

**Л.Н. Пузырная, А.П. Криворучко, Е.В. Терликовский**

**МАТРИЦЫ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ТОКСИЧЕСКИХ  
ШЛАМОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД**

*Для утилизации токсических шламов при водоочистке получен новый эффективный тип матриц – стеклокерамические матрицы. Разработаны оптимальные рецептуры и технологические режимы формования предложенных матриц. Исследовано влияние различных добавок на физико-химические свойства модельных матриц. Установлено, что при термической обработке разработанных матриц (700 – 800°С) образуются структуры с высокими физико-механическими характеристиками.*

Несмотря на сокращение в последнее время промышленной деятельности, техногенная нагрузка на биосферу в Украине возросла, что проявляется в увеличении количества токсических отходов. Среди них отдельный класс составляют радиоактивные отходы и отходы, содержащие тяжелые металлы. Проблема их обезвреживания стала первоочередной в связи с аварией на Чернобыльской АЭС и интенсивным развитием атомной энергетики [1].

Главный технологический принцип обезвреживания токсических отходов – это надежная локализация их и захоронение, поэтому выбор оптимального материала для фиксации отходов является одной из острейших научно-технических задач. Для массового эффективного захоронения радиоактивных шламов средней активности актуальным остается получение матричного материала, технология изготовления которого не требовала бы значительных материальных и энергетических затрат при обеспечении его высоких эксплуатационных характеристик. Ни один тип разработанных или разрабатываемых высокотемпературных матриц (стекловидных, минералоподобных, керамических, геокерамических и ряд других [2 – 4]) не позволяет считать решенной проблему окончательного захоронения радиоактивных отходов.

Синтетические минералоподобные керамики типа "синрок" обладают хорошими физико-химическими характеристиками, что связано с прочным структурным вхождением радионуклидов в кристаллические минералоподобные фазы. Основными компонентами этих матриц являются голандит, цирконолит и перовскит. В отличие от стекол, на "синрок" существенно меньшее влияние оказывают радиация и тепло, что крайне важно, поскольку в процессе длительного хранения отвержденных материалов на них в

© Л.Н. ПУЗЫРНАЯ, А.П. КРИВОРУЧКО, Е.В. ТЕРЛИКОВСКИЙ, 2008

основном действуют именно эти факторы. Керамические матрицы "синрок" отличаются высокой гидролитической устойчивостью и характеризуются примерно на два порядка меньшей скоростью выщелачивания элементов, чем из боросиликатных стекол в интервале температуры 45 – 300°C [5]. Минимальная скорость выщелачивания таких матриц –  $5 \cdot 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Это особенно важно при отверждении долгоживущих радионуклидов с периодом полураспада в сотни тысяч и миллионы лет. Однако "синрок" подвергается радиационной деградации, т.е. уменьшается плотность матриц, сопровождаемая внутригранульным растрескиванием, и, соответственно, возрастает скорость выщелачивания, а шихтовые материалы для таких матриц характеризуются высокой стоимостью. Процесс включения в минералокерамику имеет самую сложную технологию: предшествующую обработку в виде кальцинации, высокотемпературный обжиг (до 2000°C), высокие давления (100 МПа), большие трудо- и энергозатраты.

В последние годы повышенный интерес вызывают керамические матрицы [6]. Поскольку слоистым силикатам (монтмориллониты) и слоистоленточным силикатам (пальгорскит), образцы которых характеризуются высокой дисперсностью [7], присущи также высокие сорбционные свойства, шламы водоочистки на их основе могут быть переработаны по керамической технологии. Керамика, состоящая из дешевого алюмосиликатного сырья, является огнеупорным материалом и имеет удовлетворительную механическую и химическую стойкость. Термодинамическая стабильность керамик выше, чем стекла. Керамические материалы обеспечивают эффективное связывание отходов среднего и высокого уровней радиоактивности при сравнительно небольшом объеме и массе матриц [8 – 10].

Кроме того, алюмосиликатная керамика не чувствительна к добавкам отходов и позволяет осуществить иммобилизацию разнообразных шламов. Особенно эффективным является использование матричных материалов, кристаллическая структура которых способна к изоморфному включению. В то время как керамика на основе дешевого и доступного алюмосиликатного сырья является одним из перспективных материалов для создания моно- и мультибарьерных композиций, способных обеспечивать надежную локализацию отходов среднего и высокого уровней радиоактивности, серьезной проблемой могут быть высокие температуры, необходимые для синтеза и кондиционирования отходов. Эти температуры достигают 900 – 1300°C и выше [11].

Действующие технологии керамизации были созданы преимущественно на основе известных представлений о природе стекла и керамики. Следует отметить, что ныне создается новое научное направление в химии и физике керамики, стекла и композиционных стеклокерамических материалов, предназначенных для использования в качестве твердых матриц, фиксирующих разные токсические отходы.

Цель данной работы – разработка рецептур и технологических режимов формования стеклокерамических матриц, а также исследование влияния разных добавок на их физико-химические свойства.

В работе в качестве основного объекта исследования использовали измельченный бой бесцветного тарного стекла. Химический состав стекла, масс. %:  $\text{SiO}_2$  – 70;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 15;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2;  $\text{CaO}$  – 9;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2. Благодаря значительному содержанию оксида натрия исследуемый стеклопорошок имеет низкое значение температуры размягчения ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) и невысокую вязкость расплава. С увеличением дисперсности порошка уменьшается водопоглощение и повышается механическая прочность обожженных образцов. Наибольшая плотность структуры матриц (без добавок шлама) характерна для фракции стеклопорошка  $< 0,16\text{ }\mu\text{м}$ , поэтому все дальнейшие исследования выполняли с применением этой фракции.

Также использовали цеолитсодержащий туф Сокирницкого месторождения (Закарпатье), основным породообразующим минералом которого является клиноптилолит –  $(\text{K}, \text{Na}, \text{SCa})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Si}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , имеющий следующий состав:

	Масс. %
$\text{SiO}_2$ _____	69,25
$\text{TiO}_2$ _____	0,21
$\text{Al}_2\text{O}_3$ _____	12,13
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ _____	1,36
$\text{FeO}$ _____	0,10
$\text{MgO}$ _____	0,68
$\text{CaO}$ _____	1,99
$\text{Na}_2\text{O}$ _____	2,48
$\text{K}_2\text{O}$ _____	2,87
$\text{H}_2\text{O}$ _____	2,60
Потери при прокаливании _____	9,16

Кристаллический трехмерный каркас клиноптилолита построен алюмокремнекислородными тетраэдрами  $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$  и пронизан в нескольких направлениях большими пустотами (порами, каналами), которые связаны между собой и с поверхностью кристалла. В регулярных каналах каркаса цеолита находятся молекулы воды и обменные катионы [12].

Способность клиноптилолита обмениваться ионами без разрушения кристаллической структуры минерала – результат значительной неоднородности сил связи в нем. Проявляются сильные, в основном ковалент-

ные, связи кислорода с тетраэдрическими катионами и слабые, преимущественно ионные, связи обменных катионов с алюмокремнийкислородным каркасом. Кроме того, наличие в структуре цеолита открытых пустот и широких каналов оказывает содействие легкому протеканию ионообменных реакций даже при низких температурах [13]. Клиноптилолит также характеризуется значительной кислотостойкостью. Благодаря уникальной структуре и свойствам, а также большим сырьевым запасам этот минерал является перспективным материалом для иммобилизации токсических элементов, полученных после очистки водных объектов.

Для выполнения работы использовали порошковидный модельный композиционный сорбент состава: магнетит – 30, модифицированный щелочью клиноптилолит – 70 масс. % с дисперсностью  $\leq 0,063$  мкм.

Кроме того, в работе также использовали природную монтмориллоновую глину, модифицированную кальцинированной содой. Модифицирование содой повышает гидрофильность глинистого минерала (развитие гидратных оболочек и диффузных пластов вокруг глинистой частицы) и усиливает его самодиспергирование, что особенно важно для удержания значительного количества воды при формировании матриц [14].

Применение минералов монтмориллоновой группы обусловлено тем, что они характеризуются значительной дисперсностью, большой адсорбционной способностью и высокой степенью набухания в воде (особенно Na-форма), а также повышенной пластичностью и способностью к связыванию. Для монтмориллонита в элементарном пакете одна двумерная сетка кремнекислородных тетраэдров соединена с сеткой Al- или Mg-октаэдров. Усредненный химический состав монтмориллонита Дашуковского комбината бентонитовых глин (Черкасская область) следующий:

	Масс. %
SiO <sub>2</sub> _____	61,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _____	15,2
CaO _____	2,0
MgO _____	1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _____	6,4
FeO _____	0,4
MnO _____	0,04
Na <sub>2</sub> O _____	0,06
K <sub>2</sub> O _____	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> _____	0,04
SO <sub>3</sub> _____	0,19
Другие _____	4,55
Потери при прокаливании _____	8,04

Черкасская глина содержит, кроме Са-формы монтмориллонита, кальцит, примеси минералов соседних пластов (пальгорскит, гидрослюда), кварца и других минералов.

**Интенсификаторы спекания.** Исследованы некоторые водорастворимые и порошковидные неорганические вещества, интенсифицирующие формирование стеклокерамических матриц при относительно невысоких температурах, в результате чего практически не происходит повторное выделение следующих токсических соединений в окружающую среду:

– натрий гидроксид ( $\text{NaOH}$ , температура плавления –  $322^\circ\text{C}$ ). Это соединение является активным плавнем. При обжиге  $\text{NaOH}$  частично взаимодействует с кремнеземом глинистых минералов, вследствие чего получается легкоплавкая, вязущая стекловидная фаза силиката натрия, которая позволяет снизить температуру обжига, расширить интервал спекания и повысить прочность черепка;

– натрий тетраборнокислый ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , температура разложения –  $200^\circ\text{C}$ ). За счет присутствия значительного количества буры кристаллической в составе глинистой шихты происходит снижение температуры обжига, уменьшение водопоглощения и пористости обожженных образцов. Добавка  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  к природным глинам способствует усовершенствованию кристаллизационных структур и обеспечивает существенное повышение физико-химических показателей керамики;

– фторид натрия ( $\text{NaF}$ , температура плавления –  $996^\circ\text{C}$ ). Минерализующее действие  $\text{NaF}$  на процесс обжига объясняется активным влиянием его на процесс разрушения кристаллических решеток реагирующих компонентов сырьевой смеси. Одновременно присутствие фторидов натрия способствует снижению температуры образования жидкой фазы, уменьшает вязкость и увеличивает количество жидкой фазы. Способность фтора к взаимодействию позволяет ему образовывать стойкие труднорастворимые соединения типа  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и другие, улучшающие прочность керамики. Добавка  $\text{NaF}$  в состав природных глин разного химико-минералогического состава способствует усовершенствованию кристаллизационных структур и обеспечивает существенное увеличение физико-химических показателей керамики.

**Пластификаторы спекания.** В качестве пластифицирующих добавок использовали: Na-лигносульфонат (ЛСТ) марки "Boraspers" (Норвегия) и Na-карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) марки СР-М-2000 (Венгрия).

**Приготовление материалов и формование образцов.** Приготовление модельных шихт осуществляли нанесением определенного количества воды на смесь сухих компонентов с помощью ингаляционного прибора и тщательным смешиванием увлажненных шламов со стеклопорошком и добавками.

Интенсификаторы спекания и модификаторы в зависимости от их растворимости в воде вводили в виде водных растворов, или тщательно перетирали в ступке с сухими компонентами для равномерного распределения в шихте. Известно [15], что пластическое формование обеспечивает получение образцов с лучшими характеристиками, чем полусухое прессование. Учитывая возможность удаления воды, содержащей токсические элементы при пластическом формовании в условиях практической реализации технологии, формование образцов более целесообразно проводить полусухим прессованием, которое при этом исключает удаление воды.

Тонкозернистые пресс-порошки, содержащие глину, очень чувствительны к действию запрессованного воздуха и других факторов, вызывающих трещины, расслоения, поэтому для них важен замедленный режим прессования. В связи с этим прессование образцов осуществляли на лабораторном гидравлическом прессе при медленном нарастании давления. Кроме того, при двустороннем прессовании образцы выдерживали при заданном давлении в течение одной минуты в каждом цикле прессования, благодаря чему несколько повышалась плотность полуфабриката и более полно удалялся запрессованный воздух.

Стеклокерамические матрицы формировали в виде таблеток диаметром 30 и высотой 8 – 9 мм полусухим двусторонним прессованием при давлении 40 МПа. Сравнительно небольшие размеры сформованных матриц были выбраны для удобства проведения исследований и повышения точности определения физико-механических свойств образцов.

Модельные матрицы выдерживали на воздухе в течение 6 ч, а затем высушивали в сушильном шкафу 16 ч при 70°C. Далее совмещали сушку и обжиг образцов при разных температурах в электрической печи сопротивления с выдержкой при конечной температуре один час. Режимы обжига при 700 и 800°C представлены на рис. 1. Охлаждение образцов происходило со скоростью охлаждения печи по режиму, который приблизительно соответствовал периоду нагрева. Принятый режим сушки и обжига моделирует температурные условия работы непрерывных промышленных установок обжига.

**Определение физико-механических характеристик матриц.** Для оценки физико-механических свойств стеклокерамических матриц и разработки основных технологических решений утилизации токсических шламов при водоочистке необходимо было определить наиболее важные параметры полученных прессовок. При расчете степени спекания стеклокерамики в качестве параметров состояния принимают, как правило, определяющие эксплуатационные свойства, в частности: прочность, плотность, пористость и водопоглощение, коррелирующие между собой и другими свойствами.

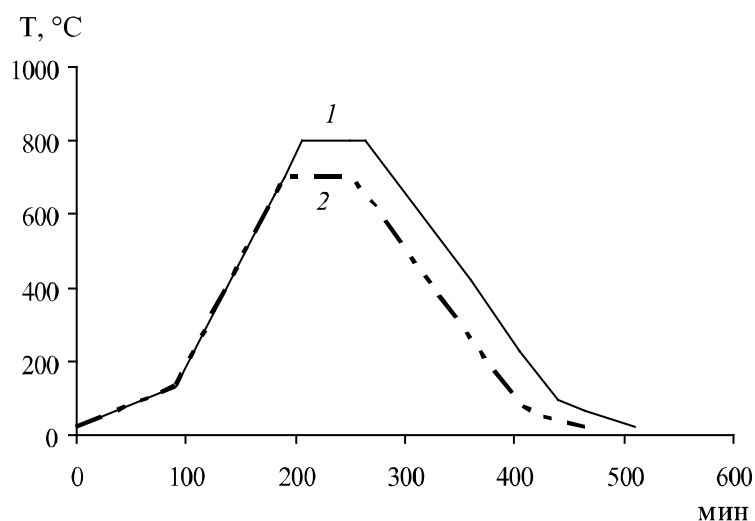


Рис. 1. Режим совмещенной сушки – обжига матриц при температурах обжига, °C: 800 (1), 700 (2)

**Предел прочности при разрыве.** Применение стандартного метода определения механической прочности при сжатии для таблетированных образцов служит причиной значительных погрешностей, которые возрастают с уменьшением толщины таблеток. В связи с этим нами доработан метод определения предела прочности ( $\sigma$ , МПа) при растяжении [16], а также разрывной прочности ( $\sigma_p$ , МПа) цилиндрических образцов. При проведении многочисленных опытов установлено, что разрушение таблетки при ее сжатии двумя плитами гидравлического пресса всегда происходит по диаметральному сечению, причем диаметр и толщина таблетки практически не влияют на значение прочности при разрыве.

**Открытая пористость.** Определение открытой пористости ( $P_o$ , %) обожженных образцов проводили согласно [17].

**Водопоглощение.** Водопоглощение ( $W$ , %) рассчитывали по [18].

**Плотность.** Методика определения плотности ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) основана на определении массы ( $m$ , г) прессовки с гладкой поверхностью и ее объема ( $V$ , см<sup>3</sup>), вычисленного по результатам измерений с помощью микрометра.

**Объемная усадка.** При изучении влияния интенсификаторов спекания в процессах обжига матриц использовали показатель объемной усадки ( $Y_o$ , %), указывающий на уменьшение объема образца после обжига.

**Определение оптимальных влагосодержания и режимов прессования.** Результаты исследования физико-химических свойств модельных матриц с фиксированным соотношением немодифицированный клиноптилолит : магнетит и разным влагосодержанием представлены на рис. 2.

Повышение влагосодержания шихты способствует увеличению объемной усадки матриц, вследствие чего уменьшаются открытая пористость и водопоглощение. Дальнейшее формование матриц происходит при влагосодержании шихт 10 масс.% и давлении 40 МПа.

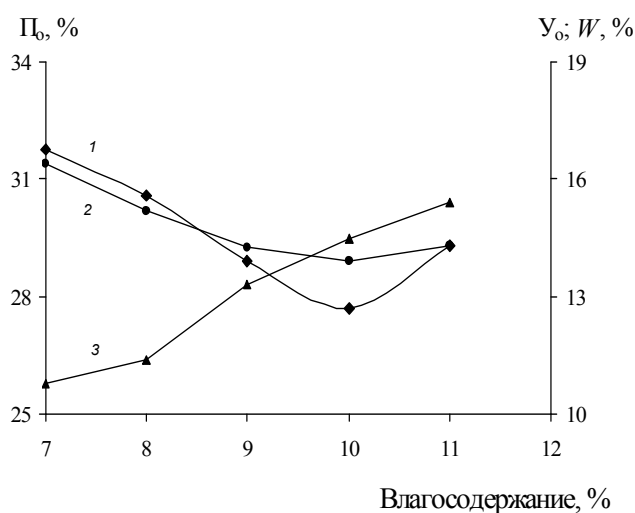


Рис. 2. Влияние влагосодержания на физико-химические свойства матриц при соотношении немодифицированный клиноптилолит : магнетит 2,5:1 (1 – водопоглощение ( $W$ ); 2 – открытая пористость ( $\Pi_0$ ); 3 – объемная усадка ( $U_0$ ))

**Экспериментальное обоснование состава стеклокерамических матриц.** Одной из основных задач химии силикатов является оптимальное проектирование физико-технических свойств и структуры материалов на основе регулирования минералогического состава и необходимых количественных соотношений шихтовых композиций. Для оценки взаимного влияния основных ингредиентов матриц на физико-механические свойства образцов были исследованы разные массовые соотношения клиноптилолит : стеклопорошок (рис. 3).

При повышении температуры обжига в керамике возрастает содержание высокотемпературных керамических фаз, образуется значительное количество тонких сквозных проницаемых пор, что приводит к увеличению водопроницаемости модельных матриц.

С увеличением количества стеклопорошка повышаются объемная усадка и плотность образцов, уменьшаются открытая пористость и водопоглощение матриц, что подтверждает положительное влияние добавок стеклопорошка на формование стойкой к выщелачиванию малопористой композиционной стеклокерамики.



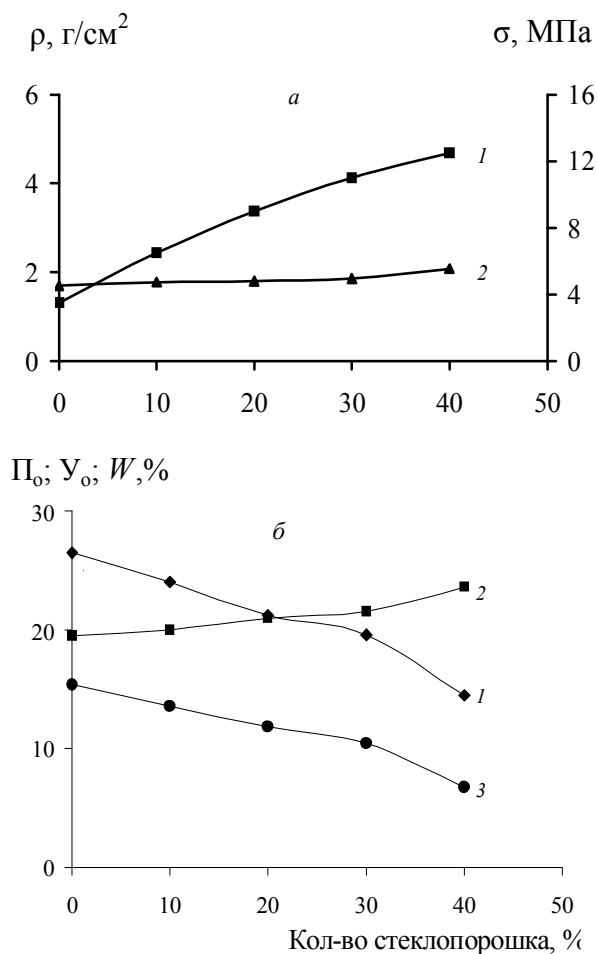


Рис. 3. Влияние добавок стеклопорошка на физико-механические свойства клиноптилолитовых матриц (а – 1 – плотность ( $\rho$ ), 2 – прочность прессовок на разрыв ( $\sigma_p$ ); б – 1 – объемная усадка, 2 – открытая пористость, 3 – водопоглощение)

Исследование матриц с разным соотношением немодифицированный клиноптилолит:магнетит показало (рис. 4), что при повышении концентрации магнетита усадка снижается на 60 %, а затем практически стабилизируется, благодаря чему открытая пористость и водопоглощение матриц существенно не уменьшаются. Постепенное возрастание плотности матриц обусловлено большей плотностью магнетита.

Недостаточное спекание матриц со значительным содержанием магнетита приводит к уменьшению разрывной прочности матриц с повышением содержания магнетита. Исследования физико-механических свойств матриц при разных массовых соотношениях магнетит:клиноптилолит, модифицированный щелочью, соответствующих составу ком-

позиционного сорбента [19 – 21] и обожженных при 700 и 800°C, показали, что присутствие остаточных количеств солей щелочных металлов в составе шихты оказывает содействие формированию плотных матриц с потенциально высокой иммобилизирующей способностью относительно продуктов распада урана (табл. 1).

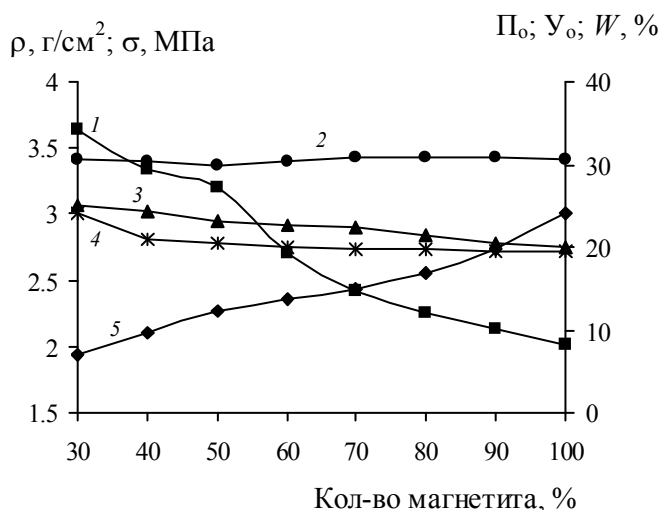


Рис. 4. Влияние содержания магнетита на физико-механические свойства матриц из немодифицированного клиноптилолита: 1 – открытая пористость; 2 – прочность на разрыв; 3 – водопоглощение; 4 – объемная усадка; 5 – плотность

Таблица 1. Влияние температур обжига и соотношений магнетит: клиноптилолит на физико-механические свойства матриц

Соотношение магнетит: клиноптилолит	Температура обжига, °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	У <sub>о</sub> , %	П <sub>о</sub> , %	W, %
1:1,75	800	2,03	12,82	19,07	8,43
1:2	800	2,08	15,83	14,23	8,08
1:2,5	800	2,12	20,04	11,05	4,99
1:2,75	800	2,14	15,92	15,14	6,92
1:1,75	700	2,0	10,97	25,0	12,08
1:2,0	700	2,04	15,28	21,28	10,06
1:2,5	700	2,08	19,14	16,28	7,71
1:2,75	700	2,10	18,46	23,16	11,23

Введение разных добавок стеклопорошка в шихту немодифицированный клиноптилолит : магнетит положительно влияет на физико-механические свойства матриц, обожженных при 800°C (рис. 5). Плотность матриц существенно не повышается, что обусловлено близкими значе-

ниями плотности шихты и стеклопорошка. Повышение содержания стеклопорошка в интервале 25–50 масс. % обуславливает интенсивное возрастание объемной усадки матриц, приводящее к значительному увеличению прочности и открытой пористости, а также – к менее интенсивному уменьшению водопоглощения.

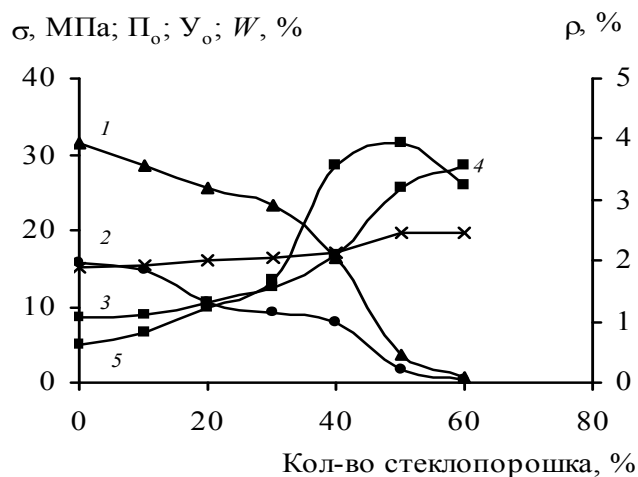


Рис. 5. Влияние добавок стеклопорошка на физико-механические свойства матрицы немодифицированного клиноптилолит-магнетита: 1 – открытая пористость, 2 – водопоглощение, 3 – плотность, 4 – объемная усадка, 5 – прочность на разрыв

Формование беспористых матриц возможно лишь при значительных добавках стеклопорошка. Тем не менее преобладание стеклофазы в структуре матриц за счет меньшей механической прочности стекла вызывает уменьшение их прочности на разрыв. Кроме того, повышение в составе матриц содержания стекла предопределяет снижение эффективности иммобилизации за счет увеличения объема и массы отходов для захоронения.

Уменьшение количества стеклопорошка и существенное повышение экономичности процесса возможно при иммобилизации отработанного сорбента, содержащего остаточные количества NaOH, служащего интенсификатором спекания. Содержимое NaOH в отработанных сорбентах позволяет формировать плотные, практически беспористые матрицы даже при температуре обжига 700°C (табл. 2), причем содержание стеклопорошка составляет лишь 50 масс. %.

Наиболее распространенным путем существенного уменьшения или даже устранения пористости керамики является введение в массу интен-

сификаторов спекания. Однако наиболее эффективным, по нашему мнению, приемом обеспечения непроницаемости матриц при одновременном снижении температуры обжига может быть введение в состав шихты легкоплавкого дисперсного стекла. Жидкая фаза, образующаяся в процессе обжига, оказывает растворяющее влияние на частички массы, активизирует спекание и усадку, предопределяет структурообразование при более низких температурах, что важно для разработки энергосберегающих технологий, в частности иммобилизации токсических отходов в стеклокерамических матрицах.

Таблица 2. Зависимость физико-механических свойств от количества добавленного стеклопорошка

Состав шихты, масс. %		Температура обжига, °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	У <sub>о</sub> , %	П <sub>о</sub> , %	W, %	$\sigma$ , МПа
Стеклопорошок	Композитный сорбент						
20	80	700	2,06	14,4	14,43	6,71	15,9
30	70	700	2,08	15,9	8,48	3,84	21,4
40	60	700	2,12	18,0	3,6	1,62	31,1
50	50	700	2,22	20,9	0	0	47,9
60	40	700	2,20	19,6	1,29	0,57	28,8
20	80	800	2,16	17,7	4,47	1,86	24,9
30	70	800	2,24	21,7	0	0	50,8
40	60	800	2,28	23,4	0	0	59,6
50	50	800	2,26	21,3	0,25	0,11	48,0
60	40	800	2,24	16,9	0,51	0,23	32,5

Пластифицирующее действие щелочных составляющих композиционного сорбента позволяет использовать для формования матриц технологию полусухого прессования. В процессе формования сырца происходит сближение отдельных агрегированных частиц сорбента и более твердых зерен стеклопорошка. При сухом прессовании массу сырца получают механическим соединением отдельных зерен порошка. Тем не менее между ними остается развитая поверхность раздела. Дальнейшие усадочные явления в процессе формования матриц обуславливают возникновение микротрещин на поверхности распределения, для заполнения которых жидкой фазой необходимо повышение ее количества. Особенности структуры и механизм формования керамики методом полусухого прессования предопределяют снижение механической прочности, повышение водо- и газопроницаемости, недостаточную химическую стойкость. Для обеспечения необходимой плотности и прочности

керамики главным условием является образование значительных количеств малопористой стекловидной фазы, равномерно распределенной между кристаллическими фазами. Диспергированные в стеклофазу кристаллические фазы принимают на себя большую часть внутренних напряжений. Добавка стеклопорошка содействует увеличению количества жидкой фазы в материале, что обуславливает снижение пористости и водопоглощения, повышает механическую прочность. Резкое изменение свойств стеклокерамических матриц, вызванное существенным уплотнением за счет размягчения стеклофазы, наблюдается, начиная с 700°C. При этой температуре происходит соединение стекловидных зерен в единый изотропный пространственный каркас, промежутки которого заполнены агрегатами сорбента, которые частично прореагировали с поверхностью каркаса. То есть стекловидные расплавы склеивают в единый монолит отдельные зерна керамической массы, содержащей железо. Следует отметить, что соотношение кристаллической и стекловидной фаз значительно влияет на физико-механические свойства матриц.

С увеличением содержания стеклопорошка заметно возрастает объемная усадка матриц при обжиге, что обусловлено существенной усадкой одного из компонентов (клиноптилолита), высокой дисперсностью составляющих, а также – применением технологии полусухого прессования, обеспечивающей повышенную пористость сырца. При обжиге образцы уменьшаются в размерах за счет расплавления стеклофазы, стягивания частиц сорбента, частичного заполнения пустот, образующихся при испарении влаги, и уменьшения пористости. Увеличение содержания стеклопорошка вызывает уплотнение матриц, повышение плотности, снижение водопоглощения и открытой пористости вплоть до нулевых значений. Причем для обеспечения максимальной плотности материала при более низкой температуре обжига необходимы большие добавки стеклопорошка.

Механическая прочность аморфно-кристаллических стеклокерамических матриц возрастает при содержании стекла до 50 масс. %, избыточное добавление которого обуславливает снижение прочности матриц из-за меньшей прочности самого стекла. Полученные результаты коррелируют с данными о содержании в малопористой керамике до 50 масс.% стеклофазы [22].

Полученные матрицы характеризуются явлением самоглазурования, обусловленного обогащением поверхностного слоя композитов щелочным компонентом, диффундирующим при сушке вместе с влагой к поверхности и образующим при обжиге на поверхности образца слой легкоплавкого стекла, что содействует появлению после охлаждения равномерного глазурованного покрытия. Появление стекла на поверхно-

сти матриц происходит в результате взаимодействия щелочного и силикатного компонентов. Таким образом, сглаживается слоистость, которая возникает на границе распределения поверхностей глазури и материала при обычной технологии глазурования, и улучшаются физико-механические свойства стеклокерамических матриц.

**Исследование влияния интенсификаторов спекания на физико-химические свойства модельных матриц.** Разработка керамических материалов с низкой температурой обжига особенно актуальна для иммобилизации радиоактивных шламов водоочистки, поэтому было исследовано влияние наиболее распространенных интенсификаторов спекания (боратов, фторидов и щелочи) на физико-механические свойства модельных матриц после обжига при разных температурах. В литературе отсутствуют сведения об интенсификаторах низкотемпературного спекания. Принято, что низкотемпературные режимы обжига реализуются при 1000°C и выше, поэтому практически отсутствуют апробированные рецептуры с оптимальным содержанием добавок для температур обжига 800°C и ниже. Исследовано влияние боратов натрия на физико-механические свойства модельных матриц. Установлено, что пятиводная бура является активным минерализатором, действие которого проявляется в значительной объемной усадке (до 28%), в особенности образцов клиноптилолита. Данные о влиянии различных добавок буры на физико-механические свойства модельных матриц при разном соотношении клиноптилолита и стеклопорошка представлены в табл. 3.

При значительном содержании стеклопорошка (40%) даже матрицы без добавок характеризуются нулевой пористостью, объемная усадка с повышением концентрации буры существенно возрастает. Тем не менее глазурование поверхности усиливается за счет миграции буры при сушке в поверхностные слои образцов и ее плавления при обжиге матриц. Снижение содержания стеклопорошка предопределяет возрастание открытой пористости образцов без буры. При увеличении добавки буры наблюдается стремление открытой пористости к нулевым значениям. Снижение в матрицах содержания стеклопорошка также приводит к увеличению водопоглощения матриц, уменьшающегося с повышением содержания интенсификатора спекания. Для всех серий образцов, обожженных при 800°C, наблюдается увеличение объемной усадки, плотности и прочности при разрыве с повышением концентрации буры. При температуре обжига 700°C влияние добавок буры не проявляется и образцы не имеют нулевой открытой пористости.

Таблица 3. Влияние интенсификаторов спекания на свойства матриц

Состав матрицы, масс. %			Плотность по- сле обжига, г/см <sup>3</sup>	P <sub>о</sub> , %	W, %	У <sub>о</sub> , %	σ <sub>p</sub> , МПа	Температура обжига, °С
Клино- птило- лит	Стек- лопо- рошок	Интенсифи- катор спекания						
40	60	-	2,14	0	0	24,1	6,6	800
40	60	Бура (1,0)	2,18	0	0	26,0	8,2	800
40	60	Бура (1,5)	2,24	0	0	28,3	16,3	800
40	60	Бура (2,0)	2,28	0	0	30,3	27,1	800
50	50	-	2,12	7,9	3,6	23,0	5,4	800
50	50	Бура (1,0)	2,14	1,2	0,5	23,6	6,8	800
50	50	Бура (1,5)	2,18	0	0	24,1	8,4	800
50	50	Бура (2,0)	2,20	0	0	24,9	14,6	800
40	60	Бура (1,0)	2,15	8,1	3,7	24,0	4,0	700
40	60	Бура (1,5)	2,18	7,5	3,6	26,0	6,6	700
40	60	Бура (2,0)	2,19	6,8	3,1	27,9	9,4	700
40	60	NaF (1,0)	2,21	0	0	23,8	10,9	800
40	60	NaF (1,5)	2,25	0	0	25,8	14,9	800
40	60	NaF (2,0)	2,27	0	0	27,3	23,7	800
40	60	-	2,1	10,9	0	22,0	6,0	700
40	60	NaF (1,0)	2,18	3,5	3,1	22,8	8,6	700
40	60	NaF (1,5)	2,19	2,8	1,6	25,0	10,1	700
40	60	NaF (2,0)	2,20	1,2	0,5	26,3	11,4	700
50	50	NaOH (1,0)	2,15	1,0	0,3	29,0	15,4	800
50	50	NaOH (1,5)	2,18	0	0	31,3	18,3	800
50	50	NaOH (2,0)	2,21	0	0	33,8	25,1	800

Исследованиями, касающимися добавок разных фторсодержащих соединений, установлено, что эффективным интенсификатором спекания клиноптилолитовых матриц является NaF. Это соединение, в отличие от CaF<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, обеспечивает значительно большую объемную усадку, самую низкую открытую пористость и минимальное водопоглощение. NaF в исследуемых количествах не оказывает значительного влияния на процессы спекания при 800°C модельных матриц, содержащих 40% стеклопорошка. Все матрицы имеют практически нулевые значения открытой пористости и водопоглощения (табл. 3). Наблюдается также незначительное увеличение объемной усадки матриц и обусловленное этим возрастание плотности образцов. Снижение температуры спекания до 700°C не обеспечивает формирования безпористых матриц при введении добавок NaF.

Среди исследуемых интенсификаторов спекания достаточно эффективным является также NaOH, что проявляется в наибольшей плотности и

механической прочности модельных матриц, содержащих его добавки. Однако значительные добавки NaOH за счет преобладающей локализации на поверхности матриц избыточных количеств щелочи вызывают оплавление поверхности, вспучивание и частичное разрушение образцов.

Следует подчеркнуть, что добавки интенсификаторов спекания положительно влияют на физико-механические свойства матриц при температуре обжига 800°C, а при 700°C их добавление не обеспечивает формирования стойких к выщелачиванию матриц. Низкотемпературное формирование матриц практически исключает разрушение кристаллической решетки алюмосиликатных составных шихты, благодаря чему в полуфабрикате не возникают значительные внутренние напряжения, обуславливающие образование в матрицах трещин и уменьшение их прочности.

**Влияние ПАВ и модифицированного монтмориллонита на структурообразование стеклокерамических композитов.** Показано влияние некоторых интенсификаторов спекания на структурообразование модельных матриц при обжиге. Однако на свойства материалов существенно влияют также добавки, используемые на стадии коагуляционного структурообразования при формировании матриц. Учитывая, что исследуемые увлажненные пресс-порошки состоят в значительной мере из непластичных компонентов, в первую очередь из дисперсного стекла, значительный интерес вызывает оценка влияния некоторых пластифицирующих добавок на структуру матриц.

Проведенные исследования прочностных характеристик матриц, отформованных из молотого тарного стекла при неодинаковых режимах прессования, увлажнения в присутствии разных добавок ПАВ (ЛСТ и КМЦ), показали, что предел прочности образцов при сжатии, сформованных при усилии гидростатического прессования 10 – 50 МПа, повышается от 0,50 до 1,4 МПа (рис. 6).

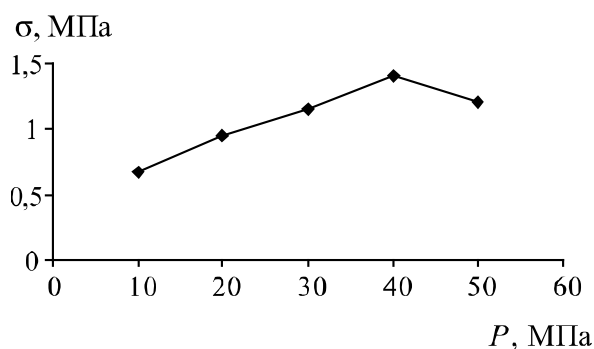


Рис. 6. Изменение прочности полуфабрикатов в зависимости от усилия формирования при влагосодержании 8%



Дальнейшее повышение усилия прессования ( $> 40$  МПа) приводит к уменьшению прочности вследствие перепрессовки. Нарастание прочности образцов связано с улучшением укладки зерен стеклопорошка. Увеличение зерен стекла предопределяет удаление воды из зоны контакта в поровое пространство. При больших усилиях прессования и некотором влагосодержании системы часть воды может быть выделена из нее. Значение максимальной прочности системы с повышением усилия прессования перемещается в область низкого влагосодержания [23], что хорошо согласуется с данными, полученными при исследовании изменения прочности прессовок стеклопорошка в зависимости от их влагосодержания (рис. 7).

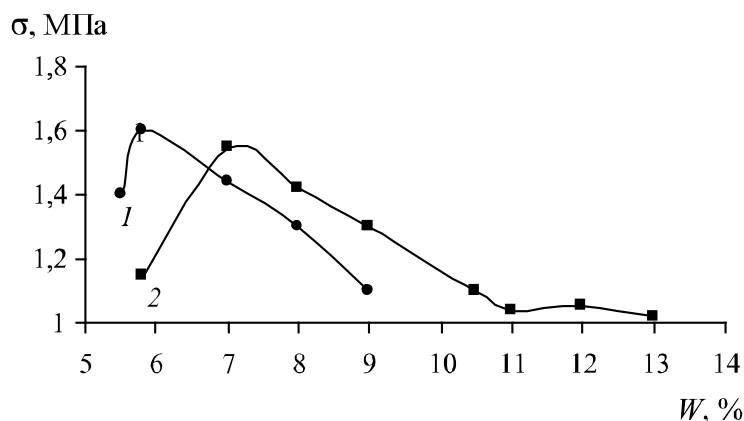


Рис. 7. Влияние влагосодержания шихты на прочность прессовок стеклопорошка, сформированных при 30 (1) и 40 МПа (2)

В дисперсиях стекло – вода первые порции воды расходуются на образование тонкой пленки гель-слоя, обогащенного извне щелочными катионами, а изнутри – силанольно-силоксановым слоем [24]. Малые порции влаги как бы склеивают частички, усложняя процессы их перегруппировки. При низком влагосодержании коагуляционные связи развиты не по всему объему системы, о чем свидетельствует нарастание прочности с повышением влагосодержания. При установлении коагуляционных контактов по всему объему на расстояниях между частичками, которые соответствуют толщине адсорбционно-связанной воды, прочность прессовок достигает максимальной величины. Дальнейшее повышение влагосодержания обуславливает уменьшение прочности из-за деформирования гидратных оболочек диффузных слоев, которые отталкивают частички друг от друга и ослабляют тем самым действие сил межмолекулярного взаимодействия. Довольно узкая область оптимального влагосодержания, в которой формируются наиболее совершенные коагу-

ляционные структуры, вызывает необходимость поиска возможностей расширить интервал влагосодержания. Осуществить это можно с помощью ПАВ с соответствующими коллоидно-химическими свойствами. Результаты исследований влияния 0,5% добавок ПАВ на прочность прессовок стеклопорошка представлены в табл. 4.

*Таблица 4. Влияние добавок ПАВ на прочность прессовок стеклопорошка с разным влагосодержанием*

Добавки ПАВ	Прочность при сжатии прессовок, МПа								
	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ЛТС	1,34	1,63	1,65	1,55	1,44	1,38	1,35	-	-
КМЦ	1,4	1,51	1,66	1,7	1,84	1,76	1,6	1,41	1,24
Без добавок	-	-	1,15	1,53	1,38	1,3	1,1	1,06	1,04
Влагосодержание, %	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Характер зависимости прочности образцов от влагосодержания не изменяется, однако скорость его нарастания повышается. Связанная вода, образующая оболочки вокруг частичек дисперсной фазы при введении в систему ЛТС, взаимодействует с его функциональными группами по водородным связям. Поэтому молекулы ПАВ могут принимать участие как вяжущие вещества в дисперсной системе, компенсируя недостаток воды.

Более существенно на прочность прессовок стеклопорошка влияет КМЦ. Во всем исследуемом диапазоне значений влагосодержания образцы с КМЦ имеют повышенную прочность. Это происходит за счет армирования структуры. При этом область влагосодержания при максимальной прочности прессовок увеличивается на 4 – 5%. Молекулы КМЦ не только удерживают некоторое избыточное количество воды, но и оказывают содействие усилению связей между дисперсными частицами. При влагосодержании, превышающем оптимальное значение прочности прессовок на 4 – 5%, эти связи слабеют, а прочность прессовок снижается.

Таким образом, формирование коагуляционных структур в высококонцентрированных дисперсиях стекла носит характер пластического структурообразования и происходит путем разрушения – образования контактов под влиянием внешнего усилия. Существенная роль при этом принадлежит межфазному взаимодействию на границе поверхность – вода. Протекающие процессы растворения и выщелачивания поверхности, а также образование гель-слоя на поверхности стекла при недостаточной его развитости являются неблагоприятными факторами структурообразования, которые мешают интенсивной перегруппировке частиц. Нали-

чие пластификаторов облегчает деформование системы, оказывает содействие возникновению новых контактов и выступает благоприятным фактором пластического структурообразования. Дальнейшее формование матриц осуществляли с добавкой 0,25 масс. % КМЦ от массы шихты, что позволяло снизить влажность пресс-порошков до 5% на стадии коагуляционного структурообразования, улучшить качество прессовок, сократить продолжительность их сушки.

Для получения эффективных стеклокерамических матриц целесообразно использовать пластифицирующие добавки. В качестве таких добавок можно применять высокопластичные монтмориллонитовые глины. При этом тонкодисперсные фракции глинистого сырья и порошка стекла активизируют не только реакции взаимодействия исходных компонентов шихты, но и кристаллизацию и спекание образцов. Пластифицирующее действие монтмориллонита позволяет использовать для формования стеклокерамических изделий традиционную технологию полусухого прессования.

**Физико-химические особенности синтеза композиционных стеклокерамических матриц.** Как отмечалось выше, процесс получения стеклокерамических матриц сопровождается формованием и последовательными изменениями их структуры. Коагуляционная структура полуфабриката при сушке переходит в конденсационную. В процессе обжига формируется конечная кристаллизационная структура, если атомные контакты частиц переходят путем спекания в крепкие фазовые контакты (рис. 8).

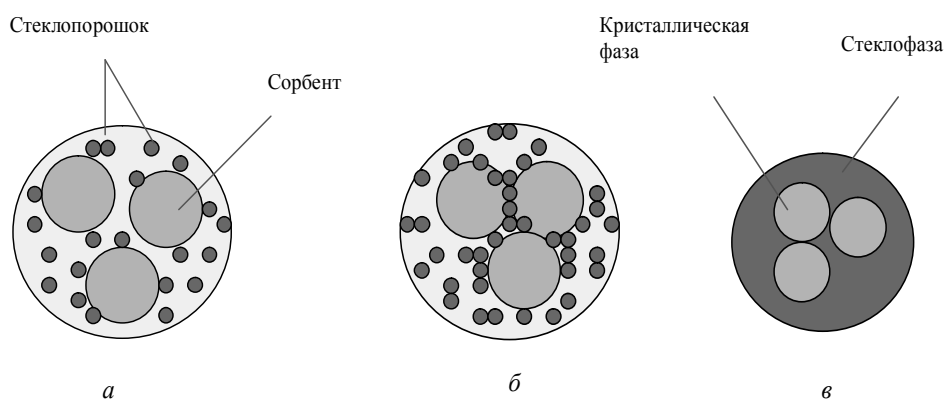


Рис. 8. Переход коагуляционной структуры в конденсационную (а – шихта, б – полуфабрикат, в – матрица)

При повышении температуры обжига в керамике увеличивается содержание высокотемпературных керамических фаз, образуется значитель-

ное количество тонких сквозных проницаемых пор, которое приводит к увеличению водопроницаемости модельных матриц.

**Выводы.** Таким образом, в представленной работе для утилизации токсических шламов водоочистки получен новый эффективный тип матриц – стеклокерамические матрицы. Разработаны оптимальные рецептуры и технологические режимы формования стеклокерамических матриц: соотношение стеклопорошок:композиционный сорбент – (30÷50):(70÷50), влагосодержание шихты – 10%, температура обжига – 700÷800°C. Показано интенсифицирующее влияние добавок плавней на физико-химические свойства модельных матриц, позволяющее проводить фиксацию шламов в низкотемпературном режиме. Исследовано влияние полимерных ПАВ и модифицированного монтмориллонита на структурообразование высококонцентрированных дисперсий стекла при полусухом формовании. Установлено, что пластифицирующие добавки способствуют формованию эффективных стеклокерамических матриц. Проведена оценка физико-механических свойств модельных стеклокерамических матриц.

**Резюме.** Для утилізації токсичних шламів водоочистки в роботі отриманий новий ефективний тип матриць – склокерамічні матриці. Розроблені рецептури та технологічні режими формування запропонованих матриць. Досліджений вплив різних добавок на фізико-хімічні властивості модельних матриць. Встановлено, що при термічній обробці запропонованих матриць (700 – 800°C) утворюються структури із високими фізико-механічними характеристиками.

1. Гончарук В.В., Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями. – Шепетівка: Міжрайонна друкарня, 2003 – 263 с.
2. Кривенко П.В., Скурчинская Ж.В., Ракша В.А. и др. // Безконтейнерная локализация твердых радиоактивных отходов. – 1999. – №6. – С. 51 – 54.
3. Соболев И.А., Лифанов Ф.А., Стефановский С.В. // Стекло и керамика. – №7. – С. 5–6.
4. Шабловская Г.К., Корнилович Б.Ю., Гороновский И.Т. // Химия и технология воды. – 1980. – 2, №2. – С. 161 – 164.
5. Стефановский С.В., Юдинцев С.В., Никонов Б.С. // Геоэкология. – 1996. – №4. – С. 58 –74.
6. Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механически активированных силикатов и карбонатов. – Киев: Наук. думка, 1994. – 128 с.
7. Алой А.С., Кузнецов Б.С., Кузнецов Ю.В. // Атом. энергия. – 1995. – 78, №5. – С. 305 – 311.
8. Суворова В.А., Зырянов В.Н., Ахмеджанова Г.М. и др. // Радиохимия. – 1997. – 39, №4. – С. 359 – 369.

9. *Корнилович Б.Ю., Пиинко Г.Н., Косоруков А.А. и др. // Химия и технология воды. – 1991. – 13, №11. – С. 1025 – 1029.*
10. *ASTM C1220–98. Standard Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste // Book of Standards. – 2004. – P. 1220 –1224.*
11. *Гринько О.М., Малаха І.М., Киресв С.І. //Матеріали 2 Міжнар. конф. з питань поводження з відходами виробництва та споживання (Київ, 25 – 27 квітня 2007). – Київ, 2007. – С. 37 – 39.*
12. *Медведевский Е.А. // Стекло и керамика. – 1993. – №1. – С. 24 – 26.*
13. *Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. // Там же. – 1998. – №2. – С. 25 – 26.*
14. *Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 258 с.*
15. *Вишневский А.С., Данилов А.А., Кожемяка Л.П. и др.// Радиохимия. – 1988. – 30, № 6. – С. 811 – 816.*
16. *Верховский А.В., Романовская В.В. // Завод. лаб. – 1951. – №4. – С. 1376 – 1379.*
17. *ГОСТ 473.4-81. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости. – Введ.01.01.1981.*
18. *ГОСТ 473.3-81. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения водопоглощения.– Введ.01.01.1981.*
19. *Пат. 77610 Україна, МПК G21F9/04, G21F9 /12 / Б.Ю. Корнілович, Т.Г. Тимошенко, Г.М. Пиинко, Є.В. Терліковський. – Опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12.*
20. *Пат. 77609 Україна, МПК G21F9/04, G21F9/12 / Б.Ю. Корнілович, Т.Г. Тимошенко, Г.М. Пиинко, Є.В. Терліковський. – Опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12.*
21. *Пат. 23537 Україна, МПК G21F9/04, G21F9/16 / Б.Ю. Корнілович, Є.В. Терліковський, Г.М. Пиинко, Т.Г. Тимошенко, Л.М. Пицолка. – Опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7.*
22. *Августинник А.И. // Физико-химические основы керамики. – М.: Стройиздат, 1956. – С. 139 – 159.*
23. *Потильский Р.Я., Кондрашов Ф.В. Прессование керамических порошков. – М.: Металлургия, 1968. – 272 с.*
24. *Круглицкий Н.Н., Минченко В.В., Павлова Л.А. и др. // Коллоид. журн. – 1981. – 51, №3. – С. 581–585.*

Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 24.10.2007