

УДК 621.039.7.550.4.424

DOI <https://doi.org/10.32782/geotech2024.38.03>**Федоренко Ю.Г., Розко А.М., Злобенко Б.П., Павлишин Г.П.****Федоренко Ю.Г.**, науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», ORCID:0000-0001-7746-2332**Розко А.М.**, кандидат геологічних наук, старший науковий співробітник, Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, ORCID:0000-0002-4614-5569, [al.rozko@gmail.com](mailto:al.rozko@gmail.com)**Злобенко Б.П.**, старший науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», ORCID:0000-0001-9732-1924, [borys.zl@gmail.com](mailto:borys.zl@gmail.com)**Павлишин Г.П.**, головний математик, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

## ВИКОРИСТАННЯ ЛУЖНИХ СПОЛУК РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ ЯК АКТИВАТОРІВ ТВЕРДІННЯ ГЕОПОЛІМЕРІВ ДЛЯ КОНДИЦІОНУВАННЯ БОРАТВМІСНИХ КУБОВИХ ЗАЛИШКІВ

Цементування рідких радіоактивних відходів, що містять у складі кубові залишки атомних станцій у мінеральні матриці, є розповсюдженим методом кондиціонування. Зв'язуючим для цементування найчастіше застосовують портландцемент. Проте, коли відходи містять значну кількість солей, особливо боратів, якість компаундів знижується. Як альтернатива у статті розглядається питання щодо кондиціонування відходів у геополімерні матриці за допомогою лужних сполук, що входять до складу кубового залишку. Процес синтезу геополімерів поєднує в собі два етапи – попереднє руйнування матеріалів (механічне, хімічне, термічне) і створення умов для твердіння підготовлених складових. Останнє досягається в разі з'єднання матеріалів із лужними сполуками (NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> та ін.). У лужному середовищі утворюється геополімерна матриця, яка містить радіоактивні відходи. Після випаровування води концентрація лужних сполук відходах АЕС з реакторами ВВЕР досягає таких рівнів, що самі відходи в деяких випадках можуть сприяти утворенню геополімерів, хімічний склад і умови твердіння яких заздалегідь підготовлені. Під час дослідження матриць на основі гранульованого доменного шлаку, твердіння яких відбувалося в лужному розчині імітату боратвмісного РРВ, встановлено, що можна отримати компаунди з межею міцності на стиск близько 10 МПа. Використання синтезованих геополімерних матеріалів із залученням до їх складу гранульованих шлаків має відмінність у тому, що утворюється довговічна мінеральна матриця, здатна у своєму об'ємі міцно утримувати радіонукліди чи токсичні речовини. Для досягнення такого результату шлак має містити значну кількість аморфної високодисперсної (менш ніж 80 мкм) компоненти, яка сама по собі під час твердіння надає зразкам міцності близько 4 МПа. Подальше вивчення отриманих компаундів може визначити перспективність такого способу кондиціонування й оптимальні умови реалізації процесу.

**Ключові слова:** цементування, рідкі радіоактивні відходи, геополімер, гранульований доменний шлак, компаунд, межа міцності на стиск.

**Вступ.** Портландцемент є найбільш поширеним типом цементу й поділяється на звичайний (СЕМ I), модифікований (СЕМ II), високоміцний (СЕМ III) та інші. Конкретні зв'язуючі відрізнятимуться залежно від характеристик, особливостей і вимог до концепції захоронення. Досвід цементування радіоактивних відходів показав, що деякі складові рідких радіоактивних відходів (борати) можуть взаємодіяти з портландцементом, уповільнюючи реакції гідратації і змінюючи властивості твердої речовини, навіть інгібувати гідратацію (Ochs, Michael, 2016). Для подолання цих обмежень були розроблені альтернативні рецептури, що покращують зв'язуючу здатність матриці для окремих радіонуклідів. Альтернативними цементними системами, що становлять найбільший інтерес, є цементні системи на основі алюмінату кальцію та геополімери (полімерні речовини, які синтезуються з природних кристалічних алюмосилікатів

після їх деструкції та поєднання з лугами) (Gartner, 2004). Наприклад, у Великій Британії матеріали на основі цементу для кондиціонування радіоактивних відходів зазвичай засновані на рецептурах, що містять доменний шлак або пилоподібну паливну золу, змішаних із звичайним портландцементом. Цемент на основі сульфалюмінату кальцію використовується в Китаї. Активовані лугом цементні (які належать до широкої категорії геополімерів) були запропоновані як міцніший матеріал, ніж традиційні портландцемент (Shi, Chong та ін., 2015; Shi, Shi та ін., 2015).

Цементування високосольових боратвмісних рідких радіоактивних відходів (РРВ) геополімерами як перспективними зв'язуючими останнім часом привертає увагу. Ретельний аналіз і практичний досвід показали, що серед застосованих матеріалів доменний шлак посідає чільне місце, у разі поєднання з лугами

він утворює міцні довговічні компаунди (шлаколузні бетони).

У загальному випадку шлаколузні цементи й бетони розглянуті у працях (Кривенко, 1992; Глуховський, 1978; Глуховський, 1979). Вивчення їх природи і особливостей дало змогу досягти більш високих показників міцності геополімерних компаундів порівняно з традиційними бетонами.

Зокрема, було встановлено, що на міцність геополімерних компаундів позитивно впливає кількість склоподібної фази, яку вміщує шлак. Ця фаза утворюється в разі його швидкого охолодження в басейнах із водою. Це так звані гранульовані шлаки, які більш перспективні не тільки в будівництві, а й в екології для цементування токсичних і (РРВ) завдяки тому, що геополімери на основі шлаку можуть утворюватися за певних умов без пропарювання. Використання геополімерних матеріалів із залученням гранульованих шлаків має відмінність у тому, що утворюється довговічна мінеральна матриця, здатна у своєму об'ємі міцно утримувати радіонукліди чи токсичні речовини. Так, наприклад, Cs може входити до структури аналога природного поллуксита й міцно закріплюватися в цементному камені (Кривенко, Скручинська, та ін., 1994; Кривенко, 1997)

На підтвердження цього автори (Кривенко, Скручинська, Гелевера, 2012) проводили кондиціонування рідких відходів Хмельницької та Чорнобильської АЕС із сольовим вмістом відповідно 435 г та 365 г в одному літрі за щільності відходів 1,32 г/см<sup>3</sup> та 1,23 г/см<sup>3</sup> відповідно. Кубовий залишок (продукт випаровування РРВ) зміщувався з портландцементом і шлаколузним цементом (шлак поєднаний із лужними сполуками, серед яких могли бути  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2O$  та ін.). Результати, наведені у (Кривенко, Пушкарьова та ін., 2012), свідчать, що і найбільша міцність зразків лужних цементів, і найменша швидкість вилуговування <sup>137</sup>Cs з них спостерігалася в разі використання шлаколузних зв'язуючих.

Радіоактивні відходи АЕС містять багато компонентів. За даними хімічного аналізу кубового залишку Запорізької АЕС із солемістом 800 г/см<sup>3</sup> (Добровольська, Голубчик та ін., 2012), був синтезований імітат аналогічного складу (таблиця 1).

**Таблиця 1.** Хімічний склад імітату кубового залишку % мас:

**Table 1.** Chemical composition of the imitation cubic residue % mass:

$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	– 36,1 %
$NaNO_3$	– 7,8 %
$NaOH$	– 13,0 %
$KOH$	– 2,1 %
$NaCl$	– 0,3 %
$Fe_2O_3$	– 0,3 %
$H_2O$	– 39,8 %

До складу імітату також входили  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CsNO_3$  та поверхнево активні речовини (ПАР), які в сумі становили 0,5 %. Густина імітату становила 1,54 г/см<sup>3</sup>, загальний вміст солей був 60,4 %.

З наведеного видно, що в кубовому залишку і відповідно в імітаті сумарний вміст лугів становить 15,1 %.

З огляду на вищенаведене постає питання про можливість використання лугів, які входять до складу РРВ, для синтезу геополімерних зв'язуючих на основі гранульованих доменних шлаків. Це стало метою виконаної роботи.

**Матеріали та методи.** За результатами дослідів було встановлено, що перспективним є використання гранульованого шлаку у фракції менше за 80 мкм. Хімічний склад гранульованого доменного шлаку наведено в таблиці 2.

**Таблиця 2.** Хімічний склад гранульованого доменного шлаку

**Table 2.** Chemical composition of granulated blast furnace slag

Компоненти, % мас					
$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	Модуль основності
50,6	4,1	1,22	38,8	1,97	0,75

За модулем основності шлак належить до кислих. Молярне відношення Si до Al становить 10,5. Шлак характеризується низьким вмістом  $Al_2O_3$  та підвищеним вмістом  $CaO$ .

Для створення геополімерного зв'язуючого було вибрано доменний гранульований шлак Маріупольського металургійного комбінату. Згідно із сертифікатом якості залишок на ситі 0,08 мм становив 4,8 %, а вологість його була 0,05 %. Особливістю шлаку була відсутність у складі шлаку кристалічних фаз, крім домішки невеликої кількості кварцу.

Відсутність на рентгенограмі дифракційних рефлексів, що відповідають кристалічним алюмосилікатним речовинам, свідчить, що основну масу шлаку становить склоподібна фаза. Саме склоподібна фаза в разі її активації лугами здатна утворювати міцні низькопористі компаунди. У попередніх дослідях були отримані зразки з межею міцності на стиск понад 20 МПа і пористістю менше ніж 0,5%.

Під час виконання роботи враховували такі обставини: як активатор твердіння геополімерних зв'язуючих використовується натрієве рідке скло із силікатним модулем 1,3 ÷ 1,6. Рідке скло з таким низьким модулем отримують з товарного скла з модулем 2,2 ÷ 3 шляхом додавання до нього необхідної кількості  $NaOH$ . Витрати активатора зазвичай становлять 10 % ÷ 13 % мас. Кількість рідкого скла збільшуються і становить для портландцементу марки М-500 16,3 % з додатковим введенням 2 %  $NaOH$  (Кривенко, Скручинська та ін., 1997). Оцінка енергетичних витрат показує, що найбільша їх доля у виробництві геополімерів припадає на отримання активатора твердіння, до складу якого входить метасилікат натрію чи калію, що потребує значних енергозатрат. Тому пошук шляхів зменшення витрат рідкого скла у процесі синтезу геополімерів у разі позитивного результату може суттєво знизити вартість геополімерних зв'язуючих.

У роботі були використані типові методи: ДТА – термічний аналіз виконано за допомогою прецизійного

термогравіметричного (DT) та диференційно-термогравіметричного (DTG) аналізів на приладі Derivatograph Q 1500-D (фірма MOM, Угорщина), мінеральний склад шлаку визначався на рентгенівській установці ДРОН-3м (напруга 30 кВт, 20 мА), визначення терміну тужавлення визначався на приладі «Віка» (ДСТУ Б В.2.7-185:2009), метод визначення межі міцності на стиск проводився згідно з (ДСТУ БВ. 2.7-187:2009).

**Синтез.** Для отримання компаундів імітат підігрівали до температури 58–60°C. До нього додавався нагрітий до 60°C гранульований шлак і під час перемішування додавалася в невеликій кількості вода. Температура стабільності імітатів із високим солевмістом становить понад 55°C. У разі охолодження імітату нижче за температури стабільності тетраборат натрію перетворюється на метаборат натрію з утворенням кристалів значних розмірів, які впливають на межу міцності на стиск компаунду. Для зменшення цього явища в гарячий розчин додаються дрібні кристали – затравки бентоніту чи цеоліту, присутність яких сприяє утворенню дрібних кристалів метаборату під час охолодження імітату (Rozko, Fedorenko, Zadverniuc, 2019).

**Результати й обговорення.** За співвідношення РРВ (імітат) до шлаку 2 : 3 отриманий компаунд мав такий склад:

імітат (солі)	– 22,7 %,
шлак	– 56,7 %,
вода	– 20,6 %.

Тужавлення почалося за 40 хвилин і закінчилося за 80 хвилин від початку змішування. Компаунди перебували три доби в атмосфері насичених парів води, після чого зразки сушили за температури 8–10°C. Зважаючи на повільну втрату води за такої температури надалі її підвищували до 30–40°C. Отримано зразки компаундів з пористістю < 20 %, терміном початку тужавлення близько 40 хвилин, з межею міцності на стиск понад 6 МПа, що перевищує показник для цементних компаундів 4,9 МПа (ДСТУ БВ. 2.7-187:2009). Вимірювання міцності виконувалося на зразках у формі куба зі стороною 5 см (ASTM C293/C293M-10). Також було проведено термічний аналіз отриманих зразків (прилад Derivatograph Q 1500-D).

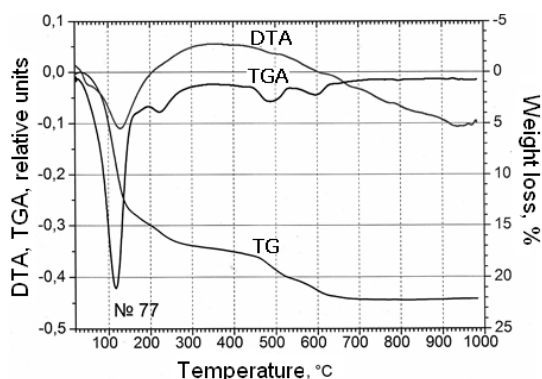


Рисунок 1. ДТА зразка 77  
Figure 1. DTA of sample 77

Термічний аналіз зразків (рис. 1) показав, що в інтервалі температур 100–110°C відбувається втрата води (води), що притаманне для геополімерів, у яких вода виконує функції транспортного середовища і може перебувати у зразках тривалий час. З водою до поверхні зразків транспортуються незафіксовані луги, які після випарювання води утворюють на поверхні наліт.

Для зменшення вільних лугів і підвищення пластичності випробовувалася добавка у зразки бентонітової глини (табл. 3). Властивості отриманих зразків наведено в табл. 4.

Таблиця 3. Склад зразків з бентонітовою глиною  
Table 3. Composition of samples with bentonite clay

Номер зразка	Вміст компонентів, % мас			
	Шлак	Імітат	Бентоніт	Вода
81	48,8	32,5	9,8	8,9
82	54,2	35,6	5,1	5,1

Таблиця 4. Властивості зразків  
Table 4. Sample properties

Номер зразка	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Пористість, %	Межа міцності на стиск, МПа
81	1,44	24	7,4
82	1,46	23	12,7

Монтморилоніт, що входить до її складу, здатен поглинати катіони Na та молекули води шляхом розміщення їх у міжшаровому просторі кристалітів.

**Висновки.** Експериментально доведено, що в разі кондиціонування боратвмісних РРВ шляхом цементування геополімерними зв'язуючими на основі гранульованих доменних шлаків для активації твердіння компаундів можуть залучатися луги, що входять до складу РРВ. Ні рідке скло, ні додаткові луги при цьому до складу компаундів не додаються. Необхідними умовами синтезу є температура РРВ (імітату) > 60°C, pH РРВ > 12, температура шлаку > 60°C, після просіювання шлаку залишок на ситі 80 мкм не більше ніж 1 ÷ 2 %.

За результатами вимірювання міцності зразків залежно від складу отримані значення межі міцності на стиск від 7 до 13 МПа, за щільності (1,4 ÷ 1,5) г/см<sup>3</sup> та пористості близько 24 %, що відповідає вимогам до якості цементованих РАВ, призначених для захоронення в сховищах ЦППРВ (Новіков, 2009).

Подальші дослідження в разі позитивних результатів зможуть спростити процедуру кондиціонування й зекономити певну кількість лугів.

#### Література

- Ochs, Michael, et al. (2016). Cementitious materials and their sorption properties. Radionuclide and metal sorption on cement and concrete: 5–16.
- Gartner, E. (2004) Industrially Interesting Approaches to “Low-CO<sub>2</sub>” Cement. Cement and Concretes Research, 34, 1489. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>.
- Shi, C., Chong, L., Hu, X., Liu, X. (2015). Geopolymer: Current Status and Research Needs. Indian Concr. J. 89 (2), 49–57.
- Shi, C., Shi, Z., Hu, X., Zhao, R., & Chong, L. (2015). Materials and Structures, 48, 621–628.

5. Кривенко П. В. Спеціальні шлаколузні цементи. Київ : Будівельник, 1992. 192 с.
6. Глуховский В. Д., Пахомов В. А Шлаколузні цементи та бетони. Київ : Будівельник, 1978. 184 с.
7. Лузні та лузно-лузноземельні гідравлічні в'язучі бетони (під ред. проф. Глуховського В. Д.). Київ : Вища школа, 1979. 232 с.
8. Кривенко П. В., Скручинська Ж. В., Коновалов Є. Е, Старков О. В. Фізико-хімічні основи іммобілізації радіоактивних відходів у мінералоподібний водостійкий камінь – Тр. Міжнар. конф. Київ, 1994. С. 929–943.
9. Кривенко П. В., Скручинська Ж. В., Гелевера А. Г. Утилізація та іммобілізація різних токсичних відходів. Екотехнології та ресурсозбереження. № 5. 1997. С. 62–66.
10. Кривенко П. В., Пушкарьова К.К., Гоц В. І., Ковальчук Г. Ю. Цементи та бетони на основі паливних зол і шлаків. Київ : Видавництво ТОВ «ІПК Експрес-Поліграф», 2012. 258 с.
11. Добровольська І. Ю., Голубчик П. О., Войцеховський І. Ф., Шигін С. В. Звіт «Про проведення детального аналізу причин та джерел утворення рідких радіоактивних відходів на прикладі одного енергоблоку ЗАЕС з метою розробки заходів по зниженню кількості ЖРВ», ДП НАЕК «Енергоатом», 2012. 156 с.
12. ДСТУ Б В.2.7-185:2009. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та різномірності зміни об'єму.
13. ДСТУ БВ. 2.7 – 187: 2009. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск.
14. ASTM C293/C293M-10 Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete (Using Simple Beam With Center-Point Loading).
15. Rozko, A. (2019) Fedorenko Y., Zadverniuc G. Zeolite as a component of binding materials for liquid radioactive waste conditionin. Пошукова та екологічна геохімія. № 1 (20), 29–33.
16. Новіков А. Д. Критерії приймання радіоактивних відходів на захоронення в спеціально обладнаному приповерхневому сховищі твердих радіоактивних відходів (СОПСТРВ). Перший етап експлуатації СОПСТРВ. Приймання РАВ від ЗППРВ та ЗПТРВ ДСП «ЧАЕС» для захоронення в два симетричних відсіки СОПСТРВ. Редакція 5. Затверджено т. в. о. генерального директора Державної корпорації «УкрДО «Радон» – директором ДСП «Техноцентр» А. Д. Новіковим. Чорнобиль, 2009. 38 с.

## References

1. Ochs, Michael, et al. (2016). Radionuclide and metal sorption on cement and concrete: 5–16.
2. Gartner, E. (2004). Industrially Interesting Approaches to “Low-CO<sub>2</sub>” Cement. Cement and Concretes Research, 34, 1489–1498. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>.
3. Shi, C., Chong, L., Hu, X., Liu, X. (2015). Geopolymer: Current Status and Research Needs. Indian Concr. J. 89 (2), 4957.
4. Shi, C., Shi, Z., Hu, X., Zhao R., & Chong, L. (2015). A review on alkali-aggregate reactions in alkali-activated mortars/concretes made with alkali-reactive aggregates. Materials and Structures, 48, 621–628.
5. Kryvenko, P.V. (1992). Spetsialni shlakoluzhni tsementy. Kyiv: Budivelnik, 192 p.
6. Glukhovskiy, V.D., Pakhomov, V.A. (1978). Shlakoluzhni tsementy ta betony. Kyiv: Budivelnik, 184 p.
7. Alkaline and alkaline-alkaline earth hydraulic binding concretes (under the editorship of Prof. V.D. Glukhovskiy ). Kyiv: Higher school, 1979. 232 p.
8. Kryvenko, P.V., Skruchinska, Zh.V., and atc. (1994). Fyzyko-khimichni osnovy immobilizatsii radioaktyvnykh vidkhodiv u mineralopodibnyi vodostiikiy kamin. International conf. Kyiv. P. 929–943.
9. Kryvenko, P.V., Skruchinska, Zh.V., Gelevera, A.H. (1997). Eco-technologies and resource conservation. No. 5. P. 62–66.
10. Kryvenko, P.V., Pushkaryova, K.K., Gots, V.I., Kovalchuk, G.Yu. (2012). Tsementy ta betony na osnovi palyvnykh зол i shlakiv. Kyiv: “IPK Express-Polygraph” LLC publishing house, 258 p.
11. Dobrovolska, I.Yu., Holubchik, P.O., Voitsekhovskiy, I.F., Shyhin, S.V. (2012). Report of the Zaporizhzhia nuclear power station, 156 p.
12. DSTU B V.2.7-185:2009 Cements. Methods definition normal density , terms longing and diversity changes volume.
13. DSTU BV. 2.7-187:2009. Cements . Methods definition strength.
14. ASTM C293/C293M-10 “Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete (Using Simple Beam With Center-Point Loading)”.
15. Rozko, A., Fedorenko, Y., Zadverniuc, G. (2019). Prospective and environmental geochemistry, ch. editor Zhovinsky E.Ya. No. 1 (20), pp. 29–33.
16. Novikov, A.D. (2009). Kryterii pryimannia radioaktyvnykh vidkhodiv na zakhoronennia v spetsialno obladnanomu prypoverkhnevomu skhovyshchi tverdykh radioaktyvnykh vidkhodiv. UkrDO Radon. Technocentr DSP. Chernobyl, 38 p.

## USE OF ALKALINE COMPOUNDS RADIOACTIVE WASTE AS GEOPOLYMER HARDENING ACTIVATORS IN BORON-BEARING STILL RESIDUES CONDITIONING

*Fedorenko Yu.H., Rozko A.M., Zlobenko B.P., Pavlyshyn H.P.*

**Fedorenko Yu.H.**, Researcher, State Institution “Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID:0000-0001-7746-2332

**Rozko A.M.**, Ph.D. (Geology), Senior Researcher in the M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, ORCID: 0000-0002-4614-5569, [al.rozko@gmail.com](mailto:al.rozko@gmail.com)

**Zlobenko B.P.**, Senior Researcher, State Institution “Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0001-9732-1924), [borys.zl@gmail.com](mailto:borys.zl@gmail.com)

**Pavlyshyn H.P.** Leading mathematician, State Institution “Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine”

*Cementation of waste, including liquid radioactive waste (LRW), in a mineral matrix is considered an efficient method of waste conditioning for further waste disposal in near-surface storage facilities. Portland cement is widely used as a cementing binder. Though, when waste contains a significant amount of salts, especially borates, the quality of cementation decreases. The option is cementation of waste into geopolymer matrices that are characterized by increased chemical resistance, can strengthen with time, and are more cost-effective. The geopolymer formation process combines two stages – preliminary destruction of the materials (mechanical, chemical, thermal) and creation of conditions for hardening of the obtained materials. The latter is achieved when the materials are combined with alkalis (NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, etc.). In an alkaline environment, a geopolymer matrix which contains waste is formed. After evaporation of water, the concentration of alkalis in the still residue waste from nuclear power plants with VVER reactors reaches such levels that the residues themselves can in some cases form geopolymers, the chemical composition and hardening conditions of which are prepared in advance. Thus, the boron-bearing LRW conditioning with alkalis contained in the waste and the conditions under which this process may take place is considered. During the study of compounds based on granulated blast furnace slag from the Mariupol Metallurgical Plant, the hardening of which was carried out with alkalis of imitation boron-bearing LRW, it was found that it is possible to obtain compounds with a compressive strength of about 10 MPa. Further study of the normalized indicators of the obtained compounds can determine the possible perspective of this method of conditioning.*

**Key words:** cementation, liquid radioactive waste, blast furnace slag, compound, compressive strength.