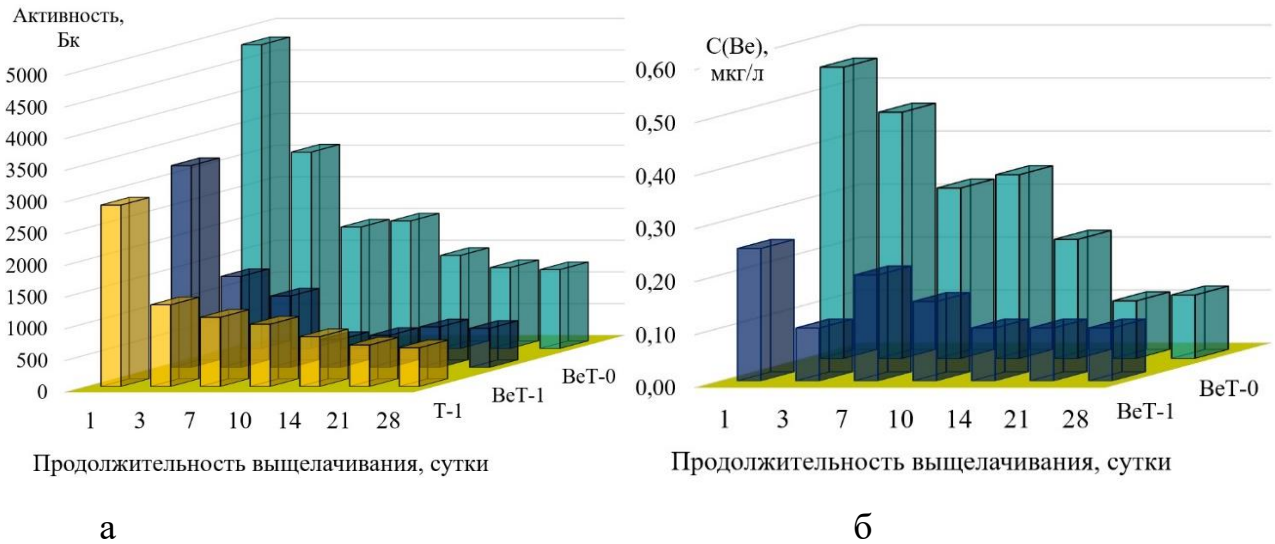


Рисунок 3-31 – Содержание трития (а) и бериллия (б) в растворах после выщелачивания

За 28 суток из цементобетонного образца BeT-0, не содержащего пластификатора, выщелачивается почти половина всего заключённого в нём трития. Из образцов, приготовленных с использованием пластификатора, за это же время выходит около третьей части всего введённого в них трития (рисунок 3-32).

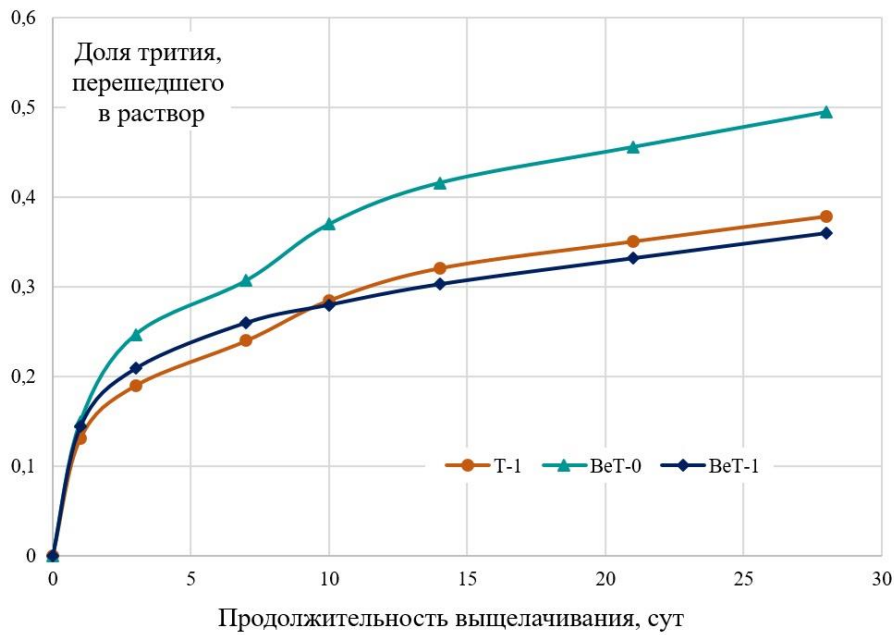


Рисунок 3-32 Доля трития перешедшего в раствор в зависимости от времени выщелачивания

Скорость выщелачивания трития из цементобетонных образцов на 28 суток составила от 300 до 600 Бк/(см²·сут), а выщелачивание бериллия из наилучших образцов не превысило $6 \cdot 10^{-10}$ г/(см²·сут) и определялось пределом обнаружения прибора (таблица 3-19).

Таблица 3-19 – Скорость выщелачивания бериллия и трития из цементобетонных образцов на 28 суток

Состав	Скорость выщелачивания трития, Бк/(см ² ·сут) [г/(см ² ·сут)]	Скорость выщелачивания бериллия, г/(см ² ·сут)
T-1	291 [8,22·10 ⁻¹³]	–
BeT-0	594 [1,67·10 ⁻¹²]	7·10 ⁻¹⁰
BeT-1	295 [8,32·10 ⁻¹³]	<6·10 ⁻¹⁰

Полученные данные подтверждают то, что при иммобилизации отходов, содержащих бериллий и тритий, в составе цементобетонных смесей необходимо использовать дополнительные барьеры для препятствия выхода из них трития,

например, герметичные металлические контейнеры. Токсичные бериллиевые отходы, не содержащие тритий, в случае использования пластификаторов из класса поликарбоксилатов надежно иммобилизуются в цементобетонных матрицах и дополнительных барьеров защиты не требуют.

Выводы к главе 3

1. Бетонные смеси с составами № 2 и № 3, содержащие суперпластификаторы из класса поликарбоксилатов, могут быть эффективно применены для перевода бериллийсодержащих отходов в безопасное состояние. Данные составы обладают высокой стойкостью к выщелачиванию бериллия и достаточными механическими и эксплуатационными свойствами: прочностью, водонепроницаемостью, морозостойкостью. Показано, что использование суперпластификаторов из класса поликарбоксилатов обеспечивает надежную иммобилизацию бериллия, находящегося как в нерастворимой форме (оксид бериллия), так и в форме растворимого в воде тетрафторобериллата аммония. Разработанные модифицированные цементобетонные составы рекомендованы для проведения иммобилизации бериллия.

2. Определена адгезия цементобетонных составов по отношению к оксиду бериллия, показаны преимущества модифицированных смесей.

3. По данным корреляционно-регрессионного анализа предложены минералы бериллия, которые могут формироваться в структуре цементобетонных матриц при иммобилизации бериллия.

4. На основании данных рентгенографического количественного фазового анализа цементобетонных образцов, содержащих иммобилизованный ФБА установлено, что наиболее вероятной формой нахождения бериллия в цементобетонных образцах, содержащих бериллий и фтор, является лейфит скрытокристаллического строения.

5. Сопоставлены процессы выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц и показана возможность использовать дейтерий в экспериментах в качестве имитатора трития.

6. На основании проведенных экспериментов определено, что скорость выхода трития из цементобетонных образцов мало зависит от состава цементобетона и определяется, в основном, количеством пор конечных изделий. Цементобетонные матрицы не позволяют надежно удерживать тритированную воду, качественных различий иммобилизации трития в случае использования различных вяжущих не выявлено. Это означает, что использование цементобетонных матриц для иммобилизации трития даже в случае избытка вяжущего компонента по отношению к затворяемой воде требует дополнительной гидроизоляции бетонных блоков, а на практике можно равно эффективно применять любой цементный состав.

7. Двумя независимыми методами определены диффузионные характеристики цементобетонных образцов по отношению к тритию. Выработаны рекомендации по иммобилизации трития.

ГЛАВА 4 Предложения по обращению с бериллийсодержащими и тритийсодержащими отходами

4.1 Обращение с бериллийсодержащими отходами

4.1.1 Разработка технологии иммобилизации бериллийсодержащих отходов

На основании проведённых исследований и выявленных закономерностей при иммобилизации соединений бериллия была разработана технология перевода твёрдых и жидких бериллиевых отходов в химически инертное состояние, приведённая в технологическом регламенте (ТР 230.004-19).

Разработанный технологический процесс включает в себя следующие операции:

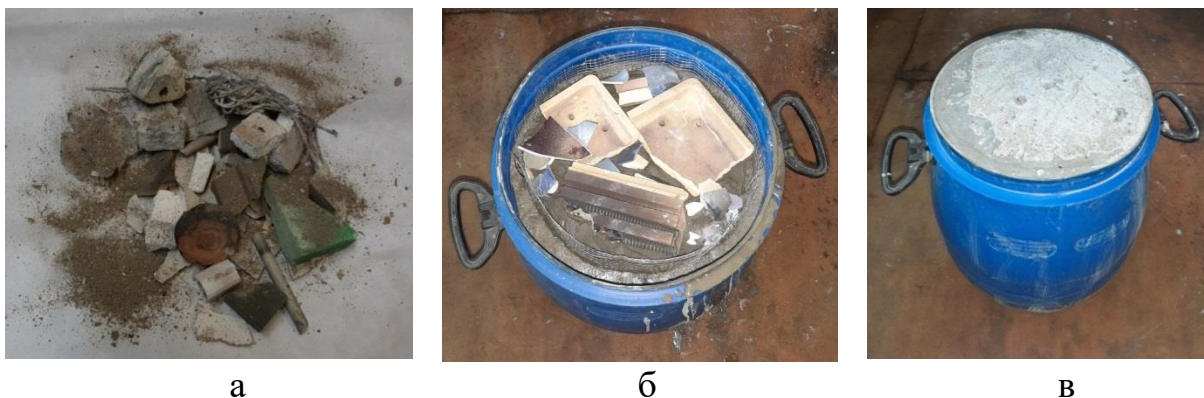
1. Определение содержания бериллия в отходах;
2. Расчёт состава шихты (из расчёта не более 2,12 г бериллия на 1 л бетонной массы);
3. Взвешивание компонентов шихты (вода, цемент, песок, отходы, добавки);
4. Замешивание бетонной смеси с вводом бериллийсодержащих отходов:
 - а. Введение расчётного количества модифицирующих добавок, растворённых в воде (или в жидких отходах, содержащей бериллий).
 - б. Порционная загрузка расчётного количества цемента.
 - в. Порционное введение твёрдых бериллийсодержащих отходов.
 - г. Порционная загрузка песка.

Перемешивание продолжается до образования однородной бетонной массы (определяется визуально).

5. Заливка ёмкостей цементобетонной смесью.

В соответствии с технологическим регламентом ТР 230.004-19 в АО «ВНИИНМ» были выполнены укрупнённые опытно-лабораторные работы по

иммобилизации бериллийсодержащих отходов (рисунок 4-1). Иммобилизации в бетонные матрицы были подвержены бериллийсодержащие отходы в виде воды после мытья полов, оборудования, инструментов и оснастки; боя футеровки; химической посуды; оснастки; приспособлений; инструментов; элементов оборудования; зачисток и возгонов печей горячего прессования и термической обработки. Цементирование отходов проводили в пластиковых флягах объёмом 20 литров.



а – бериллийсодержащие отходы, б – процесс иммобилизации бериллийсодержащих отходов, в – иммобилизованные отходы

Рисунок 4-1 – Процесс иммобилизации бериллийсодержащих отходов

После проведения иммобилизации 5 партий бериллийсодержащих отходов и необходимой выдержки, был проведён химический анализ на наличие бериллия на поверхности бетона. Результаты химического анализа показали, что на поверхностях всех 5 партий иммобилизованных отходов бериллий отсутствует (Приложение 1).

4.1.2 Техничко-экономическая оценка иммобилизации бериллийсодержащих отходов

На основании положительных результатов проведения укрупнённых опытно-лабораторных работ по иммобилизации бериллийсодержащих отходов и

технологического регламента ТР 230.004-19 были определены нормы расхода основных видов сырья, материалов и трудозатрат для одного процесса иммобилизации бериллийсодержащих отходов (таблица 4-1), а также определена стоимость иммобилизации бериллийсодержащих отходов.

Таблица 4-1 – Стоимость и нормы расхода основных видов сырья, материалов и трудозатрат одного процесса иммобилизации бериллийсодержащих отходов в пересчёте на 20 л бетона. Цены приведены по состоянию на 01.08.2023

Наименование	Ед. изм.	Количество	Стоимость, руб.
Фляга пищевая, Open Top, 20 л, с крышкой, горловина 26 см	шт.	1	1410
Цемент Русеан ЦЕМ II/A-III М-500	кг	14	135
Строительный песок Русеан	кг	28	168
Добавка Sika 20 Gold SCC или её аналог	кг	0,182	39
Жидкие бериллийсодержащие отходы	кг.	4,0	0
Твёрдые бериллийсодержащие отходы	кг.	6,0	0
Трудозатраты	чел./ч	4	1389
Итого, с использованием фляги-опалубки			3141
Итого, без использования фляги-опалубки			1731
Стоимость иммобилизации 1 кг бериллийсодержащих отходов с использованием фляги-опалубки			314,1
Стоимость иммобилизации 1 кг бериллийсодержащих отходов без использования фляги-опалубки			173,1

В таблице 4-1 представлены 2 варианта стоимости иммобилизации бериллийсодержащих отходов с использованием фляги-опалубки и без использования фляги-опалубки. Второй вариант иммобилизации отходов дешевле

первого на 45 %. Его можно реализовывать, заливая бетонные блоки в съёмную опалубку.

Идеальным вариантом иммобилизации бериллийсодержащих отходов является изготовление строительных бетонных конструкций, например таких как блоки по [88]. При таком виде иммобилизации реализуется принцип «отходы в доходы», так как бериллийсодержащие отходы при этом становятся сырьём для получения ценных конечных изделий.

Так в АО «ВНИИНМ» были выполнены работы по иммобилизации бериллийсодержащих отходов (30,5 кг.) с изготовлением бетонных блоков (рисунок 4-2) в количестве 8 шт. размером 150x150x600 мм для собственных нужд. Бетонные блоки являются опорами индукционной плавильной печи разложения (ИППР-2,2) ФБА для получения ФБ (Приложение 3).

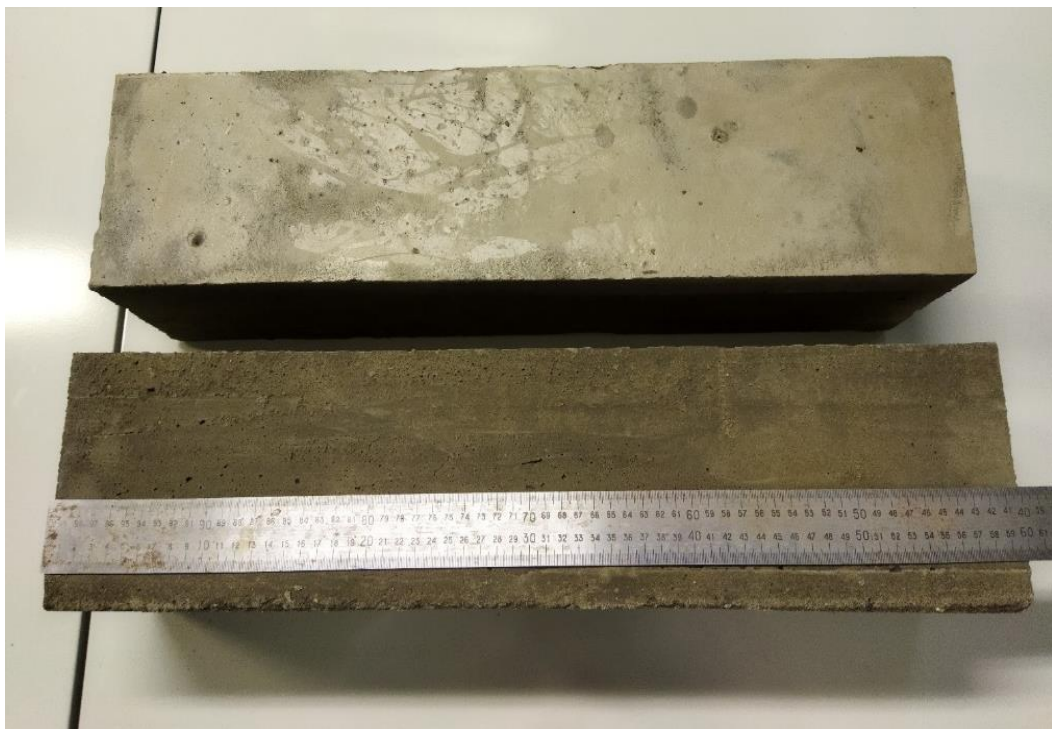


Рисунок 4-2 – Бетонные блоки с иммобилизованными бериллийсодержащими отходами

4.2 Обращение с тритийсодержащими отходами

4.2.1 Разработка технологии иммобилизации тритийсодержащих отходов

На основании проведённых исследований и выявленных закономерностей по иммобилизации трития и его имитаторов была разработана технология перевода твердых, жидких и газообразных радиоактивных тритийсодержащих отходов в слабо эмитирующие и высокостойкие минеральные матрицы и разработан технологический регламент (ТР 230.003-19).

Технологический процесс включает следующие основные стадии:

1. Определение активности иммобилизуемых тритийсодержащих радиоактивных отходов (предельная удельная активность зацементированных РАО – не более 10^7 Бк/кг);
2. Расчёт состава шихты.
3. Засыпка цемента в контейнер для иммобилизации.
4. Загрузка в контейнер твёрдых тритийсодержащих отходов.
5. Сборка контейнера и закачка жидких тритийсодержащих отходов.
6. Герметизация контейнера и проверка его на герметичность.
7. Перемешивание смеси.

Чтобы исключить выход трития из цементобетонного компаунда в окружающую среду, для иммобилизации тритийсодержащих отходов в АО «ВНИИНМ» был разработан специальный герметичный контейнер КД М.04.16.000СБ из нержавеющей стали.

4.2.2 Технико-экономическая оценка иммобилизации тритийсодержащих отходов

На основании проведённых экспериментов по иммобилизации трития и его имитаторов и разработанного технологического регламента ТР 230.003-19 были определены нормы расхода основных видов сырья, материалов и трудозатрат для

процесса иммобилизации тритийсодержащих отходов (таблица 4-2), а также определена стоимость иммобилизации тритийсодержащих отходов. Использование суперпластификатора в данном случае целесообразно для иммобилизации в первую очередь твёрдых тритийсодержащих отходов, так как это позволяет создать удобоукладываемые самоуплотняющиеся смеси. При иммобилизации жидких радиоактивных отходов – тритийсодержащих растворов суперпластификатор можно не использовать.

Таблица 4.2 – Стоимость и нормы расхода основных видов сырья, материалов и трудозатрат процесса иммобилизации тритийсодержащих отходов в пересчёте на 64 л бетона. Цены приведены по состоянию на 01.08.2023

Наименование	Ед. изм.	Количество	Стоимость, руб.
Контейнер, КД М.04.16.000СБ	шт.	1	150000
Цемент Руссан ЦЕМ II/A-III М-500	кг.	63	606
Добавка Sika 20 Gold SCC или её аналог	кг.	819	177
Твёрдые тритийсодержащие отходы	кг.	7	0
Жидкие тритийсодержащие отходы	кг.	30	0
Трудозатраты	чел./ч	4	1389
Итого			152172
Стоимость иммобилизации 1 кг тритийсодержащих отходов			4112

Выводы к главе 4

1. Разработан технологический регламент ТР 230.004-19 перевода бериллийсодержащих отходов в высокостойкие минеральные матрицы. Эффективность разработанной технологии иммобилизации бериллийсодержащих отходов подтверждена укрупнёнными опытно-лабораторными работами в АО «ВНИИНМ» (приложение 1), на основании которых результаты работы

внедрены в практику производственной деятельности отдела специальных неядерных материалов и технологий АО «ВНИИНМ» при иммобилизации бериллийсодержащих отходов (приложение 2), а также изготовлены бетонные блоки, содержащие отходы бериллия, для собственных нужд (приложение 3).

2. Разработан технологический регламент ТР 230.003-19 перевода в минеральные матрицы радиоактивных тритийсодержащих отходов.

Заключение

1. Разработаны и рекомендованы новые составы для иммобилизации бериллий- и тритийсодержащих отходов в цементных компаундах с использованием модифицирующих добавок.

2. Получены новые данные по эмиссии различных форм бериллия (BeO и $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$) при его выщелачивании из цементобетонных смесей различного состава.

3. Определены адгезионные характеристики цементобетонных смесей по отношению к оксиду бериллия и показано, что модифицированные цементобетонные смеси обладают адгезией, превышающей прочность самих образцов.

4. Установлена предельная удерживающая способность бетонных матриц по отношению к бериллию (2,12 г/л).

5. Проведено физико-химическое обоснование минеральных форм бериллия в цементобетонных матрицах. Как наиболее вероятные минеральные формы бериллия при иммобилизации тетрафторобериллата аммония в цементобетонных матрицах отмечены эвклаз, бавенит, аминовит, лейфит и миларит.

6. Рентгенографическим методом показано присутствие в цементобетонных матрицах с иммобилизованным ФБА лейфита со скрытокристаллическим строением.

7. Определены диффузионные характеристики трития в новых цементобетонных составах и показано, что коэффициенты диффузии трития в них соответствуют ранее известным цементобетонным составам.

8. Сопоставлены процессы выщелачивания оксидов дейтерия и трития из цементобетонных матриц и показана возможность использовать дейтерий в экспериментах в качестве имитатора трития.

9. Разработан технологический регламент иммобилизации ТР 230.004-19, примененный для перевода в безопасное состояние бериллийсодержащих технологических отходов производства АО «ВНИИНМ».

10. Разработан технологический регламент иммобилизации тритийсодержащих отходов АО «ВНИИНМ» ТР 230.003-19.

11. Изготовлена опытная партия бетонных блоков, содержащих иммобилизованные бериллийсодержащие отходы, использованная в качестве опоры индукционной плавильной печи бериллиевого производства.

Список литературы

1. Матясова В.Е. Бериллий технология и производство / В.Е. Матясова. – Москва: Московский полиграфкомбинат, 2020. – 320 с. – Текст: непосредственный.
2. Матясова В.Е., Коцарь М.Л. Получение, свойства и применение соединений бериллия высокой чистоты / В.Е. Матясова, М.Л. Коцарь. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2014. – № 2 (90). – С. 111-119.
3. Получение бериллиевых материалов для ядерной и термоядерной энергетики из бериллийсодержащих отходов / В.Е. Матясова, М.Л. Коцарь, С.Л. Кочубеева, В.И. Никонов. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2013. – № 2 (84). – С. 110-117.
4. Разработки по бериллию для термоядерного реактора в ФГУП ВНИИНМ имени академика А.А. Бочвара / Д.А. Давыдов [и др.]. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2006. – № 2 (67). – С. 245-257.
5. Longhurst G.A. Disposal and recycling. Challenges for disposal of irradiated beryllium / G.A. Longhurst, M.L. Carboneau, C.K. Mullen, J.W. Sterbentz // 6th IEA international workshop on beryllium technology for fusion, 2-5 December 2004, Miyazaki City, Japan. – Japan atomic energy research institute, 2004. – P. 225-239.
6. Longhurst G.A. The status of beryllium research for fusion in the United States / G.A. Longhurst, L.L. Snead, A.A. Abou-Sena // 6th IEA international workshop on beryllium technology for fusion, 2-5 December 2004, Miyazaki City, Japan. – Japan atomic energy research institute, 2004. – P. 2-13.
7. Бенчмарк-эксперименты для верификации расчётных параметров бланкетов термоядерного источника нейтронов / Ю.Е. Титаренко [и др.]. – Текст: непосредственный // Атомная энергия. – 2016. – № 1 (120). – С. 43-48.
8. Мартыненко Ю.В. Накопление и проникновение трития в первой стенке токамака ИТЭР в режиме со срывами / Ю.В. Мартыненко, П.Г. Московкин,

Б.Н. Колбасов. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2001. – № 3. – С. 65-72.

9. Будаев В.П. Результаты испытаний вольфрамовых мишеней дивертора при мощных плазменно-тепловых нагрузках, ожидаемых в ИТЭР и токамаках реакторного масштаба (обзор) / В.П. Будаев. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2015. – № 4 (38). – С. 5-33.

10. Модели керамических зон воспроизводства трития blankets термоядерного реактора / В.А. Горохов, Н.С. Грязнов, Д.А. Давыдов [и др.]. – Текст: непосредственный // Атомная энергия. – 2000. – № 2 (89). – С. 128-135.

11. Бурназян А.И. Бериллий Токсикология, гигиена, профилактика, диагностика и лечение бериллиевых поражений / А.И. Бурназян, С.А. Кейзер. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 186 с. – Текст: непосредственный.

12. Ковязин А.Г., Урих А.А., Ковязина Л.А. Некоторые медицинские аспекты производства бериллия на Ульбинском металлургическом заводе / А.Г. Ковязин, А.А. Урих, Л.А. Ковязина. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2002. – № 3-4. – С. 165-169.

13. Бериллий / под ред. М.Б. Рейфмана. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1960. – 616 с. – Текст: непосредственный.

14. Бериллий / под ред. М.Б. Рейфмана. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 324 с. – Текст: непосредственный.

15. Бериллий: Наука и технология / под ред. Г.Ф. Тихинского. – Москва: Металлургия, 1984. – 624 с. – Текст: непосредственный.

16. Изотопы: свойства, получение, применение / под ред. В.Ю. Баранов. – Москва: ИздАТ, 2000. – 704 с. – Текст: непосредственный.

17. Руководство по медико-гигиеническому обеспечению безопасных условий труда и охраны окружающей среды при работе с бериллием и его соединениями № 2673: от 04.11.2002 г. – Текст: непосредственный.

18. Санитарные правила при работе с бериллием и его соединениями № 993-72: от 16.11.1972 г. – Текст: непосредственный.

19. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами / О.Г. Батюханова, К. Бергман, В.М. Ефременков [и др.]. – Вена: Международное агентство по атомной энергии, 2005. – 230 с. – Текст: непосредственный.

20. СП 2.6.1.2612–10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010): Санитарные правила и нормативы. (в ред. Изменений № 1, утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 16.09.2013 № 43). [Электронный ресурс]: Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 26.04.2010 № 40 (ред. от 16.09.2013). Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

21. Колбасов Б.Н. Обеспечение безопасности при обращении с бериллием и его отходами на площадке термоядерной установки / Б.Н. Колбасов, Д.Н. Курбатов. – Текст: непосредственный // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2003. – № 3. – С. 32-60.

22. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности = Occupational safety standards system. Noxious substances. Classification and general safety requirements: межгосударственный стандарт: введён в действие постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.03.76 N 579: введён впервые: дата введения 1977-01-01 / разработан Министерством химической промышленности. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

23. Растунова И.Л. Детритизация и иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов: специальность 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Растунова Ирина Леонидовна; ФГБОУ ВО

«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». – Москва, 2019. – 315 с. – Текст: непосредственный.

24. Immobilization of tritiated water by hydrothermal hot-pressing / M. Nishioka, N. Yamasaki, H. Amano, M. Higuchi // Nuclear and Chemical Waste Management. – 1992. – Vol. 12(4). – P. 373-378.

25. Патент № 2652084 Российская Федерация, МПК G21F 9/00 (2006.01), G21F 9/16 (2006.01). Способ иммобилизации жидких радиоактивных отходов, содержащих тритий и загрязнённых радиоактивными солями и органикой, и устройство для его осуществления: № 2017119832: заявл. 07.06.2017: опубл. 25.04.2018 / В.Э. Петров, С.А Коновалов, В. Светов. – 14 с.: ил. – Текст: непосредственный.

26. Патент № 2627690 Российская Федерация, МПК G21F 9/16 (2006.01). Способ кондиционирования воды содержащей тритий: № 2016137070: заявл. 15.09.2016: опубл. 10.08.2017 / Н.Т. Казаковский, С.Е. Леваков, В.А. Королёв [и др.]. – 6 с. – Текст: непосредственный.

27. Патент № 2706019 Российская Федерация, МПК G21F 9/04 (2006.01). Способ переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих, в том числе, изотопы трития: № 2018133705: заявл. 21.09.2018: опубл. 13.11.2018 / В.П. Ремез. – 10 с. – Текст: непосредственный.

28. Патент № 2623999 Российская Федерация, МПК G21F 9/16 (2006.01). Способ кондиционирования воды или водного раствора, содержащих тритий: № 2016121357: заявл. 30.05.2016: опубл. 30.06.2017 / Н.Т. Казаковский, В.А. Королёв. – 6 с. – Текст: непосредственный.

29. Цементирование радиоактивных отходов методом горячего прессования в контейнере / Варлаков А.П., Жеребцов А.А., Германов А.В. [и др.]. – Текст: непосредственный // Радиоактивные отходы. – 2022. – № 3 (20). – С.19-29.

30. Патент № 2658329 Российская Федерация, МПК G21F 9/16 (2006.01). Вещество для иммобилизации бериллия, содержащегося в высокоактивных растворах: № 2017132520: заявл. 19.09.2017: опубл. 20.06.2018 / П.А. Козлов, Ремизов Н.Б., Беланова Е.А. [и др.]. – 7 с. – Текст: непосредственный.

31. Courley J.T. Geopolymers in Australia / J.T. Courley // Journal of the Australian Ceramics Society. – 2014. – Vol. 50(1). – P. 102-110.

32. Davidovits J.J. Recent progress in concretes for nuclear waste and uranium waste containment / J.J. Davidovits // Concrete international. – 1994. – Vol. 16(12). – P. 53-58.

33. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения» (НП-093-14); утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.12.2014 № 572: ввод в действие с 12.04.15. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

34. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15): утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25.06.2015 г. № 242: ввод в действие с 10.08.2015 г. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

35. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование твёрдых радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-020-15): утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25.06.2015 г. № 243: ввод в действие с 04.08.2015 г. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

36. Аунг Джо Тхун Диффузионная подвижность низкоактивной воды в минеральных матрицах: специальность 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Аунг Джо Тхун; «Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева». – Москва, 2011. – 160 с. – Текст: непосредственный.

37. Аунг Джо Тхун Обмен изотопами водорода между водой и гидроксидом алюминия / Аунг Джо Тхун, А.Б. Сазонов. – Текст: непосредственный // Перспективные материалы. – 2010. – № 8. – С. 278-284.

38. Металиди М.М. Обращение с йодом-129 и тритием на головных операциях переработки ОЯТ / М.М. Металиди, А.Б. Колядин. – Текст непосредственный // Вторая Российская конференция молодых ученых и специалистов «Радуга-2008». Тезисы докладов, 6-10 октября 2008 года, Сергиев Посад. – ВДВ, 2008. – С. 23-25.

39. Nishikawa M. Wax solidification of drying agents containing tritiated water / M. Nishikawa, H. Kido // Nuclear and Chemical Waste Management. – 1984. – Vol. 5, № 1. – P. 101-111.

40. Беловодский Л.Ф. Тритий / Л.Ф. Беловодский, В.К. Гаевой, В.И. Гришмановский. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 205 с. – Текст: непосредственный.

41. Effects of water-to-cement ratio and temperature on diffusion of water in hardened cement pastes / T Hiroaki, W Naoko, K Tamotsu, S Seichi // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2014. – Vol. 52, № 5. – P. 728-738.

42. Numata S. Diffusion of tritiated water in cement materials / S. Numata, H. Amano, K. Minami // Journal of Nuclear materials. – 1990. – Vol. 171. – P. 373-380.

43. Fukada S. Transfer of tritium in concrete coated with hydrophobic paints / S. Fukada, Y. Edao, K. Sato // Fusion Engineering Design. – 2012. – Vol. 87. – P. 54-60.

44. Выделение трития из матриц высокопроницающего цемента при отверждении тритийсодержащих водных отходов / Е Мьинт Лат, С.Г. Ерошкин, Т.М. Овчинникова, И.Л. Растунова. – Текст: непосредственный // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – № 8 (101). – С. 47-50.

45. Филимонова. Н.В. Приложения к расчёту базовых параметров обобщенной модели расширяющейся цементной системы / Н.В. Филимонова, В.В. Тур. – Текст: непосредственный // Вестник Брестского государственного

технического университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2006. – № 1. – С. 23-40.

46. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – Москва: Стройиздат, 1986. – 464 с. – Текст: непосредственный.

47. Bentz D.P. Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development / D.P. Bentz // Journal American Ceramic Society. – 1997. – Vol. 80 (1). – P. 3-21.

48. Constantiner D. Review of the Thermodynamic Stability of Ettringite Cement / D. Constantiner, S.A. Farrington // Concrete and Aggregates. – 1999. – Vol. 21. – P. 39-42.

49. Волженский А.В. Характер и роль изменений в объёмах фаз при твердении вяжущих и бетонов / А.В. Волженский. – Текст: непосредственный // Бетон и железобетон. – 1969. – № 3. – С. 16-20.

50. Flugasche // Wikipedia: [сайт]. – 2010. – URL: <http://www.safa.de/HTML/technik/forschungssitemap.html> (дата обращения: 14.07.2010). – Текст: электронный.

51. Houst Y.F. Optimization of superplasticizers: From research to application / Y.F. Houst, R.J. Flatt, P. Bowen, H. Hofmann, U. Maeder, J. Widmer, U. Sulser, T.A. Bürge // International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete, 1999, Newton, England. – RILEM Publications SARL, 1999. – P. 121 – 134.

52. Воробьев В.А. Строительные материалы. Учебник для специальности Промышленное и гражданское строительство / В.А. Воробьев, А.Г. Комар. – Москва: Стройиздат, 1971. – 478 с. – Текст: непосредственный.

53. Домокеев А.Г. Строительные материалы Учебник для вузов по специальности Строительство / А.Г. Домокеев. – Москва: Высшая школа, 1982. – 383 с. – Текст: непосредственный.

54. ГОСТ 22266-2013. Цементы сульфатостойкие. Технические условия = Sulphate-resistant cements. Specifications: межгосударственный стандарт: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и

метрологии от 11 июня 2014 г. N 653-ст: взамен ГОСТ 22266-94: дата введения 2015-01-01 / разработан ООО Фирма Цемяскон. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

55. ГОСТ 30515-2013. Цементы. Общие технические условия = Cements. General specifications: межгосударственный стандарт: введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 июня 2014 г. N 654-ст: взамен ГОСТ 30515-97: дата введения 2015-01-01 / разработан ООО Фирма Цемяскон. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

56. ГОСТ 31108-2016. Цементы общестроительные. Технические условия = Common cements. Specifications: межгосударственный стандарт: введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 октября 2016 г. N 1361-ст: взамен ГОСТ 31108-2003: дата введения 2017-03-01 / разработан ООО Фирма Цемяскон. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

57. Красильников К.Г. Физико-химия собственных деформаций цементного камня / К.Г. Красильников, Л.В. Никитина, Н.Н. Скоблинская. – Москва: Стройиздат, 1980. – 255 с. – Текст: непосредственный.

58. Feldmann R.F. A Model for Hydrated Portland Cement Paste as deduced from Sorption length Change and mechanical Properties / R.F. Feldmann, P.J. Sereda // Materials and Structures. – 1968. – Vol. 1. – P. 509-520.

59. Шейкин А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – Москва: Стройиздат, 1979. – 344 с. – Текст: непосредственный.

60. Протасевич А.А. Анализ современных представлений о структуре бетона с позиции его проницаемости / А.А. Протасевич, Н.В. Филимонова. – Текст: непосредственный // Вестник Брестского государственного технического университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2011. – № 1. – С. 111-117.

61. Рамачандран В.С. Добавки в бетон: справочное пособие / В.С. Рамачандран. – Москва: Стройиздат, 1988. – 575 с. – Текст: непосредственный.

62. Каприелов С.С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива / С.С. Каприелов, В.Г. Батраков, А.В. Шейнфельд. – Текст: непосредственный // Бетон и железобетон. – 1999. – № 6. – С. 6-10.

63. ГОСТ Р 51883-2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования = Cemented radioactive waste. General technical requirements: государственный стандарт Российской Федерации: введён в действие Постановлением Госстандарта России от 4 апреля 2002 г. N 129-ст: введён впервые: дата введения 2003-01-01 / разработан Государственным научным центром РФ Всероссийским научно-исследовательским институтом неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

64. ГОСТ Р 58144-2018. Вода дистиллированная. Технические условия = Distilled water. Specifications: национальный стандарт Российской Федерации: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 мая 2018 г. N 280-ст: введён впервые: дата введения 2021-07-01 / разработан Закрытым акционерным обществом "Центр исследования и контроля воды". [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

65. ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия = Portland cement and portland blastfurnace slag cement. Specifications: межгосударственный стандарт: введён в действие Постановлением Государственного комитета СССР по делам строительства от 10.07.85 N 116: взамен ГОСТ 10178-76: дата введения 1987-01-01 / разработан Министерством промышленности строительных материалов СССР. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

66. ГОСТ 8736-2014. Песок для строительных работ. Технические условия = Sand for construction works. Specifications: межгосударственный стандарт: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 ноября 2014 г. N 1641-ст: взамен ГОСТ 8736-93: дата введения 2015-04-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Научно-исследовательский и проектно-изыскательский институт по проблемам добычи, транспорта и переработки минерального сырья в промышленности строительных материалов". [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

67. ГОСТ Р 56178-2014. Модификаторы органоминеральные типа МБ для бетонов, строительных растворов и сухих смесей. Технические условия = Modifiers of organic-mineral origin of MB type for concretes, mortars and dry mixes. Specifications: национальный стандарт Российской Федерации: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 октября 2014 г. N 1358-ст: введён впервые: дата введения 2015-04-01 / разработан Научно-исследовательским, проектно-конструкторским и технологическим институтом бетона и железобетона имени А.А.Гвоздева. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

68. ГОСТ 14050-93. Мука известняковая (доломитовая) Технические условия = Limestone meal (dolomite). Specifications: межгосударственный стандарт: введён в действие Постановлением Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 2 июня 1994 г. N 160: взамен ГОСТ 14050-78: дата введения 1995-01-01 / разработан Госстандартом России. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

69. ГОСТ 24211-2008. Добавки для бетонов и строительных растворов Общие технические условия = Admixtures for concretes and mortars. General specifications: межгосударственный стандарт: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29

апреля 2010 г. N 70-ст: взамен ГОСТ 24211-2003: дата введения 2011-01-01 / разработан Научно-исследовательским, проектно-конструкторским и технологическим институтом бетона и железобетона. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

70. ГОСТ 5100-85. Сода кальцинированная техническая. Технические условия = Technical soda ash. Specifications: межгосударственный стандарт: введён в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 05.03.85 N 478: взамен ГОСТ 5100-73: дата введения 1986-01-01 / разработан Министерством химической промышленности СССР. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

71. ГОСТ 21458-75. Сульфат натрия кристаллизационный. Технические условия = Crystallization sodium sulphate. Specifications: государственный стандарт Союза ССР: введён в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 31 декабря 1975 г. N 4141: взамен ГОСТ 5.1135-71: дата введения 1976-07-01 / разработан Министерством химической промышленности СССР. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

72. ГОСТ 4233-77. Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия = Reagents. Sodium chloride. Specifications: межгосударственный стандарт: введён в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 08.04.77 N 882: взамен ГОСТ 4233-66: дата введения 1978-01-01 / разработан Министерством химической промышленности СССР. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

73. ГОСТ 11052-74. Цемент гипсоглиноземистый расширяющийся = Gypsum-alumina expanding cement: государственный стандарт Союза ССР: введён в действие Постановлением Государственного комитета Совета Министров СССР по делам строительства от 17.12.74 N 241: взамен ГОСТ 11052-64: дата введения 1976-

01-01 / разработан Министерством промышленности строительных материалов СССР. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

74. ГОСТ 3476-74. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов = Slags blast-furnace and electric-phosphoric granulated for manufacturing of cement: государственный стандарт Союза ССР: введён в действие Постановлением Государственного комитета Совета Министров СССР по делам строительства от 28.02.74 N 30: взамен ГОСТ 3476-60: дата введения 1975-01-01 / разработан Министерством промышленности строительных материалов СССР [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

75. ГОСТ 25818-91. Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия = Thermal plant fly-ashes for concretes. Specifications: межгосударственный стандарт: введён в действие Постановлением Государственного строительного комитета СССР от 04.02.91 N 4: взамен ГОСТ 25818-83: дата введения 1991-07-01 / разработан Научно-исследовательским институтом железобетона Госстроя СССР [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

76. ГОСТ 10180-2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам = Concretes. Methods for strength determination using reference specimens: межгосударственный стандарт: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2012 г. N 2071-ст: взамен ГОСТ 10180-90: дата введения 2013-07-01 / разработан Научно-исследовательским, проектно-конструкторским и технологическим институтом бетона и железобетона "НИИЖБ" - филиалом ФГУП "НИЦ "Строительство". [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

77. ГОСТ 12730.5-2018. Бетоны. Методы определения водонепроницаемости = Concretes. Methods for determination of water tightness: межгосударственный

стандарт: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 апреля 2019 г. N 138-ст: взамен ГОСТ 12730.5-84: дата введения 2019-09-01 / разработан Научно-исследовательским, проектно-конструкторским и технологическим институтом бетона и железобетона им. А.А. Гвоздева - структурным подразделением АО "НИЦ "Строительство". [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

78. ГОСТ 10060-2012. Бетоны. Базовый метод определения морозостойкости = Concretes. Methods for determination of frost-resistance: межгосударственный стандарт: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2012 г. N 1982-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 10060-2012 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2014 г.: взамен ГОСТ 10060.0-95, ГОСТ 10060.1-95, ГОСТ 10060.2-95, ГОСТ 10060.3-95, ГОСТ 10060.4-95: дата введения 2014-01-01 / разработан ОАО "Научно-исследовательский центр "Строительство", Научно-исследовательским, проектно-конструкторским и технологическим институтом бетона и железобетона им .А.А. Гвоздева. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

79. ГОСТ Р 58277-2018. Смеси сухие строительные на цементном вяжущем = Dry building mixes based on cement binder. Test methods: национальный стандарт Российской Федерации: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 декабря 2018 г. N 1187-ст: введён впервые: дата введения 2019-07-01 / разработан Ассоциацией "Союз производителей сухих строительных смесей" при участии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет". [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

80. ГОСТ 18294-2004. Вода питьевая. Метод определения содержания бериллия = Drinking water. Method for determination of beryllium content: межгосударственный стандарт: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 сентября 2004 г. N 8-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 18294-2004 введен в действие непосредственно в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2005 г.: взамен ГОСТ 18294-89: дата введения 2005-07-01 / разработан Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 "Качество воды" (ВСЕГИНГЕО, НПО "Люмэкс"). [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

81. ПНД Ф 14.1:2.253-09 (М 01-46-2013) Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации алюминия, бария, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, лития, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, свинца, селена, серебра, стронция, титана, хрома, цинка в пробах природных и сточных вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием атомно-абсорбционного спектрометра модификаций МГА-915, МГА-915М, МГА-915МД. М.: 2013.

82. ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.63-09 (М 03-07-2014) Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовой доли ванадия, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, ртути, свинца, хрома и цинка в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием атомно-абсорбционного спектрометра модификаций МГА-915, МГА-915М, МГА-915МД. М.: 2014.

83. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отверждённых высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания = Radioactive waste. Long time leach testing of solidified radioactive waste forms: национальный стандарт Российской Федерации: введён в действие Постановлением Госстандарта России от 30 октября 2003 г. N 305-ст: введён впервые: дата введения 2004-07-01 / разработан ФГУП Всероссийским научно-исследовательским институтом неорганических материалов им. академика

А.А.Бочвара. [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

84. МВИ №230/350-2013 Третий. Сцинтилляционный метод определения активности в жидкой фазе на установке «TRI-CARB».

85. Методы корреляционного и регрессионного анализа. Руководство для экономистов / под ред. В.М. Ивановой. – Москва: Финансы и статистика, 1983. – 304 с. – Текст: непосредственный.

86. Коган Б.И. Бериллий / Б.И. Коган, К.А. Капустинская, Г.А. Топунова. – Москва: Наука, 1975. – 371 с. – Текст: непосредственный.

87. Diffusion coefficients and accessible porosity for HTO and ^{36}Cl in compacted FEBEX bentonite / M. Garcia-Gutierrez, J.L. Cormenzana, T. Missana, M. Mingarro // Applied Clay Science. – 2004. – Vol. 26. – P. 65-73.

88 ГОСТ 13579-2018. Блоки бетонные для стен подвалов. Технические условия = Concrete blocks for walls of basements. Specifications: межгосударственный стандарт: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 октября 2018 г. N 709-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 13579-2018 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 мая 2019 г.: взамен ГОСТ 13579-78: дата введения 2019-05-01 / разработан Акционерным обществом "ЦНИИЭП жилища - Институт комплексного проектирования жилых и общественных зданий". [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

ПРИЛОЖЕНИЕ 1**Акт проведения укрупнённых опытно-лабораторных испытаний**

**Акционерное общество
«Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»
(АО «ВНИИНМ»)**

А К Т02.09.2020№ 230/055

Москва

проведения укрупнённых опытно-лабораторных испытаний

Комиссия в составе директора П-230 Лизунова А.В., главного эксперта П-230 Семенова А.А., начальника П-213 Шевердяева М.С., научного сотрудника АО «ВНИИНМ» Коробейникова Д.А. (все АО «ВНИИНМ») составили настоящий акт о том, что:

1. В АО «ВНИИНМ» (П-213) в период с 09.01. по 20.08.2020 г. проведены укрупнённые опытно-лабораторные испытания по иммобилизации бериллийсодержащих отходов П-213 в соответствии с технологическим регламентом (ТР 230.004-19) перевода твёрдых и жидких высокотоксичных бериллиевых отходов в химически инертное состояние.
2. Была проведена иммобилизация в минеральные компаунды бериллийсодержащих отходов в виде: воды после мытья полов, оборудования, инструментов и оснастки; боя футеровки; химической посуды; оснастки; приспособлений; инструментов; элементов оборудования; зачисток и возгонов печей горячего прессования и термической обработки.
3. После проведения иммобилизации 5 партий бериллийсодержащих отходов и необходимой выдержки, был проведён химический анализ на наличие бериллия на поверхности минерального компаунда. Результаты химического анализа показали, что на поверхностях всех 5 партий иммобилизованных отходов бериллий отсутствует.

Председатель комиссии

А.В. Лизунов

Члены комиссии

А.А. Семенов

М.С. Шевердяев

Д.А. Коробейников



Хватов Дмитрий Михайлович
+7(499) 190-89-99 доб. 88-58

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Акт внедрения результатов диссертационной работы

Акционерное общество
«Высокотехнологический научно-
исследовательский институт
неорганических материалов имени
академика А.А. Бочвара»
(АО «ВНИИНМ»)

УТВЕРЖДАЮ
 Генеральный директор АО «ВНИИНМ»
 Л.А. Карпюк
 09 2020 г.



А К Т

02.09.2020 № 230/056

Москва

внедрения результатов
диссертационной работы на
соискание учёной степени кандидата
химических наук, выполненной
научным сотрудником
АО «ВНИИНМ» Коробейниковым
Денисом Анатольевичем

В соответствии с Договором о выполнении НИР от 29.03.2019 г. 1/16608-Д/26/8169-Д (Разработка и организация универсальной системы перевода твердых и жидких высокотоксичных бериллиевых отходов в химически инертное состояние) Коробейниковым Д.А. были проведены работы:

- по исследованию иммобилизации водорастворимых и водонерастворимых бериллийсодержащих отходов в минеральных компаундах;
- проведена классификация бериллийсодержащих отходов АО «ВНИИНМ»;
- проведен анализ перспективных составов на основе портландцемента, пригодных для иммобилизации бериллия;
- разработаны два состава цементной смеси, содержащих полимерный суперпластификатор из класса поликарбоксилатов, с высокой прочностью на сжатие, с высокими морозостойкостью, водонепроницаемостью и стойкостью к выщелачиванию бериллия.

На основании выполненных работ Д.А. Коробейниковым был разработан технологический регламент (ТР 230.004-19) перевода твёрдых и жидких высокотоксичных бериллиевых отходов в химически инертное состояние.

Результаты научно-исследовательской работы Д.А. Коробейникова внедрены в условиях АО «ВНИИНМ» (отделение 213) при иммобилизации бериллийсодержащих отходов.

Директор отделения 230

А.В. Лизунов

Хватов Дмитрий Михайлович
+7(499) 190-89-99 доб. 88-58

ПРИЛОЖЕНИЕ 3**Акт изготовления бетонных блоков**

**Акционерное общество
«Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»
(АО «ВНИИНМ»)
Москва**

А К Т

изготовления бетонных блоков

10.08.2022№ 230/220

Комиссия АО «ВНИИНМ» в составе директора П-230 Лизунова А.В., главного эксперта П-230 Семенова А.А., начальника П-213 Шевердяева М.С., старшего научного сотрудника Коробейникова Д.А. составила настоящий акт о том, что:

1. В помещении 122 корпуса «Е» (отдел П-213) АО «ВНИИНМ» в период с 06.06 по 08.07.2022 г. изготовлены бетонные блоки в количестве 8 шт. размером 150x150x600 мм для собственных нужд. Бетонные блоки являются опорами индукционной плавильной печи ИППР-2 разложения тетрафторбериллата аммония для получения фторида бериллия в составе опытно-промышленной технологической линии получения гидроксида бериллия, оксида бериллия и металлического бериллия с выпуском экспериментальных партий (проект ЕОТП-МТ-379, договор с АО «НИИ НПО «Луч»» 26/10748-Д-дсп от 07.06.2022).

2. Работы проведены в соответствии с технологическим регламентом ТР 230.004-19 перевода твёрдых и жидких высокотоксичных бериллиевых отходов в химически инертное состояние. В процессе изготовления бетонных блоков было иммобилизовано 30,5 кг бериллийсодержащих отходов в виде: воды после мытья оборудования, боя футеровки, тиглей, отрезных дисков и возгонов печей горячего прессования и термической обработки бериллия.

3. После заливки бетона в формы и необходимой выдержки была снята опалубка и проведён визуальный осмотр, показавший отсутствие видимых дефектов на поверхностях бетонных блоков. Химический анализ бетонных блоков показал отсутствие бериллия в мазках с их поверхности.

4. Комиссия признаёт бетонные блоки годными для монтажа ИППР-2.

Председатель комиссии

Члены комиссии



А.В. Лизунов

А.А. Семенов

М.С. Шевердяев

Д.А. Коробейников

Хватов Дмитрий Михайлович
+7(499) 190-89-89 доб. 88-58

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Протокол рентгенографического анализа цементобетонного образца с содержанием ФБА 20 г

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. Н.М. ФЕДОРОВСКОГО»
(ФГБУ «ВИМС»)
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ
119017 Россия, Москва, Старомосковский пер., 31, стр. 1. Тел: (495) 950-35-12, (495) 950-34-85; эл. почта: vims-rentgen@mail.ru



УТВЕРЖДАЮ

Зав. минералогическим отделом

Е.Г. Ожогина
Е.Г. Ожогина
13 марта 2023.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2203029-Р-1
---	-------------

13 марта 2023 г.

На 1-м листе

Заказчик	Коробейников Д.А. Тел.8(499)190-89-99 доб.82-11
Объект испытаний	Продукты переработки
Образец	Цементобетон
Маркировка заказчика	№ 20
Дата получения образца	01.03.23
Отбор образца	Осуществляется заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Рентгенографический фазовый
Методика испытаний	Методические рекомендации ИСОММИ №191 «Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта»
Оборудование	Рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды). Монохроматизированное CuKα-излучение (графитовый монохроматор на дифрагированном излучении), режим работы рентгеновской трубки: V = 50kV, I = 40mA, режим записи рентгенограмм непрерывный, шаг 0,02 град 2θ, время набора импульсов 1,0 с; с-во о поверке № С-ТТ/21-12-2022/210682530, до 20.12.2023 г. Прибор комбинированный Testo 608-H1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/27-04-2022/151904427, до 26.04.2023 г.
Кол-во образцов	1
Дата проведения испытаний	01.03.23-13.03.23

Результаты испытаний

№	Минерал	Теоретическая формула	Массовая доля, %
1.	Кварц	SiO ₂	35
2.	Плагиоклаз	(Ca,Na)AlSi ₃ O ₈	2,5
3.	Кальциевый полевой шпат	CaAlSi ₃ O ₈	4,5
4.	Портландит	Ca(OH) ₂	5
5.	Кальцит	CaCO ₃	2,5
6.	Этtringит	Ca ₃ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₂ ·25H ₂ O	2
7.	Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	4
Сумма кристаллических фаз			55,5

Примечание: 1. Результаты анализа относятся к IV категории точности, рядовой минералогической анализу (ОСТ 41-08-266-04).
2. Возможно присутствие в пробе лейцита в скрытокристаллической форме

Результаты испытаний относятся только к образцам, проведенным испытанием
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено

Исполнитель

Копия протокола

Ю.Н. Шувалова

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Протокол рентгенографического анализа цементобетонного образца с содержанием ФБА 50 г

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. Н.М. ФЕДОРОВСКОГО»
(ФГБУ «ВИМС»)
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ
119017 Россия, Москва, Старомосковский пер., 31, стр. 1. Тел. (495) 950-35-12, (495) 950-34-85; эл. почта: vims-rentgen@mail.ru



УТВЕРЖДАЮ

Зав. минералогическим отделом

Ожогина Е.Г.
«13» марта 2023.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№	2203029-Р-2
---	-------------

13 марта 2023 г.

На 1-м листе

Заказчик	Коробейников Д.А. Тел. 8(499)190-89-99 доб. 82-11
Объект испытаний	Продукты переработки
Образец	Цементобетон
Маркировка заказчика	№ 50
Дата получения образца	01.03.23
Отбор образца	Осуществляется заказчиком. Ответственность за предоставление сведений по отбору и правильность отбора несет Заказчик
Метод	Рентгенографический фазовый
Методика испытаний	Методические рекомендации ИСОММИ №191 «Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта».
Оборудование	Рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды). Монохроматизированное CuK α -излучение (графитовый монохроматор на дифрагированном излучении), режим работы рентгеновской трубки: V = 50kV, I = 40mA, режим записи рентгенограмм непрерывный, шаг 0,02 град 2 θ , время набора импульсов 1.0 с; с-во о поверке № С-ТТ/21-12-2022/210682530, до 20.12.2023 г. Прибор комбинированный Testo 608-N1 (Testo, Россия), с-во о поверке № С-МА/27-04-2022/151904427, до 26.04.2023 г.
Кол-во образцов	1
Дата проведения испытаний	01.03.23-13.03.23

Результаты испытаний

№	Минерал	Теоретическая формула	Массовая доля, %
1.	Хартурит	Ca ₂ SiO ₅	19
2.	Кальцит	CaCO ₃	16
3.	Кварц	SiO ₂	1
4.	Брауншверит	Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₇	4
5.	Трехкислотный алюминат	Ca ₃ Al ₂ O ₆	1,5
Сумма кристаллических фаз			41,5

Примечание: 1. Результаты анализа относятся к IV категории точности, рядовой минералогической аппаратуры (ОСТ 41-08-266-04).

2. Возможно присутствие в пробе лейцита в скрытокристаллической форме.

Результаты испытаний относятся только к образцам, прошедшим испытание
Частичное воспроизведение протокола испытаний запрещено

Исполнитель

Конец протокола

Ю.Н. Шувалова