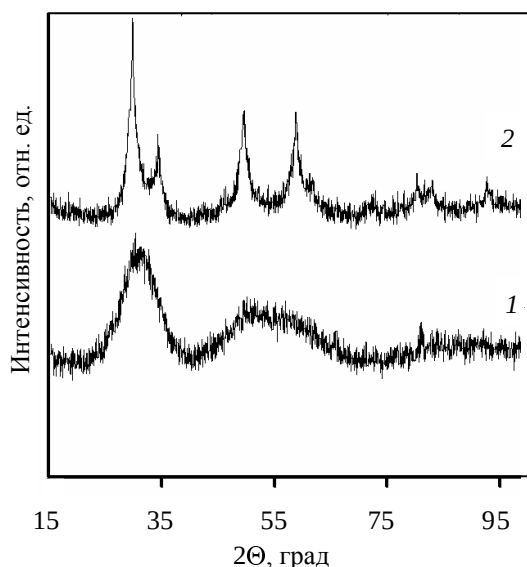




Р и с. 5. Рентгенограмма порошков, полученных в результате СВЧ-нагрева смешанного гидратированного осадка с содержанием катионов диспрозия и гафния в мольном отношении 1:1

промежуточным моментам роста температуры, рис. 4, z — началу развития СВЧ-разряда. Развитие СВЧ-разряда на термоэмиссионных электродах начиналось при достижении 650—800 °C (в зависимости от нагреваемого материала).

На рис. 5 представлены рентгенограммы порошков, которые получены в результате СВЧ-нагрева смешанного гидратированного осадка, содержащего катионы Dy и Hf (мольное отношение 1:1). В случае проведения процесса в однообъемном алуновом тигле при температуре около 150 °C образуется рентгеноаморфный порошок с содержанием влаги 13,12% по массе, как видно на рис. 5 (кривая 1). Использование двойного кварцевого тигля позволило существенно до 650—700 °C увеличить температуру, что, в свою очередь, привело не только к дегидратации исходной пасты прекурсора, но и химической реакции между исходными компонентами с образованием нового соединения — гафната диспрозия $Dy_2Hf_2O_7$ в виде нано-

кристаллического порошка с размером кристаллитов 8 нм (кривая 2) и содержанием влаги 4,96% по массе. Эксперименты с другими прекурсорами показали аналогичные результаты.

Процессы кристаллизации протекали на грани развития СВЧ-разряда на термоэмиссионных электродах. Следует отметить, что необходимая температура достигалась при 0,3—0,5 кВт СВЧ-мощности генератора, что значительно меньше уровня СВЧ-мощности, задействованной до достижения температуры тепловой неустойчивости.

СВЧ-мощность во время экспериментов регулировали вручную. Однако для более надежного получения нанокристаллов эта процедура должна быть автоматической.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диденко А.Н. СВЧ-энергетика. Теория и практика. М.: Наука, 2003.
2. Рагуля А.В. Успехи консолидации наноструктурной тугоплавкой керамики. Тезисы докл. 2-й Всерос. конф. по наноматериалам «НАНО 2007». Новосибирск, 2007, с. 42.
3. Зырянов В.В. Наноструктурированная керамика для многослойных керамических мембран. — Там же, с. 332.
4. Иванов В.В., Хрустов В.Р., Кайгородов А.С. и др. Применение нанотехнологий для синтеза керамик на основе оксида алюминия с улучшенными механическими свойствами. — Там же, с. 333.
5. Попов В.В., Петрунин В.Ф., Коровин С.А. Закономерности образования нанокристаллических частиц в диоксидах металлов подгруппы IVB. — Журн. неорганич. химии, 2010, т. 55, № 10, с. 1604—1610.
6. Быков Ю.В., Рыбаков К.И., Семенов В.Е. Микроволновая высокотемпературная обработка материалов. — В сб.: Вакуумная СВЧ-электроника. Нижний Новгород, Ин-т прикладной физики РАН, 2002, с. 26—35.

Поступила в Редакцию 19.10.10

УДК 621.039.73

РАЗРАБОТКА УНИФИЦИРОВАННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Варлаков А.П. (МосНПО «Радон», г. Москва)

Переработка твердых радиоактивных отходов направлена на уменьшение их объема за счет фрагментации, сжигания, прессования, дез-

активации и переплавки металла. Кондиционирование продуктов переработки, а также твердых отходов, не подлежащих переработке, пред-

полагает их размещение и омоноличивание в контейнере. Для омоноличивания наибольшее распространение получило цементирование, которое позволяет кондиционировать как твердые, так и жидкие отходы. Возможность их совместного кондиционирования является одним из преимуществ этого способа.

Методы цементирования разнообразны. Вид отходов определяет способ приготовления цементного компаунда, для которого подбирается состав цементной композиции. Одними из основных требований к цементной матрице являются прочность на сжатие — не менее 4,9 МПа в возрасте твердения 28 сут, скорость выщелачивания ^{137}Cs — менее 10^{-3} г/(см²·сут), к цементированным твердым отходам — однородность (отсутствие пустот).

Наиболее хорошо отработано цементирование крупнофрагментированных и прессованных твердых отходов, которые омоноличивают непосредственно в контейнере проливкой. Для отходов с более мелкими фрагментами и плотной упаковкой насыпного слоя целесообразна пропитка. Для мелкодисперсных однородных по гранулометрическому составу твердых отходов оптимально перемешивание непосредственно в контейнере или смесителе. При омоноличивании перемешиванием и проливкой хорошо зарекомендовали себя суспензии с диспергированными в воде частицами обычного портландцемента преобладающим размером 30—40 мкм (удельная поверхность цемента 280—350 м²/кг). Однако такие растворы непригодны для омоноличивания проливкой плотноупакованных отходов вследствие значительного расслаивания раствора при прохождении через слой материалов.

Некоторые отходы требуют дополнительной обработки или специальных цементных составов и оборудования, цементируются трудно и включаются в конечный продукт в малом количестве. К ним относят илы, грунты, плотноупакованные смешанные не подлежащие переработке отходы, а также зольный остаток с крупными включениями: кусками стекла, бетона, металлическими фрагментами, гвоздями и др. Специализированные технологические процессы для цементирования этих отходов экономически целесообразны только при их наличии на предприятиях в больших объемах.

В настоящей статье представлены результаты исследований методов цементирования различных твердых отходов в целях создания унифицированного комплекса технологических процессов их кондиционирования с максимальной эффективностью, в котором рационально сокращены варианты состава цементных композиций, способов приготовления цементных компаундов и видов оборудования.

Задачей исследований являлось определение технологических параметров оборудования и цементных композиций, обеспечивающих надежность цементирования твердых отходов методами перемешивания, проливки и пропитки. На основании сравнения параметров выбран комплекс технологических процессов, для которого разработаны оборудование и оптимальный состав цементных композиций.

Перемешивание. Исследованиями определены параметры приготовления цементного компаунда, в значительной степени определяющие надежное цементирование твердых отходов методом перемешивания. Качество перемешивания считается приемлемым, если в смесителе не образуются застойные зоны плохо перемешанных материалов. Расслаивание проявляется в появлении водной фазы на поверхности цементного компаунда или осаждении твердых отходов. В первом случае оно не влияет на надежность приготовления цементного раствора, однако в контейнере при твердении компаунда жидкая фаза не должна отслаиваться, так как это снизит качество конечного продукта. При осаждении отходов могут произойти закупорка сливного устройства смесителя и его аварийная остановка. В контейнере отходы также не должны осаждаться, поскольку это снизит качество конечного продукта. Время схватывания не должно быть меньше продолжительности технологического цикла — времени от начала до окончания приготовления цементного компаунда или его слива из смесителя в контейнер. Растекаемость — один из основных параметров, по которому определяется возможность использования метода и оборудования. Растекаемость считается удовлетворительной, если цементный компаунд свободно вытекает из смесителя.

Цементирование перемешиванием мелкодисперсных однородных по гранулометрическому составу отходов исследовали на примере зольных остатков и илистых грунтов открытых

бассейнов некоторых АЭС, научных и промышленных объектов, на установках периодического действия с приготовлением цементного компаунда в стандартной бочке объемом 200 л [1] и емкостном смесителе объемом 500 л [2]. В первом случае компоненты перемешиваются однофазовой рамной мешалкой, во втором — вертикально расположенной комбинированной мешалкой с пропеллером в нижней части вала и дополнительными лопастями в виде длинных прутков в верхней. При остальных удовлетворительных параметрах приготовления в бочке и смесителе граничная минимальная растекаемость цементных компаундов составляет 100 и 130 мм соответственно.

Для зольных остатков максимальная степень включения составляет около 30% по массе. Она ограничивается расслаиванием цементного компаунда и его низкой растекаемостью. При такой растекаемости приготовление цементного компаунда без расслаивания возможно только в контейнере с помощью мешалки. В качестве вяжущего материала предпочтительно использовать портландцемент, в качестве добавок — бентонитовую глину для снижения выщелачивания радионуклидов и пластификаторы для повышения растекаемости цементного раствора, действие которых, однако, при максимальном включении отходов малоэффективно (табл. 1).

Цементирование ила перемешиванием неэффективно, так как в цементный компаунд включается не более 20% по массе предварительно отфильтрованных и высушенных отхо-

дов. Причиной этого являются низкие прочностные характеристики компаунда и растекаемость из-за высокой дисперсности частиц ила, наличия органических материалов и глины. Для эффективного цементирования целесообразна предварительная термическая обработка ила для удаления воды, сжигания органических веществ и разрушения тонкодисперсной структуры в результате спекания минеральных частиц. Обожженный и измельченный ил по физическому состоянию сходен с зольными остатками сжигания твердых отходов и может быть зацементирован с помощью аналогичных технологических процессов [3].

Проливка и пропитка. Надежное цементирование методами проливки и пропитки в значительной степени определяется параметрами приготовления цементных растворов и омоноличивания твердых отходов.

Омоноличивание отходов в контейнерах является периодическим процессом. Смесители непрерывного действия позволяют точно готовить необходимое количество цементного раствора. Однако при смене контейнеров требуются остановка и пуск смесителей, во время которых может нарушаться состав цементного раствора, что отрицательно скажется на надежности омоноличивания. Поэтому порционный режим приготовления цементного раствора в смесителях периодического действия на один или несколько контейнеров является предпочтительным. Технологические параметры, определяющие надежность приготовления цементного

Т а б л и ц а 1. Состав композиций и характеристики цементных растворов при цементировании зольного остатка перемешиванием

Цемент	Содержание зольных, % по массе	Добавка, % по массе цемента		Водоцементное отношение	Растекаемость, мм	Расслаивание, % по объему	Прочность на сжатие на 28 сут, МПа
		Бентонит	Пластификатор				
Портландцемент	20	0	—	0,7	140	0	26,4
	30	0	—	0,7	120	0	18,2
	30	3	—	0,9	140	4	15,1
	30	3	—	0,7	110	0	17,6
	30	3	0,5	0,7	120	0	17,8
	40	3	0,5	0,9	<90	0	12,3
Шлакопортландцемент	30	0	—	0,7	130	0	15,1
	30	3	0,5	0,7	135	1	14,9
Тонкомолотый	30	0	—	0,9	<90	0	19,9
	30	3	0,5	0,9	<90	0	19,7

раствора, подобны комплексу для цементирования отходов перемешиванием.

Параметры омоноличивания, в значительной степени определяющие надежное заполнение пустот между фрагментами отходов и качество проникающего цементного раствора, зависят от размеров фрагментов и включают такие характеристики цементного раствора, как растекаемость, сроки схватывания, расслаивание, а также размер частиц цемента, давление и скорость потока цементного раствора через слой отходов, изменение его плотности.

Метод проливки исследовали на крупнофрагментированных твердых отходах. Для изучения надежности было оценено количество раствора для цементирования одной партии отходов в бочках объемом 200 л, а именно изменение уровня цементного раствора после проливки и последующего виброуплотнения. Варьировали количественный, качественный состав и растекаемость цементного раствора, приготовленного без расслаивания и с длительными сроками схватывания.

Оказалось, что проливка может применяться для твердых отходов с размером фрагментов свыше 100—150 мм. В качестве вяжущего материала предпочтителен портландцемент с добавками тонкомолотого цемента, стабилизатора цементного раствора и пластификатора для повышения проникающей способности цементного раствора и качества омоноличивания

(табл. 2). Для проливки отходов с фрагментами размером около 100—150 мм рекомендуется использовать контейнеры объемом не более 200 л. После цементирования обязательно виброуплотнение цементного компаунда. Отрицательным эффектом виброуплотнения является отслаивание воды на поверхности компаунда.

Для повышения качества омоноличивания твердых отходов разработан способ пропитки, который заключается в подаче цементного раствора с повышенной проникающей способностью под давлением через зонд в донную часть контейнера с твердыми отходами. Цементный раствор, равномерно перемещаясь снизу вверх, заполняет пустоты между фрагментами отходов. Для этого применяется тонкомолотый цемент, сходный по химическому составу с портландцементом, удельной поверхностью 600—1000 м²/кг и более. Раствор имеет повышенное водоцементное отношение и содержит добавки, стабилизирующие его консистенцию и предотвращающие расслаивание [4].

Экспериментально была подтверждена возможность цементирования таким способом твердых отходов с размером фрагментов более 0,8—1 мм. Была проведена оценка экспериментальных данных о движении потока цементного раствора в насыпном объеме отходов, полученных при многократной пропитке элементарного объема фракций отходов с крупностью фрагментов от 5 до 75 мм. Размеры элементарного

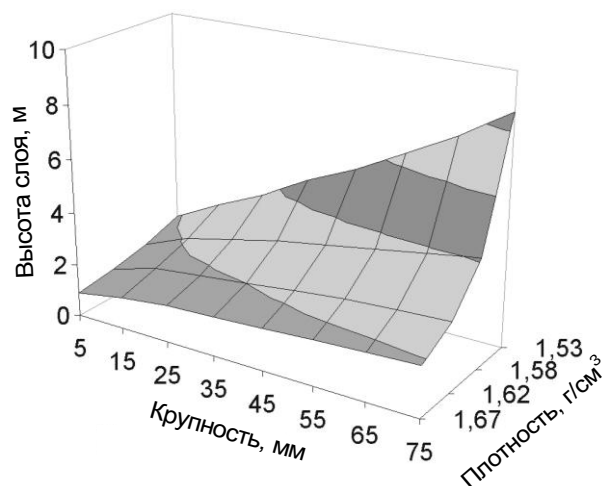
Т а б л и ц а 2. Параметры при цементировании проливкой крупнофрагментированных твердых отходов в бочках объемом 200 л

Цемент	Добавка, % по массе цемента	Раствороцементное отношение	Прочность на сжатие на 28 сут, МПа	Изменение уровня цементного раствора после виброуплотнения, % по объему	Отслаивание воды после виброуплотнения, % по объему
Портландцемент	—	0,6	27,5	7	6
	—	0,7	17,8	5	7
	Бентонит 5	0,6	22,4	8	4
		0,7	16,4	6	6
	Стабилизатор 1	0,6	23,2	7	4
	Пластификатор 0,5	0,7	18,6	5	5
	Тонкомолотый цемент 30	0,7	22,4	3	2
	Бентонит 5, тонкомолотый цемент 30	0,7	20,3	2	1
	Бентонит 5, стабилизатор 1, тонкомолотый цемент 30	0,7	19,1	1	Нет
Тонкомолотый	Бентонит 5, стабилизатор 1, пластификатор 0,5	0,8	29	Нет	Нет

объема выбраны как кратно уменьшенные размеры стандартной бочки объемом 200 л. Регрессионно-корреляционный анализ экспериментальных данных позволил установить зависимость массопереноса цементного раствора от крупности фрагментов отходов, исходных свойств проникающего цементного раствора (раствороцементного отношения, плотности) и высоты слоя, которой может достигнуть цементный раствор (см. рисунок).

Анализ показал возможность оценки для конкретных технологических условий таких параметров, как давление подачи цементного раствора, линейная скорость пропитки и изменение количественного состава цементного раствора по высоте слоя отходов.

Количественный состав, т.е. водоцементное отношение цементного раствора в верхнем слое отходов не должно быть больше допустимого, обеспечивающего требуемые регламентированные свойства цементного компаунда. Существует прямая зависимость между составом и плотностью цементного раствора, которую можно измерить. Поэтому плотность после прохождения слоя отходов определена как критерий качества пропитки. Кроме того, критерием являет-



Максимально допустимая высота слоя твердых отходов с крупностью частиц 5—75 мм для пропитки цементным раствором с исходными водоцементным отношением 0,6—0,9 и плотностью 1,53—1,67

ся степень пропитки, которая определяется как отношение объема цементного раствора к пустотности насыпного объема отходов, определяемой экспериментально. Удовлетворительная степень пропитки составляет 96—98%.

На основании исследований разработаны технологические процессы и оборудование для цементирования пропиткой зольного остатка,

Т а б л и ц а 3. Состав композиций и параметры промышленных технологических процессов цементирования твердых отходов пропиткой

Цемент	Исходное раствороце- ментное отношение	Добавка, % по массе цемента	Плотность цементного раствора, г/см ³ (исходная/на поверхности)	Прочность на сжатие на 28 сут, МПа (исходная/на поверхности)	Технологические параметры пропитки	
					Давление, МПа	Линейная скорость, см/мин
Зольный остаток						
Тонкомолотый $S_{уд} = 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$	0,7	Бентонит 5	1,61/1,55	16,1/8,9	0,1	4
	0,8	Пластификатор 0,5, стабилизатор 2	1,56/1,5	11,1/7,6	0,08	8
Плотнупакованные отходы со средним размером фрагментов около 75 мм						
Портландцемент	0,6	—	1,78/1,46	28,8/6,8	0,1	10
	0,7	Бентонит 5	1,62/1,29	17,3/4,1	0,08	10
	0,7	Бентонит 5, тонкомолотый цемент $S_{уд} = 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ 30, стабилизатор 2	1,62/1,55	17,3/12,8	0,05	20
	0,8	Бентонит 5, тонкомолотый цемент $S_{уд} = 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ 30	1,57/1,48	16,6/8,3	0,03	20
Тонкомолотый $S_{уд} = 800 \text{ м}^2/\text{кг}$	0,9	Бентонит 5	1,52/1,52	15,2/13,8	0,02	20
Тонкомолотый $S_{уд} = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$	0,9	Бентонит 5, стабилизатор 2	1,52/1,52	15,3/15,2	0,02	20

радиоактивных отходов количество бентонитовой глины должно быть увеличено до 5—10% по массе. Растекаемость цементного раствора повышают суперпластификаторы, расслаивание предотвращают стабилизаторы консистенции цементного раствора. Установки с объемным смесителем порционного действия обеспечивают надежное приготовление цементного раствора требуемого качества для омоноличивания зольного остатка и плотноупакованных смешанных отходов методом пропитки.

В табл. 4 приведены рекомендуемые технологические параметры, обеспечивающие надежность цементирования твердых отходов исследованными методами перемешивания, проливки и пропитки. Анализ позволяет заключить, что разработанный способ пропитки является предпочтительным для цементирования всех видов рассмотренных твердых отходов. В конечный цементный компаунд этим способом можно включить в 2—2,2 раза больше мелкодисперсных отходов, чем перемешиванием. При про-

Т а б л и ц а 4. Состав композиций и параметры технологических процессов цементирования твердых отходов

Параметр	Зольный остаток		Твердые радиоактивные отходы со средним размером фрагментов, мм		Ил	
			75	100—150		
	Цементирование					
	Пропитка	Перемешивание	Пропитка	Проливка	Пропитка	Перемешивание
	Тонкомолотый цемент	Портландцемент				
Добавка, % общей массы сухих компонентов:						
стабилизатор	1—2	—	1—2	1—2	1—2	—
бентонит	1—2	2—3	2—10	2—10	2—10	—
пластификатор	0,1—0,5	1—2	0,1—0,5	1—2	0,1—0,5	—
тонкомолотый цемент	—	—	20—40	10—40	10—30	—
Водоцементное отношение	0,6—0,9	0,8—0,9	0,6—0,9	0,7—0,9	0,6—0,9	0,5—0,6
Растекаемость, мм	160—240	110—130	180—240	190—240	180—240	110—130
Максимальное включение отходов, % по массе	75	30	100% по объему			20
Пропитка*:						
объем контейнера, л	100—200	100—500	До 3000	200—1000	До 3000	200—500
давление, МПа	0,02—0,1	—	0,02—0,1	—	0,02—0,05	—
линейная скорость, см/мин	4—8	—	10—20	—	10—20	—
изменение плотности цементного раствора, %	4—6	—	2—6	—	1—4	—
*Для контейнеров рекомендуемого объема.						

питке однородность размеров частиц отходов не требуется. Цементирование пропиткой плотноупакованных и крупногабаритных твердых отходов гарантирует целостность омоноличивания нижних слоев отходов в контейнере и поддается контролю путем определения степени пропитки и плотности (водоцементного отношения) цементного раствора, прошедшего через слой твердых отходов.

В МосНПО «Радон» разработано оборудование и реализован унифицированный технологический процесс цементирования твердых отходов пропиткой. Зольный остаток и плотноупакованные смешанные отходы со средним размером фрагментов менее 75 мм пропитывают в контейнерах объемом 100, 200 л, отходы с большей крупностью — 1,4—3 м³. Применяются два типа цементных композиций. Для зольного остатка композиция содержит тонкомолотый цемент, бентонитовую глину, стабилизатор, пластификатор, % по массе: 96—98, 1—2, 1—2, до 0,5 соответственно. Для отходов с большей крупностью фрагментов, которые цементируют, как правило, совместно с солевыми жидкими отходами, композиция содержит 90—95% портландцемента и 5—10% по массе бентонитовую глину, к которой добавляется тонкомолотый цемент от 10 до 40% по массе. Количество добавки зависит от крупности, плотности упаковки отходов и объема контейнера. Приготовление цементного раствора для пропитки проводится в

емкостном смесителе [2]. Крупногабаритные и прессованные отходы цементируют методом проливки в контейнерах с использованием тех же цементных композиций и оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриев С.А., Варлаков А.П., Карлин С.В. и др. Установка для цементирования жидких радиоактивных отходов. Патент RU № 2374706, МКИ⁶ G 21 F 9/16, заявл. 14.04.2008, № 2008 113 970, опублик. 20.10.2009. — Бюл. «Изобрет. и полезные модели», 2009, № 29, с. 830.
2. Варлаков А.П., Невров Ю.В., Карлин С.В. и др. Смесительное устройство для приготовления цементного раствора на основе радиоактивных отходов. Патент RU № 2218619 C1, МКИ⁷ G 21 F 9/16, заявл. 11.06.2002, № 2002115435/06, опублик. 10.12.2003. — Там же, 2003, № 34, с. 606.
3. Варлаков А.П., Карлин С.В., Барinov А.С. и др. Способ переработки радиоактивных илов и донных отложений. Патент RU № 2249867 C1, МПК⁷ G 21 F 9/16, 9/20, 9/28, заявл. 17.02.2004, № 2004104396/06, опублик. 10.04.2005. — Там же, 2005, № 10, с. 1309.
4. Варлаков А.П., Горбунова О.А., Соболев И.А. и др. Способ цементирования твердых радиоактивных отходов, содержащих мелкозернистые материалы. Патент RU № 2142657 C1, МКИ⁶ G 21 F 9/28, 9/16, заявл. 03.09.98, № 98117020/06, опублик. 10.12.99. — Бюл. «Изобрет.», 1999, № 34, с. 324—325.
5. Дмитриев С.А., Варлаков А.П., Невров Ю.В. и др. Устройство для цементирования пропиткой мелкодисперсных радиоактивных и токсичных отходов. Патент RU № 2301468 C1, G 21 F 9/36, заявл. 28.12.2005, № 2005141019/06, опублик. 20.06.2007. — Бюл. «Изобрет. и полезные модели», 2007, № 17, с. 688.

Поступила в Редакцию 29.04.10

УДК 621.039.51

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Баранов В.Г., Покровский С.А., Тенишев А.В., Хлунов А.В. (НИЯУ МИФИ, г. Москва),
Михеев Е.Н., Федотов А.В. (ОАО «ВНИИНМ», г. Москва)

Для увеличения эффективности использования топлива в ВВЭР необходимо повысить выгорание топлива до 80—100 МВт·сут/кг. Такое высокое выгорание может быть достигнуто путем применения модифицированного оксидного ядерного топлива. Под модифицированным понимают топливо, которое содержит как выгодный поглотитель нейтронов Gd₂O₃ (3,35—8% по массе), улучшающий безопасность ВВЭР, увеличивающий загрузку и повышающий выго-

рание, так и небольшие добавки оксидов Al, Si, Nb, Fe (менее 0,25% по массе). Они увеличивают размер зерна и способствуют повышению ресурсных характеристик твэлов в результате снижения повреждаемости оболочек [1]. Изучено влияние легирующих добавок оксидов Al, Si, Nb, Fe на свойства таблеток диоксида урана при эксплуатации твэлов в условиях, характерных для ВВЭР [2]. В процессе облучения произошла разгерметизация трех из 72 экспериментальных