



https://doi.org/10.15407/_
УДК 621.039.7:550.4.424

Федоренко Ю.Г., Розко А.М., Ольховик Ю.О.

Федоренко Ю. Г., науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,
ORCID:0000-0001-7746-2332

Розко А.М., к. геол. н., старший науковий співробітник, Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення ім. Семененка М.П. НАН України, ORCID:0000-0002-4614-5569, al.rozko@gmail.com

Ольховик Ю.О. д.т.н., зав. відд. Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», ORCID:0000-0001-5653-2370, yolkhovyk@ukr.net

ВПЛИВ РЕЦЕПТУРИ НА МЕЖУ МІЦНОСТІ ГЕОПОЛІМЕРНИХ КОМПАУНДІВ ПРИ ЦЕМЕНТУВАННІ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

У роботі вивчається вплив складу геополімерних зв'язуючих (доменного шлаку, золи виносу, рідкого скла та KOH) на властивості, а саме: межу міцності на стиск компаундів, утворених при цементуванні рідких радіоактивних відходів (РРВ). Для виконання роботи виготовлялися компаунди, у яких маси компонентів варіювалися згідно плану факторного експерименту 2^3 – трьох факторів на двох рівнях. У якості факторів обирались рідке скло, суміш шлаку з золою у співвідношенні 1:1 та гідроксид калію. Маса імітату РРВ у всіх дослідках не змінювалася. Досліди не дублювалися, а випадкова похибка оцінювалася аналітично. При розрахунках було отримано рівняння, яке пов'язує межу міцності на стиск компаундів з масою рідкого скла, шлаку та золи і гідроксидом калію. При побудові рівняння було встановлено, що дисперсія партій вимірювань за критерієм Кохрена однорідна, коефіцієнти рівняння за критерієм Стюдента статистично значимі, а модель (рівняння) за критерієм Фішера адекватна. Аналіз рівняння показав, що на межу міцності впливають шлак та зола, але найбільший вплив виявляє парна взаємодія рідкого скла з золою та шлаком. Наслідком взаємодії є формування геополімерної сітки, яка зміцнює компаунди. Додавання гідроксиду калію зменшує міцність зразків внаслідок зайвих катіонів калію та натрію, для яких функціонального місця (поєднання з атомами Al для зміни електронної конфігурації на тетраедричну) не знаходиться. Для цього випадку отримано рівняння з коефіцієнтом кореляції $R=0.86$. Застосування методу крутого сходження показало можливість збільшення межі міцності у 1,5 і більше разів. У подальшому передбачається зменшити кількість золи у зв'язуючому або замінити її на активований температурою каолін. Механічна активація порошку шлаку позитивно позначилася на підвищенні межі міцності на стиск.

Ключові слова: геополімерні зв'язуючі, цементування, факторний експеримент, імітат рідких радіоактивних відходів, компаунд, межа міцності.

Вступ. Для захоронення і тривалого зберігання цементовані рідкі радіоактивні відходи (РРВ) повинні мати показники, що нормуються відповідними документами [1, 2].

Показники стосуються міцності зразків, швидкості вилуговування радіонуклідів, морозостійкості, радіаційної стійкості і т.д. Вони повинні виконуватися одночасно для кожної партії компаундів. На відміну від цементування портландцементом чи шлакопортландцементами [3] оптимальність показників у випадку застосування для цементування геополімерних зв'язуючих потребує дослідження. Однією з причин цього є та обставина, що на сьогодні відсутній відпрацьований склад геополімерного зв'язуючого. Частково це пояснюється тим, що майже з кожного кремне-алюмоокисневого матеріалу у дисперсній формі можуть бути виготовлені геополімерні зв'язуючі різної якості, яка впливає на показники компаундів.

Одним із показників якості цементування може виступати межа міцності на стиск компаундів. Вона відіграє суттєву роль при залученні до цементування різних геополімерних зв'язуючих. Такі зв'язуючі розроблялися, головним чином, для будівництва і були ретельно вивчені [4,5].

При цементуванні РРВ геополімерними зв'язуючими виникають питання, пов'язані з тим, що дія зв'язуючих відбувається у сольовому оточенні боратами та нітратами, присутніми у РРВ. Крім того, до РРВ входять луги (NaOH, KOH), NaCl та інші речовини. Усі вони по-різному впливають на властивості геополімерних зв'язуючих при утворенні компаундів.

Найбільш характерний вплив проявляється на зменшенні міцності компаундів, що оцінюється межею міцності на стиск, яка входить до переліку нормованих показників [2].

Одна з причин уваги до міцності компаундів полягає у тому, що збільшити вміст солей з РРВ у компаундах переважно можливо тільки підвищивши їх міцність.

Утворення геополімерного зв'язуючого відбувається внаслідок поліконденсації, за якої поєднуються кремнекисневі та алюмокисневі тетраедри у просторову полімерну сітку. Процес формування геополімерної сітки у сольовому середовищі РРВ, повнота реакції поліконденсації, особливості вбудовування у сітку твердих мінеральних частинок і т. ін. – це питання, які потребують вивчення, тому що вони відображаються на властивостях компаундів і у тому числі на межі міцності на стиск.

З існуючих методів досліджень повний факторний експеримент дозволяє в аналітичній формі представити залежність міцності компаундів від чинників (факторів). Факторами можуть виступати масові співвідношення між складовими геополімерів, склад РРВ чи його імітату, процеси синтезу компаундів і т.д. Якщо частину з цих факторів витримувати незмінними, то з'являється можливість дослідити вплив тих факторів, що змінюються (варіюються). Перелік таких факторів обмежується кількістю необхідних для аналізу зразків (дослідів). Так, наприклад, для проведення повного факторного аналізу 8 факторів на двох рівнях потрібно 256 зразків.

Використання реплік із факторного плану дозволяє зменшити кількість зразків, але при цьому ускла-

днюється можливість аналізу парних взаємодій між факторами.

Метою роботи було вивчення впливу рідкого скла, шлаку, золи та гідроксиду калію на межу міцності компаундів і прогнозування заходів для її збільшення.

Матеріали і методи. У якості факторів розглядали рідке скло (X1), суміш золи із шлаком у співвідношенні 1:1 (X2), гідроксид калію (X3). Інтервали варіювань факторів наведено в таблиці 1.

Маса імітату в усіх зразках була 300 г. До імітату входили: тетраборат натрію – 30.1%, натрію нітрат 6,5 %, гідроксид натрію 10,8 %, гідроксид калію 1,7 %, вода 50,1 % та деякі солі, ПАР і т.д. < 1%.

Відомості відносно фізико-хімічних властивостей компонентів геополімерів та особливостей виготовлення експериментальних зразків докладно наведено в роботі [6]. Межа міцності всіх зразків вимірювалась згідно [7]. Зазвичай для визначення випадкової похибки кількість вимірювань зразків дублюється. Як спостерігалось у дослідях, похибка оцінки тиску початку руйнування виникала на етапі від появи внутрішніх тріщин, ускладнених елементами пластичної деформації, до моменту повного руйнування зразків на окремі фрагменти.

У проведеній роботі вимірювання межі міцності зразків не дублювалося, а для моделювання випадкової похибки використовувалися результати, отримані при вимірюванні зразків інших партій.

Таблиця 1. Умови планування експерименту
Table 1. Conditions of experimental planning.

№ фактору	X ₁ (+)	X ₁ (-)	X ₂ (+)	X ₂ (-)	X ₃ (+)	X ₃ (-)
Маса речовин, г	175	125	468	332	8,78	6,23

(+) – до базового значення маси речовини інтервал варіювання маси додається;
(-) від базового значення маси речовини інтервал варіювання маси віднімається

Таблиця 2. Матриця планування [8] та результати експерименту
Table 2. Planning matrix [8] and the results of experiments.

Зразок	Y, МПа	x ₁	x ₂	x ₃
ГЦ-59	10,4	+	+	+
ГЦ-60	9,0	-	+	+
ГЦ-61	6,6	+	-	+
ГЦ-62	9,7	-	-	+
ГЦ-63	11,2	+	+	-
ГЦ-64	10,2	-	+	-
ГЦ-65	8,0	+	-	-
ГЦ-66	11,4	-	-	-

Y – експериментальні значення межі міцності.
x₁ ÷ x₃ – кодовані значення факторів

У результаті математичної обробки експериментальних результатів [8,9] отримано адекватну модель, яка виражає вплив рецептури на межу міцності на стиск геополімерних компаундів:

$$Y = 9,56 + 0,64x_2 - 0,64x_3 + 1,1x_1x_2 \quad (1)$$

Обговорення результатів

Аналіз моделі (1) показує, що на межу міцності позитивно впливають суміш шлаку з золою виносу та парна взаємодія рідкого скла з сумішшю золи та шлаку. Це означає, що у рамках варіювання масою компонентів одним із механізмів побудови геополімерної матриці, і відповідно міцності компаундів, є взаємодія лугів, присутніх у рідкому склі з активними складовими шлаку та золи виносу. Позитивний вплив на межу міцності, що виходить з рівняння, можливо також пояснити присутністю у компонентах аморфних складових, які взаємодіють з лугами імітату РРВ. Гідроксид калію у застосованій кількості межу міцності зменшує.

Згідно з сучасним уявленням, синтез мінеральної алюмосилікатної сітки відбувається при формуванні кремнекисневих та алюмокисневих тетраедрів, що поєднуються між собою через атоми кисню [4]. Для утворення алюмокисневих тетраедрів необхідна присутність катіонів лужних металів, які віддають електрони атомам алюмінію, внаслідок чого останні змінюють конфігурацію електронів з октаедричної на тетраедричну. Тобто у сформованій об'ємній сітці на кожен моль алюмінію припадає один моль К чи Na. Відносно атомів Al та Si у геополімерній сітці, то во-

ни можуть бути у співвідношенні як 1:1, так і 1:3 чи більше, в залежності від призначення самої сітки [4]. Для цементування відходів найбільш придатною вважається сітка із співвідношенням Al:Si як 1:2.

У досліджуваних зразках розрахувати це співвідношення важко, тому що у складі шлаку знаходяться такі кристалічні мінерали: ранкініт $-3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$; бредігіт $-\alpha\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; мервініт $-(\text{Ca} \cdot \text{MgO}) \cdot (\text{SiO}_4)_2$, які маючи у складі Si, участі у створенні геополімерної сітки не приймають, а виконують функції її наповнювача, хоча за результатами хімічного аналізу SiO_2 виступає як сумарний показник кристалічної та аморфної компонентів шлаку.

Співвідношення між Al та K, Na можна приблизно розрахувати, якщо Al_2O_3 у хімічному аналізі золи головним чином належить амфотерній компоненті, а Al у мікросферах участі у створенні геополімерів не приймає і знаходиться у меншій кількості, ніж у амфотерній компоненті золи.

За цим припущенням, використовуючи факторний план експерименту, були розраховані для кожного зразка кількість атомів Al та сума атомів K та Na у мольних одиницях з урахуванням кількості цих атомів у імітаті РРВ. У таблиці (3) наводяться відношення суми K та Na до Al.

З таблиці (3) видно, що кількість атомів лужних металів значно перевищує їх необхідні потреби. Лише частина з них приймає участь у синтезі геополімерної матриці. Ті атоми, що залишилися, підвищують лужність і, певно, виступають як наповнювачі матриці, знижують її міцність.

Таблиця 3. Відношення суми K та Na до Al.

Table 3. The ratio of the sum of K and Na to Al.

№ зразка	ГЦ-59	ГЦ-60	ГЦ-61	ГЦ-62	ГЦ-63	ГЦ-64	ГЦ-65	ГЦ-66
$\frac{Na + K}{Al}$	1,29	1,27	1,78	1,74	1,16	1,13	1,60	1,55

Аналіз отриманих результатів дозволив побудувати рівняння, що поєднує межу міцності з відношенням суми лужних металів до алюмінію:

$$Y = \frac{g}{0,189 - 0,11} ; R = 0,86 \quad (2)$$

Y – межа міцності на стиск компаундів, МПа;

g – відношення $\frac{Na + K}{Al}$;

R – коефіцієнт кореляції між розрахованими та експериментальними значеннями межі міцності на стиск.

Рівняння дозволяє прогнозувати підвищення межі міцності на стиск при зменшенні лугів у зразках та незмінній кількості Al. Це можливо у реальних умовах при скороченні або повному відмовленню від використання золи-виносу, яка вміщує близько 2,2 % K_2O . Крім того, алюмокремнієві мікросфери золи виступають як наповнювач із слабкою адгезією до матриці, а недопал може становити до 20 %. Хімічний склад самої золи може суттєво змінюватися у залежності від фракції та місця відбору. Надалі слід відмовитися від додаткового внесення лугів (KOH) у компаунди.

Для прогнозування було застосовано метод крутого сходження [8], за яким було розраховано кроки

змін факторів у рівнянні (5), яке отримано з рівняння (3) при переході до натурального масштабу.

$$Y = 48.35 - 0.26X_1 - 0.09X_2 - 0.5X_3 + 6.6 \cdot 10^{-4} X_1X_2 \quad (3)$$

За рівнянням, при збільшенні факторів X_1 та X_2 і при зменшенні X_3 відбувається підвищення межі міцності на стиск. Так, наприклад, за рамками інтервалів варіювання за величини факторів $X_1 = 190$ г, $X_2 = 536$ г, $X_3 = 4.9$ г прогнозована межа міцності на стиск 15,5 МПа, що у 1,5 раза більше за середню міцність. Але при подальшій зміні величини факторів може виникнути не технологічність пастоподібної суміші для утворення компаундів внаслідок недостатньої кількості рідини у суміші, так як імітат РРВ, що складається з солей та води, використовувався у всіх зразках у незмінній кількості.

При тривалому вилугуванні компаундів з них видаляється метабора́т натрію та інші водорозчинні речовини (луги, нітрати), внаслідок цього збільшується пористість компаундів з 9 % до 26 %, та суттєво зменшується міцність зразків. Виходячи із складу імітату, присутність метабора́ту натрію у компаунді є обов'язковою, і тому потрібні додаткові дослідження з метою зменшення процесу вимивання та його впливу на показники компаундів. Попередня активація шлаку у механічному активаторі при 14000 об/хв дозволила підвищити межу міцності на стиск геополі-

мерних зв'язуючих з 22 МПа до 32 МПа. Подальші дослідження дозволять встановити, як попередня обробка шлаку та шлаку з метакео́ліном впливають на міцність компаундів.

Висновки

1. Підтверджено, що у високосольовому боратно - нітратному імітаті РРВ поєднані у відповідному співвідношенні; шлак, зола виносу, рідке скло та гідрооксид калію утворюють геополімерну матрицю, яка цементує РРВ у геополімерний компаунд, що має межу міцності на стиск близько 10 МПа.

2. Досліджено вплив складу геополімерних зв'язуючих на межу міцності на стиск зразків, компоненти яких змінювались за масою, згідно факторному плану 2^3 .

3. Встановлено, що найбільший вплив на межу міцності чинить взаємодія рідкого скла зі шлаком та золою виносу. У межах варіювання масами компонентів збільшення кількості лугів у зв'язуючих знижує міцність компаундів.

4. Прогнозовано, що для підвищення межі міцності геополімерних компаундів перспективним є збільшення кількості рідкого скла та шлаку, зменшення кількості лугів у компаунді, а також часткова або повна заміна золи виносу на дисперсний матеріал, який має Al і не вміщує лугів та може бути термічно активованим, наприклад, метакео́лін з попередньою механічною активацією суміші метакео́ліну зі шлаком.

Література

1. Поводження з радіоактивними відходами при експлуатації АЕС ДП «НАЕК «Енергоатом» URL: http://energoatom.kiev.ua/files/file/1.zvit._povodzh._z_rav-2016-ilovepdf-compressed.pdf
2. ГОСТ Р 51883-2002 Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. Госстандарт России. Москва: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 7 с. РД 306.4.008 – 2004.
3. Кривенко П.В., Пушкарёва К.К., Гоц В.І., Ковальчук Г.Ю. Цементи та бетони на основі паливних зол і шлаків: Монографія. - Київ: видавництво ТОВ «ІПК Експрес-Поліграф», 2012. – 258с.
4. Davidovits J. Soft Mineralurgu and Geopolimers. In proceeding of Geopolimer 88 International Conference, The Universite de Technologie. Compiègne. France, 1988. – pp. 49-56.,
5. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты, их свойства, технология изготовления и область применения: Автореферат дис. д.т.н. – Киев, 1965.
6. Розко А.М. Межа міцності на стиск компаундів, отриманих при цементуванні високосольових борвміщуючих РРВ геополімерними зв'язуючими. Розко А.М., Федоренко Ю.Г., Ольховик Ю.О., Павлишин Г.П. Геохімія техногенезу. випуск 4(32), 2020, – С. 96 – 102.
7. ДСТУ БВ. 2.7 – 187: 2009. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск
8. Новик Ф.С., Арсов Я. Б. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов. М.; Машиностроение; София: Техника, 1980. – 304с.
9. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики – М: Наука, 1983. – 416 с.

References

1. Povodzhennya z radioaktyvnymy vidkhodamy pry ekspluatatsiyi AES DP «NAEK «Enerhoatom» (stanom na 31.12.2016). Availabel at: http://energoatom.kiev.ua/files/file/1.zvit._povodzh._z_rav-2016-ilovepdf-compressed.pdf
2. GOST R 51883-2002 Otkhody radioaktivnyye tsementirovannyye. Obshchiye tekhnicheskiye trebovaniya. Gosstandart Rossii. // Moscow, Standartinform Publ. 2002. 7 p. RD 306.4.008 – 2004. (in Russ.)
3. Krivenko PV, Pushkareva KK, Gots VI, Kovalchuk G.Yu. (2012) Tsementy ta betony na osnovi palyvnykh zol i shlakiv: Monografiya. Kyiv: vydavnytstvo TOV «IPK Ekspres-Polihrf». 258 p.
4. Davidovits J. (1988) Soft Mineralurgu and Geopolimers. In proceeding of Geopolimer 88 International Conference, The Universite de Technologie. Compiègne. France., pp. 49-56.
5. V.D. Glukhovsky (1965). Gruntosilikaty, ikh svoystva, tekhnologiya izgotovleniya i oblast' primeneniya. Abstract a thesis for Doctor's degrec (technical Sciences). (in Ukr.)
6. Rozko AM, Fedorenko YG, Olkhovik YO, Pavlyshyn GP (2020). Geochemistry of technogenesis. 4 (32): 96 - 102.
7. DSTU BV. 2.7 - 187: 2009. Tsementy. Metody vyznachennya mitsnosti na z'hyn i styshk
8. Novik FS, Arsov Ya. B. (1980) Optymyzatsyya protsessov tekhnolohyy metallov metodamy planirovaniya éksperymentov. M.; Mashynostroeny; Sofyya: Tekhnyka. 304 p.
9. Bolshev LN, Smirnov NV (1983) Tables of mathematical statistics. M, Nauka. 416 p.

INFLUENCE OF THE RECIPES ON THE STRENGTH OF STRENGTH OF GEOPOLYMER COMPOUNDS WHEN CEMENTING LRW

Yu. Fedorenko, A. Rozko, Yu. Olkhoviyk

Yu. Fedorenko, Researcher, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID:0000-0001-7746-2332

A. Rozko, PhD (Geology), Senior Research Fellow, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, ORCID:0000-0002-4614-5569, al.rozko@gmail.com

Yu. Olkhoviyk, D.Sc. (Techn), Head of department, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID:0000-0001-5653-2370, yolkhoviyk@ukr.net

The influence of the composition of geopolymer binders (blast furnace slag, removal ash, liquid glass and KOH) on the properties, namely the compressive strength of the compounds formed during LRW cementation, is studied. To perform the work, compounds were made in which the masses of the components varied according to the plan of the factorial experiment in 2^3 - three factors on two levels. The factors chosen were: liquid glass, a mixture of slag with ash in a ratio of 1: 1 and potassium hydroxide. The mass of LRW imitation did not change in all experiments. The experiments were not duplicated, and the random error was assessed analytically. The calculations gave the equation that relates the compressive strength of the compounds to the mass of liquid glass, slag and ash, and potassium hydroxide. When constructing the equation, it was found that the variance of the batch of measurements by the Cochren's criterion is homogeneous, the coefficients of the equation by the Student's criterion are statistically significant, and the model (equation) by the Fisher criterion is adequate. The analysis of the equation showed that the strength limit is influenced by slag and ash, but the greatest influence is exerted by the pair interaction of liquid glass with ash and slag. The consequence of the interaction is the formation of a geopolymer network, which strengthens the compounds. The addition of potassium hydroxide reduces the strength of the samples due to excess potassium and sodium cations, for which there is no functional place (combination with Al atoms to change the electronic configuration to tetrahedral). For this case, an equation with a correlation coefficient $R = 0.86$ is obtained. The application of the method of steep ascent showed the possibility of increasing the strength limit by 1.5 times or more. In the future, it is planned to reduce the amount of ash in the binder or replace it with temperature-activated kaolin. Mechanical activation of the slag powder had a positive effect on increasing the compressive strength.

Keywords: geopolymer binders, cementation, factorial experiment, imitation of liquid radioactive waste, compound, tensile strength.