

666.9.035

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПАУНДОВ

Д.А. Приходов, аспирант
научный руководитель д-р хим. наук Шиманский А.Ф.
Сибирский Федеральный Университет
г. Красноярск

Решение вопроса обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО), скопившимися в процессе многолетней деятельности объектов использующих атомную энергию, и вновь образующимися на создаваемых объектах ядерного топливного цикла, является актуальной задачей. Технические решения и технологии имеют решающее значение для безопасного обращения с радиоактивными отходами.

Наиболее широко используемым в настоящее время процессом иммобилизации жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровней активности является включение ЖРО в неорганические вяжущие (процесс цементирования). Цементирование ЖРО имеет целый ряд преимуществ по отношению к остальным методам иммобилизации, среди которых следующие:

- включение в цементную матрицу происходит при невысоких температурах, что предотвращает образование газообразных радиоактивных отходов;
- исходные материалы негорючи, доступны и недороги;
- конечный продукт – цементный компаунд - является радиационно и химически устойчив и его качества строго регламентированы.

Действующие в настоящий момент требования к качеству цементного компаунда определяют значение его механической прочности (предел прочности при сжатии) не менее 50 кгс/см².

Основной целью работы является разработка технологии иммобилизации ЖРО в цементные компаунды, обладающие повышенными прочностными характеристиками, но при этом низкими показателя скорости выщелачивания радионуклидов (по ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr).

Поставленная цель направлена на решение технологической проблемы – увеличение наполняемости цементных матриц элементами ЖРО. Реализация данной цели позволит снизить количество партий цементных компаундов, с включенными в свой состав ЖРО.

За последние несколько лет в материаловедении вопросы, связанные с принципами нанотехнологического управления структурой и свойствами различных композитов, заняли значимое положение. Развитие данного научного направления позволило получить принципиально новые результаты, в первую очередь в исследованиях, проводимых с цементными системами.

Сейчас разработаны оригинальные технологии получения углеродных наноструктур фуллероидного типа - смесей одно- и многослойных нанотрубок, нанобаррелей, нанолуковиц, наноконусов и т.п. из различных отходов химических производств: из промышленных отходов электролитического получения щелочных металлов, в реакциях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, из депозитных отходов фуллереновых производств. Основным преимуществом данных методов помимо относительной дешевизны синтезируемого наноматериала является также возможность их получения в практически неограниченных количествах [1].

Необходимо особо отметить, что из всего многообразия фуллероидных структур в настоящее время наибольший интерес вызывают нанотрубки [2]. Углеродные нанотрубки могут быть однослойными и многослойными. Обычно диаметр однослойных нанотрубок составляет от 0,8 до 5,0 нм, а длина – от 1 до 500 мкм [3]. Для модификации цементных композиций добавками наноразмера широко применяются многослойные углеродные нанотрубки, (МУНТ). Это связано, главным образом, с не высокой ценой, по сравнению с однослойными нанотрубками [3], при том, что они имеют прочностные характеристики (прочность на растяжение) в 3,5 раза выше, чем у стали.

Основным достоинством углеродных нанотрубок является их аномально высокая поверхностная энергия и сильное дисперсионное взаимодействие с ингредиентами цементных композитов. В следствии чего, для обеспечения высоких физико-механических характеристик бетонов, нанотрубки вводятся в состав композитов в микродозах, не превышающих 0,2% от массы цемента [2]. С помощью приема введения наноразмерных частиц реализуются эффекты, связанные с проявлением наноразмерными частицами роли зародышей структурообразования, подложки для кристаллизации.

Введение МУНТ оказывает влияние на гидратацию цементного теста, ускоряя протекание самого процесса. Ввиду этого был предложен механизм, согласно которому при взаимодействии цемента с водой, часть ионов Ca^{2+} , образующихся в результате диссоциации клинкерных фаз, осаждаются на поверхности нанотрубок, взаимодействуя с гидроксид и силикат ионами, формируя при этом центры кристаллизации гидратных соединений. Процесс образования продуктов гидратации протекает более интенсивно, так как для роста кристаллов портландита и аморфных гидросиликатов кальция необходимо, чтобы содержание Ca^{2+} в местах их формирования превышало концентрацию насыщенного раствора в 1,5 – 2 раза. В первую очередь перенасыщение Ca^{2+} наступает именно на поверхности МУНТ, что приводит к увеличению ионной проницаемости оболочек вокруг зерен цементного клинкера и, как следствие, способствует их более полному и быстрому растворению [3]. Структурные изменения, новообразования на поверхности твердых фаз частиц цемента и на поверхности углеродных нанотрубок,

формируют плотный высокопрочный пространственный каркас, объединяющий все компоненты бетона в конгломерат с улучшенными физико-техническими свойствами, включая повышенную прочность, морозостойкость и водонепроницаемость [4].

Для реализации упрочняющего эффекта МУНТ необходимо создать высокую адгезию гидрофильной матрицы бетона к гидрофобной поверхности нанотрубок. Свойства наномодифицированных бетонов во многом зависят от выбранного способа введения углеродных наночастиц в объем материала.

В силу высокой поверхностной энергии, углеродные нанотрубки при синтезе образуют глобулы, размеры которых колеблются в пределах 400 - 900 мкм [3]. При этом нанотрубки трудно распределяются в водной среде и требуют специальных технологий по их диспергированию. Главная задача при этом состоит не только в дезинтеграции исходных глобул, но и в предотвращении процесса коагуляции нанотрубок в водно-дисперсной системе при хранении.

На основании анализа данных исследований в области наномодификации цементных композиций можно выделить следующие группы методов активации и диспергирования углеродных нанотрубок в объеме неорганического вяжущего [3-5]:

- ультразвуковое диспергирование с добавлением ПАВ (пластификаторов) в воде затворения;
- ковитационное диспергирование в специально спроектированной установке (ковитаторе);
- механическое диспергирование (измельчение);
- химическая активация МУНТ, заключается в присоединении карбоксильных групп к поверхности углеродных нанотрубок, что облегчает их последующую функционализацию, наномодификацию свойств цементных матриц, как правило после химической активации так же требуется диспергирование.

Сравнительный анализ изменения набора прочности образцов модифицированных МУНТ, введенных в состав матрицы перечисленными методами, по отношению к образцам немодифицированным МУНТ на 28-е сутки нормального твердения приведен в таблице 1:

Таблица 1 – Анализ изменения набора прочности

Способ диспергирования	Набор прочности (на сжатие), 28 суток твердения, %
Образцы без добавления МУНТ	0
Ультразвуковое диспергирование с ПАВ в воде затворения	до 46
Ковитационное диспергирование	до 22
Механическое диспергирование	до 29
Химическая активация с последующим ковитационным диспергированием	до 49

Анализируя результаты по прочности цементного камня, можно сделать следующие выводы:

- добавление МУНТ в цементную систему благоприятно сказывается на механических свойствах бетона;
- свойства бетона сильно зависят от способа введения МУНТ в объем материала;
- перед проведением диспергирования МУНТ, необходимо проводить их химическую активацию;
- механическое диспергирование в ряде случаев остается недооцененным.

Содержание МУНТ в композициях не превышает 0,2% от массы цемента, при таких малых дозировках механизм модифицирования не может быть объяснен химическим взаимодействием с составляющими цементного камня (свободным гидроксидом кальция). Необходимо учитывать поверхностные явления, возникающие при введении нанодобавки.

Получение цементных композиций с повышенными прочностными характеристиками является актуальной задачей в области обращения с отходами радиохимических производств, где предъявляются особые требования к прочностным характеристикам цементных компаундов, с иммобилизованными в них элементами радиоактивных отходов.

Список литературы:

1. Летенко, Д. Г. Получение углеродных наноструктур из отходов химических производств. Журнал Вестник гражданских инженеров, № 1 (22). С. 108-118
2. Пухаренко, Ю. В. Структура и свойства наномодифицированных цементных систем. Современные проблемы строительного материаловедения и технологии, Воронеж, 2008. Т.1, кн. 2. С.424-429.
3. Хузин А.Ф. Цементные композиты с добавками многослойных углеродных нанотрубок. Диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата тех. наук. Казань. 2014. С.182;
4. Гусев Б.В., Петрушин С.Ю. Кавитационное диспергирование углеродных нанотрубок и модифицирование цементных систем. Журнал Нанотехнологии в строительстве. 2014. Том 6, № 6. С. 50–57.
5. Пименов А.И., Ибрагимов Р.А. Наномодифицированные цементные композиты. Сборник Тезисов 3-й Всероссийской интернет конференции «Грани науки 2014». Отв. ред. А.В. Герасимов.