

УДК 691.276:699.887.3

*А.Н. Гришина, Е.В. Королев***ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ  
РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ  
ИЛИ ГИДРОСИЛИКАТОВ  
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Приведен анализ способов и представлено обоснование выбора технологии изготовления изделий из силикатов или гидросиликатов бария (свинца).

*Ключевые слова:* радиационно-защитные материалы, силикаты бария или свинца, гидросиликаты бария или свинца, обобщенный критерий эффективности технологии.

UDK 691.276:699.887.3

*A.N. Grishina, Ye.V. Korolev***CHOICE OF RADIATION-  
BARRIER MATERIALS  
TECHNOLOGY ON BASIS  
OF SILICATE  
AND HYDROSILICATE  
HIGH-DENSITY METALS**

The methods analysis is shown. The substantiation of the choice of production technology products from barium (lead) silicates or hydrosilicates is presented.

*Key words:* radiation-barrier materials, barium (lead) silicates, barium (lead) hydrosilicates, generalized criterion of technology effectiveness.

Оценки запасов ядерного топлива показывают, что производство атомной энергии в обозримый период времени не встретит существенных ресурсных ограничений [1]. В России приняты федеральные программы («Развитие атомного энергопромышленного комплекса на 2007—2010 гг. и на перспективу до 2015 г.», «Стратегия развития атомной энергетики России на первую половину XXI века», «Энергетическая стратегия России на период до 2020 года»), в соответствии с которыми к 2030 г. долю электроэнергии, вырабатываемой на АЭС, планируется увеличить на 10 % [1, 2]. По мнению ведущих ученых-специалистов [3], эффективность атомной энергетики должна обеспечиваться на всех этапах атомного топливного цикла, одним из элементов которого является переработка и захоронение радиоактивных отходов. Одним из элементов решения указанной задачи является разработка и применение эффективных радиационно-защитных строительных материалов.

Эффективность защиты от ионизирующего излучения определяется химическим составом и плотностью материала. Установлено [4], что материал для защиты от смешанного гамма-нейтронного излучения должен содержать: водород, углерод, азот, кислород, натрий, серу, хлор, калий, кальций, хром, марганец, железо, медь, барий, свинец, бор, алюминий, кремний и цинк [5, 6].

Кроме эффективного химического состава, защитный материал должен обладать комплексом эксплуатационных свойств, достижение показателей которых возможно посредством синтеза в процессе изготовления соединений, обеспечивающих монолитность структуры и устойчивость материала к эксплуатационным воздействиям. Анализ геологических баз данных показывает, что существенные преимущества для обеспечения указанных требований имеют силикаты и гидросиликаты свинца и бария. Однако минералы, содержащие такие соединения, являются редкими [7—9]. Их месторождения расположены только на Дальнем Востоке и за пределами России. Указанное обуславливает актуальность работ, направленных на разработку технологии синтеза таких соединений.

Существует несколько технологий получения изделий, содержащих силикаты или гидросиликаты бария (свинца), которые условно названы:

технологией стекла или керамики, технологией цемента и технологией низкотемпературного синтеза (рис. 1).



Рис. 1. Технологии материалов, содержащих силикаты или гидросиликаты бария (свинца)

Следует отметить, что в отличие от «технологии стекла или керамики» и «технологии низкотемпературного синтеза» по «технологии цемента» получают барийсодержащее вяжущее вещество (например, барийглиноземистый цемент<sup>1</sup>), которое является по отношению к изделию полуфабрикатом.

Указанные технологии имеют следующие существенные особенности.

Технология стекла или керамики используется для получения силикатов свинца или бария [9]. Синтез силикатов свинца осуществляется при различных технологических режимах обработки, например, согласно [9], производство свинецсодержащих стекол (тяжелых флинтов) проводится по технологии, приведенной в табл. 1.

Таблица 1

Технологический режим получения тяжелых флинтов

Наименование операции*	Температура, °С	Продолжительность, ч
Нагрев**	900...1450	10
Изотермическая выдержка	1450	7
Студка	1450...900	9
Разделка	900...20	240
Моллирование	800	11
Отжиг:		
нагрев	20...700	23
изотермическая выдержка	700	24
охлаждение	700...20	23

\* Принято, что технологические операции по подготовке компонентов имеют сопоставимые энергозатраты и поэтому не учитываются.

\*\* Подготовленная шихта помещается в печь, нагревую до 900 °С.

Производство бариевых стекол (баритового крона, тяжелого крона, баритового флинта) является более энергозатратным, поскольку температура плавления получаемых силикатов бария изменяется в диапазоне 1420...1700 °С [9].

<sup>1</sup> Изготовление цементов на основе силикатов свинца не проводится; силикаты свинца в отличие от силикатов бария не взаимодействуют с водой [10].

Технология цемента применяется для синтеза силикатов бария [11, 12], содержание которых в составе барийглиноземистого цемента не превышает 10 %. Силикаты бария при гидратации цемента образуют гидросиликаты бария, которые вносят вклад в показатели эксплуатационных свойств, в частности, в радиационно-защитные свойства и прочность материала. Обжиг шихты при получении клинкера ведется по технологическому режиму, приведенному в табл. 2.

Таблица 2

*Технологический режим получения цемента*

Технологические зоны обжига цемента	Температура, °С	Продолжительность от общей стадии*, %
Зона испарения	20...200	2...4
Зона подогрева	200...800	10...15
Зона кальцинирования	800...1000	7...10
Зона экзотермических реакций	1000...1300	20...25
Зона спекания	1300...1450	15...20
Зона охлаждения	1300...1000	35...40

\* Общая продолжительность обжига составляет 4 ч.

Технология низкотемпературного синтеза используется для получения гидросиликатов бария или свинца по химическим реакциям обмена из растворов. Взаимодействие жидкого стекла с хлоридом бария протекает в течение несколько минут, при необходимости жизнеспособность смеси возможно увеличить до 80 мин [14]. Содержание гидросиликатов бария в вяжущем, отвержденном в течение 7 сут при 20 °С, составляет более 80 %. Также известна технология низкотемпературного синтеза гидросиликатов свинца  $Pb_{10}(Si_2O_7)_3(OH)_2$ , получаемых из тонкоизмельченного свинцового глета и аморфного кремнезема при температуре 100 °С в течение 8 ч [16].

Для потребителя изделия (продукции) важным стимулом его использования является максимальное соотношение цена — качество, которое критерияльно выражается следующим образом:

$$K_{эф} = \frac{K_{кач}}{K_{ст}} \rightarrow \max, \quad (1)$$

где  $K_{кач}$  — коэффициент, характеризующий качество изделия;  $K_{ст}$  — коэффициент, характеризующий стоимость изделия.

При условии отсутствия полной информации о технологических режимах, фактических затратах на энергоносители, стоимости компонентов и т.д. критерии  $K_{кач}$  и  $K_{ст}$  можно представить в виде

$$K_{кач} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n k_i} \text{ и } K_{ст} = \frac{\sum_{j=1}^m T_j t_j}{(T_o t_o)_к}, \quad (2)$$

где  $T_o$ ,  $t_o$  — контрольные значения температуры и продолжительности (принято  $T_o = 20$  °С,  $t_o = 672$  ч);  $n$  — количество показателей, характеризующих качество изделия;  $m$  — количество стадий технологического процесса изготовления изделия;  $T_j$ ,  $t_j$  — температура и продолжительность  $j$ -й стадии изготовления материала,  $k_i$  — частный критерий качества, вычисляемый по формуле

$$k_i = \frac{P_i}{P_k}, \quad (3)$$

здесь  $P_i$  — фактическое значение свойства;  $P_k$  — контрольное значение.

Анализ результатов расчета  $K_{эф}$  показывает, что при отсутствии жестких требований к показателям качества материала, значительное преимущество имеет технология низкотемпературного синтеза (табл. 3).

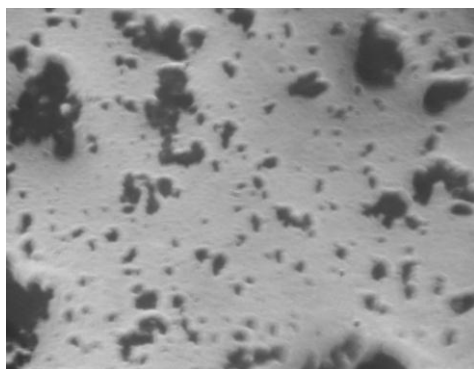
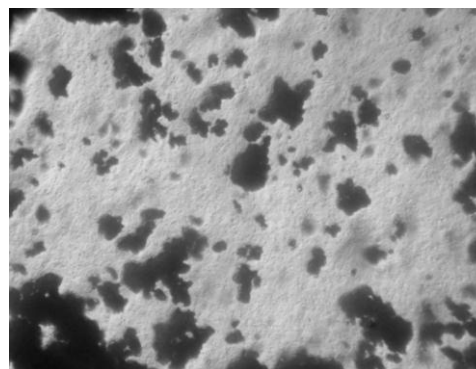
Таблица 3

## Значение коэффициента эффективности

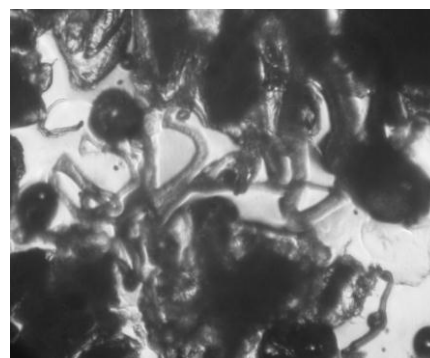
Соединение	$K_{кач} \cdot 10^{-4}$	$K_{ст}$	$K_{эф} \cdot 10^{-4}$
Тяжелых флинт, содержащий 65,35% PbO	59,95	13,77	4,35
Тяжелый крон, содержащий 45,9 % BaO	36,99	14,65	2,53
Барийглиноземистый цемент	14,64	1,95	7,52
Продукты взаимодействия жидкого стекла и хлорида бария [13]	1,15	0,11	10,77
Продукты взаимодействия жидкого стекла и хлорида свинца [15]	2,77	0,25	11,08
Гидросиликаты свинца состава $Pb_{10}(Si_2O_7)_3(OH)_2$	5,78	0,28	21,01

Примечание. При расчете  $K_{ст}$  для барийглиноземистого цемента вводился поправочный коэффициент для учета энергозатрат на помол клинкера: энергозатраты на получение клинкера составляют 70...80 % от затрат на производство цемента [16].

При отверждении жидкого стекла хлоридом свинца (рис. 2, 3), как и при твердении смеси свинцового глета и аморфного кремнезема, формирование гидросиликатов свинца происходит на границе раздела фаз вяжущее — наполнитель [13, 15].

Рис. 2. Образование гидросиликатов свинца (возраст 15 мин, увеличение  $196\times$ )Рис. 3. Образование гидросиликатов свинца (возраст 27 мин, увеличение  $196\times$ )

Процессы структурообразования в барийсодержащих материалах протекают с образованием нитевидных продуктов, накопление которых приводит к формированию сетчатой структуры (рис. 4, 5) [14]. Образующийся каркас перераспределяет внутренние напряжения и способствует увеличению долговечности композита.

Рис. 4. Образование гидросиликатов бария от частицы хлорида бария (увеличение  $196\times$ )Рис. 5. Строение сетки из гидросиликатов бария (возраст 16 мин, увеличение  $196\times$ )

Таким образом, при условии отсутствия жестких требований к показателям эксплуатационных свойств технология низкотемпературного синтеза радиационно-защитных барьер- или свинецсодержащих материалов является предпочтительной. Из рассмотренных способов получения наиболее предпочтительно отверждение жидкого стекла хлоридом бария. Это объясняется особенностями процессов структурообразования в материале, в частности, образованием армирующей структуры из нитевидных продуктов взаимодействия, что способствует формированию композита с низкой величиной внутренних напряжений в структуре, а следовательно, высокой долговечностью.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Пергаменщик Б.К.* Некоторые проблемы организации и технологии строительства атомных электростанций // Промышленное и гражданское строительство. 2010. № 10. С. 59—61.
2. *Дубровский В.Б., Лавданский П.А., Енговатов И.А.* Строительство атомных электростанций. М. : Изд-во АСВ, 2010. 368 с.
3. *Воронин Л.М.* Перспективы развития атомной энергетики России в XXI веке. Режим доступа: [http://wdbc.ru/mining/articles/art\\_3/perspect.html](http://wdbc.ru/mining/articles/art_3/perspect.html). Дата обращения: 08. 02. 2011.
4. *Королев Е.В., Гришина А.Н.* Основные принципы создания радиационно-защитного материала. Определение эффективности химического состава // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. Казань : 2009. № 1(11). С. 261—265.
5. Институт геологии и геофизики им. Х.М. Абуллаева. Режим доступа: [http://www.ingeo.uz/museums\\_1.html](http://www.ingeo.uz/museums_1.html). Дата обращения: 15.07.2011.
6. Каталог минералов. Режим доступа: <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/1192.html>. Дата обращения: 26.07.2011.
7. *Криштофович А.Н.* Геологический словарь (А-Л), 1955. 403 с. Режим доступа: [http://booklists.narod.ru/P\\_Physics/PGp\\_Geophysics/Krishtofovich\\_A.N.\\_red.\\_Geologicheskij\\_slovar\\_A\\_L\\_1955\\_ru\\_T\\_403s\\_1.htm](http://booklists.narod.ru/P_Physics/PGp_Geophysics/Krishtofovich_A.N._red._Geologicheskij_slovar_A_L_1955_ru_T_403s_1.htm). Дата обращения: 26.07.2011.
8. *Баженов Ю.М.* Технология бетона. М. : АСВ, 2011. 528 с.
9. Технология стекла / И.И. Китайгородский, Н.Н. Качалов, В.В. Варгин и др. Москва : Изд-во литературы по строительству, 1967. 564 с.
10. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев : Наукова думка, 1987. 832 с.
11. *Бобкова Н.М.* Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск : Вышэйшая школа, 2007. 301 с.
12. Получение жаростойких специальных вяжущих материалов полифункционального назначения в системе CaO-BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> / Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, И.В. Гуренко, А.О. Нагорный, А.В. Пилипчатин. Режим доступа: [http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/vognetryv/2009\\_109/pdf/15.pdf](http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/vognetryv/2009_109/pdf/15.pdf). Дата обращения: 17. 04. 2011.
13. *Гришина А.Н., Королев Е.В.* Реологические свойства и кинетика отверждения жидкостекольных композитов с хлоридом свинца // Актуальные вопросы строительства : материалы Междунар. науч.-техн. конф. Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2008. С. 24—26.
14. *Гришина А.Н., Королев Е.В.* Структурообразование и свойства композиции «жидкое стекло — хлорид бария» для изготовления радиационно-защитных строительных материалов // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура. 2009. № 4 (16). С. 70—77.
15. *Четвериков Н.А.* Низкотемпературный синтез конструкционных свинцово-силикатных материалов на основе тонкодисперсных стекольных суспензий : автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.11. Белгород, 2010. 24 с.
16. *Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С.* Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства). М. : Стройиздат, 1979. С. 159.

#### REFERENCES

1. Pergamenshchik B.K. *Nekotorye problemy organizatsii i tekhnologii stroitelstva atomnykh elektrostantsi* [Some problems of construction arrangement and method of nuclear power plants]. Promyshlennoye i grazhdanskoye stroitelstvo. 2010, № 10, pp. 59—61.
2. Dubrovski V.B., Lavdanski P.A., Yengovatov I.A. *Stroitelstvo atomnykh elektrostantsi* [Nuclear power plants construction]. Moscow, 2010, 368 p.
3. Voronin L.M. *Perspektivy razvitiya atomnoi energetiki Rossii v XXI veke* [Future development of Russia nuclear energies in XXI century]. Available at: [http://wdbc.ru/mining/articles/art\\_3/perspect.html](http://wdbc.ru/mining/articles/art_3/perspect.html).

4. Korolev Ye.V., Grishina A.N. *Osnovnyye printsipy sozdaniya radiatsionno-zashchitnogo materiala. Opredeleniye effektivnosti khimicheskogo sostava* [Basic principles of radiac and barrier material. Performance measurement of chemistry]. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. Kazan, 2009, № 1(11), pp. 261—265.
5. *Institut geologii i geofiziki im. Kh.M. Abullayeva* [H.M. Abdullaev Institute of Geology and Geophysics]. Available at: [http://www.ingeo.uz/museums\\_1.html](http://www.ingeo.uz/museums_1.html).
6. *Katalog mineralov* [Catalogue of minerals]. Available at: <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/1192.html>.
7. Krishtofovich A.N. *Geologicheskii slovar (A—L)* [Geology dictionary (A—L)]. 1955, 403 p. Available at: [http://booklists.narod.Ru/P\\_Physics/PGp\\_Geophysics/Krishtofovich\\_A.N.\\_red.\\_Geologicheskij\\_slovar\\_\\_A\\_L\\_\\_1955\\_ru\\_T\\_403s\\_1.htm](http://booklists.narod.Ru/P_Physics/PGp_Geophysics/Krishtofovich_A.N._red._Geologicheskij_slovar__A_L__1955_ru_T_403s_1.htm).
8. Bazhenov Yu.M. *Tekhnologiya betona* [Concrete technology]. Moscow, 2011, 528 p.
9. *Tekhnologiya stekla* [Glass processing]. I.I. Kitaigorodski, N.N. Kachalov, V.V. Vargin i dr. 1967, 564 p.
10. Goronovski I.T., Nazarenko Yu.P., Nekpyach Ye.F. *Kratkiy spravochnik po khimii* [Chemistry abstract]. Kiev, 1987, 832 p.
11. Bobkova N.M. *Fizicheskaya khimiya tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnykh materialov* [Physical chemistry of high heat nonmetallic and silicate materials]. Minsk, 2007, 301 p.
12. Shabanova G.N., Deineka V.V., Gurenko I.V., Nagorny A.O., Pilipchatin A.V. *Polucheniye zharostoykikh spetsialnykh vyazhushchikh materialov polifunktsionalnogo naznacheniya v sisteme CaO-BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>* [Receiving heat-proof special bonding materials of binders polyfunctional destination in CaO-BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system]. Available at: [http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/vognetryv/2009\\_109/pdf/15.pdf](http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/vognetryv/2009_109/pdf/15.pdf).
13. Grishina A.N., Korolev Ye.V. *Reologicheskiye svoystva i kinetika otverzheniya zhidkostekolnykh kompozitov s khloridom svintsa* [Rheological behavior and bake kinetics of fluidal vitreous composites of lead chloride]. *Materialy mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii "Aktualnye voprosy stroitelstva"*. Saransk, 2008, pp. 24—26.
14. Grishina A.N., Korolev Ye.V. *Strukturoobrazovaniye i svoystva kompozitsii "zhidkoye steklo — khlorid bariya" dlya izgotovleniya radiatsionno-zashchitnykh stroitelnykh materialov* [Structure formation and composition properties "soluble silicate — barium chloride" for the production of radiac and barrier constructional materials]. *Nauchnyy vestnik Voronezhskogo GASU. Stroitelstvo i arkhitektura*. 2009, № 4 (16), pp. 70—77.
15. Chetverikov N.A. *Nizkotemperaturnyy sintez konstruktivnykh svintsovo-silikatnykh materialov na osnove tonkodispersnykh stekolnykh suspenzi* : avtoreferat dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.11. [Low-temperature synthesis of structural lead-silicate materials based on finely dispersed glass suspensions : author's abstract ... Candidate of Engineering Science: 05.17.11]. Belgorod, 2010, 24 p.
16. Volzhenski A.V., Burov Yu.S., Kolokolnikov V.S. *Mineralnyye vyazhushchiye veshchestva (tekhnologiya i svoystva)* [Cementing material (technology and properties)]. Moscow, 1979, 159 p.

Поступила в редакцию в сентябре 2011 г.

Об авторах: **Гришина** Анна Николаевна, мл. науч. сотрудник Научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии», МГСУ, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; [korolev@nocnt.ru](mailto:korolev@nocnt.ru)

**Королев** Евгений Валерьевич, д-р техн. наук, проф., директор Научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии», МГСУ, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, [korolev@nocnt.ru](mailto:korolev@nocnt.ru)

About authors: **Grishina** Anna Nikolaevna, Junior Research Fellow of Nanotechnology Education and Research Center, Moscow State University of Civil Engineering, 26, Yaroslavskoye highway, Moscow, 129337, [korolev@nocnt.ru](mailto:korolev@nocnt.ru);

**Korolev** Yevgeniy Valerievich, Doctor of Engineering Science, Professor, Head of Nanotechnology Education and Research Center, Moscow State University of Civil Engineering, 26, Yaroslavskoye highway, Moscow, 129337, [korolev@nocnt.ru](mailto:korolev@nocnt.ru)

Для цитирования:

*Гришина А.Н., Королев Е.В.* Выбор технологии радиационно-защитных материалов на основе силикатов или гидросиликатов тяжелых металлов // Научно-практический Интернет-журнал «Наука. Строительство. Образование». 2011. Вып. 2. Режим доступа: [http://www.nso-journal.ru/images/stories/NSO/2011/02\\_03.pdf](http://www.nso-journal.ru/images/stories/NSO/2011/02_03.pdf).

How to Cite:

Grishina A.N., Korolev Ye.V. *Nauka, stroitel'stvo, obrazovanie* [Science, construction, education]. 2011. № 2. Available at: [http://www.nso-journal.ru/images/stories/NSO/2011/02\\_03.pdf](http://www.nso-journal.ru/images/stories/NSO/2011/02_03.pdf).