

этого слоя. Полученные результаты свидетельствуют о том, что температура 1600 °С является предельной, при которой обеспечивается достаточная работоспособность микротвэлов с покрытием из карбида кремния в условиях тяжелой аварии легководного реактора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев-Степной Н.Н., Кухаркин Н.Е., Хрулев А.А. и др. Перспективы применения микротвэлов в ВВЭР. — Атомная энергия, 1999, т. 86, вып. 6, с. 443—449.
2. Филиппов Г.А., Богоявленский Р.Г., Авдеев А.А. Перспективы создания прямоточных микротвэльных

ядерных реакторов с перегревом пара. — Тяж. машиностроение, 2002, № 1, с. 7—11.

3. Филиппов Г.А., Фальковский Л.Н., Гришанин Е.И. и др. Перспективы создания прямоточного корпусного реактора с перегревом пара. — Атомная энергия, 2006, т. 100, вып. 3, с. 197—204.
4. Katscher W. Coated particle fuel element for pressured water reactors. — Nucl. Technol., 1979, v. 35, p. 557—563.
5. Филиппов Г.А., Гришанин Е.И., Кондитеров М.В. и др. Исследование коррозионной стойкости оболочек микротвэлов из карбида кремния и пироуглерода применительно к условиям работы легководных реакторов АЭС. — Атомная энергия, 2006, т. 101, вып. 4, с. 270—278.

Поступила в Редакцию 25.05.07

УДК 621.039.73

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ СОЛЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ВОЛГОДОНСКОЙ АЭС

Захарова К.П., Химченко О.М., Суханов Л.П., Александров В.В. (ВНИИНМ им. А.А. Бочвара),
Сальников А.А., Хромовских Е.В., Пушкарев В.М. (Волгодонская АЭС)

Основным условием развития ядерной энергетики является безопасная эксплуатация АЭС. Одним из факторов, который может явиться причиной радиоактивного загрязнения окружающей среды, является хранение на территории АЭС жидких радиоактивных отходов. Согласно действующим в настоящее время нормативным документам жидкие радиоактивные отходы, в том числе и АЭС должны быть переведены в твердую форму, обеспечивающую безопасность их длительного хранения и захоронения. До недавнего времени в нашей стране только на Ленинградской и Калининской АЭС работали промышленные установки отверждения солевых концентратов. Для кондиционирования жидких отходов на этих станциях используется технология битумирования. В настоящее время на Волгодонской АЭС для отверждения концентратов кубового остатка введена в опытно-промышленную эксплуатацию установка цементирования, разработанная ОАО «СвердНИИхиммаш». Ее основным технологическим узлом является объемный смеситель периодического действия с выдачей цементного компаунда в захораниваемый контейнер — металлическую бочку объемом 200 л.

Промышленному внедрению цементирования на Волгодонской АЭС предшествовала раз-

работка технологических параметров процесса, обеспечивающих надежную работу оборудования и получение цементного компаунда с максимально возможной степенью наполнения, качество которого удовлетворяет требованиям, установленным нормативными документами (ГОСТ Р 51883-2002 и НП-019-2000). Согласно этим требованиям цементные компаунды должны обладать механической прочностью при сжатии не менее 50 кг/см² (4,9-МПа), характеризоваться скоростью выщелачивания радионуклидов не выше 10⁻³ г/(см²·сут), обладать удовлетворительной водоустойчивостью и морозостойкостью.

Наряду с нормативными требованиями к качеству цементного компаунда имеются технологические, выполнение которых обеспечивает безаварийную эксплуатацию установки. В частности, цементное тесто должно обладать достаточной пластичностью, чтобы обеспечить его полную выгрузку из аппарата и качественное заполнение контейнера (растекаемость цементного теста, определенная на малом вискозиметре Суттарда, должна быть не менее 90 мм). При этом не должна отделяться жидкая фаза. Заполненные цементным компаундом бочки передаются во временное хранилище. По условиям безопасности транспортирование бо-

чек с компаундом допускается только после потери цементным тестом текучести. Предусмотренное проектом на Волгодонской АЭС помещение для выдержки контейнеров с цементным компаундом рассчитано на производительность установки в течение 2 сут. Поэтому сроки схватывания цементного теста не должны превышать 48 ч. В то же время при слишком высокой скорости гидратации возникает опасность схватывания цементного теста непосредственно в смесительном устройстве, что является недопустимым и может привести к техническим трудностям при выгрузке компаунда из аппарата.

Технологический режим цементирования солевых концентратов на первом этапе разрабатывался на модельных солевых растворах-имитаторах, состав которых рассчитывали на основании химического анализа кубового остатка из емкости OTW20BO2 хранилища жидких отходов Волгодонской АЭС. Общее солесодержание кубового остатка составляло около 400 г/л, pH 11,4. Состав смеси компонентов для приготовления модельного раствора — имитатора жидких отходов следующий, % по массе: H_3BO_3 27,4, Na_2SO_4 2, NaCl 1, NaNO_3 44,9, NaOH 19,8, KOH 4,9. В ходе экспериментов степень наполнения цементного компаунда (содержание сухого остатка) изменяли в пределах от 20 до 30% по массе. Для получения компаунда с заданной степенью наполнения раствор упаривали до расчетного солесодержания. В горячий раствор температурой не выше 60 °С добавляли матричный материал, после чего смесь перемешивали до получения однородного теста. В качестве вяжущих были испытаны портландцемент без добавок ПЦ500-Д0, портландцемент с активными минеральными добавками ПЦ500-Д20 и шлакопортландцемент ШПЦ400. Для локализации цезия в цементном компаунде к вяжущему добавляли бентонитовую глину в количестве 10% общей массы матричного материала [1].

Первые опыты с имитатором, состав которого соответствовал данным анализа жидких отходов, дали отрицательный результат — образцы не схватились даже после 20 сут выдержки. Такое поведение цементного компаунда в данном случае было связано с высоким содержанием в отходах боратов [2—4]. Известно [5], что в зависимости от щелочности раствора ме-

няется форма соединений бора. В частности, при pH 10—11,5 бор в растворе находится преимущественно в виде тетрабората, который образует на поверхности частиц цемента плохо растворимую оболочку, препятствующую его гидратации. При более высокой щелочности в растворе преобладает хорошо растворимый метаборат, который не оказывает такого влияния. Поэтому содержание щелочи в цементируемом солевом концентрате является важным фактором. Кроме того, следует учитывать, что при использовании в качестве вяжущего портландцемента с добавками, содержащими, как правило, металлургический шлак, или шлакопортландцемента щелочные компоненты являются и активаторами твердения [6]. Влияние содержания щелочи в солевом концентрате на цементирование было подтверждено опытами на имитаторах, в состав которых дополнительно вводили различное количество гидроксида натрия (табл. 1). Результаты экспериментов показали, что содержание щелочи в жидких отходах, необходимое для получения компаунда требуемого качества, зависит не только от состава солевого концентрата, в частности, боратов, но и от типа вяжущего и степени наполнения компаунда. Для каждого вяжущего при одинаковой степени наполнения растекаемость цементного теста и сроки его схватывания уменьшаются при увеличении содержания гидроксида натрия в цементируемом концентрате. Таким образом, оптимальное содержание гидроксида натрия, при котором обеспечиваются необходимая пластичность цементного теста, заданное время схватывания и качество цементного компаунда, должно определяться для каждого состава жидких отходов и вяжущего. Механическая прочность (предел прочности при сжатии) всех испытанных образцов цементного компаунда при заданной степени наполнения 20 и 30% выше 50 кг/см², причем со временем прочность увеличивается.

Важным параметром, определяющим безопасность длительного хранения и захоронения отвержденных отходов, является выщелачивание радионуклидов. Из цементных компаундов, содержащих отходы АЭС, наиболее легко выщелачивается цезий, соединения которого обладают хорошей растворимостью. Скорость выщелачивания цезия определяли на образцах цементного компаунда на основе портландцемента

Таблица 1. Характеристики цементных компаундов с имитаторами солевых концентратов Волгодонской АЭС

Номер серии образцов	Солесодержание раствора, г/л	Содержание NaOH в солевой составляющей имитатора, % по массе	Вязущее	Степень наполнения компаунда, % по массе	Р/В	В/В	Растекаемость, мм	Время схватывания образцов, сут	Предел прочности при сжатии, в возрасте 28 сут, кг/см ²
30	700	21,2	ПЦ500-Д0	20	0,65	0,32	140	2	270
36	700	21,2	ПЦ500-Д20	20	0,65	0,32	>150	Не схватились	
38	750	21,2	»	20	0,60	0,27	110	»	
31	900	21,2	ПЦ500-Д0	30	1	0,4	>150	»	
37	1000	21,2	»	30	0,85	0,3	80	3	Рассыпался
33	700	21,2	ШПЦ400	20	0,65	0,32	210	Не схватились	
39	700	23,2	ПЦ500-Д0	20	0,65	0,32	128	1	195
45	700	23,2	ПЦ500-Д20	20	0,65	0,32	130	2	188
61	700	23,2	»	20	0,65	0,32	125	2	175
41	1000	23,2	ПЦ500-Д0	30	0,85	0,3	<80	1	100
56	975	23,2	»	30	0,9	0,33	<50	1	148
43	900	23,2	»	28,4	0,9	0,36	<50	1	108
42	900	23,2	»	30	1	0,4	80	1	113
55	850	23,2	»	30	1,1	0,47	128	1	62
53	790	23,2	»	30	1,2	0,54	192	1	58
60	900	23,2	ПЦ500-Д20	30	1	0,4	100	1	112
40	700	25,6	ПЦ500-Д0	20	0,65	0,32	80	1	170
59	700	25,6	»	20	0,65	0,32	90	1	140
49	700	25,6	ШПЦ400	20	0,65	0,32	>150	1	150
52	990	25,6	ПЦ500-Д20	30	0,89	0,32	<80	1	195
50	990	25,6	ШПЦ400	30	0,89	0,32	<80	1	125

ПЦ500-Д0 с имитатором, меченным ¹³⁷Cs (степень наполнения компаунда 20 и 30%). На седьмые сутки выщелачиваемость всех испытанных образцов была ниже 10⁻³ г/(см²·сут). За время испытаний (56 сут) максимальная суммарная доля вымытого цезия для образцов (кубики размером 2×2×2 см) со степенью наполнения 20 и 30% составила 0,94 и 4,8% соответственно.

Результаты исследований, проведенных на имитаторах, легли в основу разработки технологического режима цементирования реальных кубовых остатков из емкости ОТW20BO2 хранилища жидких отходов Волгодонской АЭС. В качестве матричных материалов в этом случае использовали вязущие, выпускаемые заводами, которые расположены в ближайшем к АЭС регионе. Первые опыты с реальными жидкими отходами подтвердили необходимость контроля щелочности цементируемых солевых концентратов и ее корректировки. Без предварительного подщелачивания ни один образец не схватывал-

ся в течение долгого времени. Показатель pH корректировали раствором NaOH. Для достижения заданной степени наполнения кубовые остатки подвергали дополнительному концентрированию. В ходе экспериментов с реальными солевыми концентратами изменяли вязущее, солесодержание концентрата кубового остатка, растворяющее отношение, количество NaOH, добавляемого к концентрату кубового остатка, и степень наполнения цементного компаунда. Качество образующихся компаундов контролировали по механической прочности, выщелачиванию радионуклидов, водоустойчивости и морозостойкости. В качестве вязущих в экспериментах использовали сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками ПЦ500-Д20 производства ОАО «Новоросцемент», портландцемент ПЦ500-Д20-ПЛ ОАО «Себряковцемент» и шлакопортландцемент ШПЦ400 ОАО «Липецкцемент». Во всех опытах в состав матричного материала вводили бенто-

нитовый глинопорошок ОАО «Миллеровский ГОК» в количестве 10% по массе. Компоненты перемешивали вручную в течение 10 мин (в соответствии с проектом установки цементирования). Температура цементируемого концентрата кубового остатка составляла ~60 °С.

Температура является немаловажным фактором, влияющим на цементирование. При повышении температуры ускоряется гидратация, что может привести к схватыванию цементного теста непосредственно в смесителе. Кроме того, испаряющаяся влага, конденсируясь в холодной линии подачи вяжущего, может привести к ее забивке. Поэтому температура подаваемого в смесительное устройство солевого концентрата должна быть ограничена. Как показали многочисленные наблюдения, подтвержденные данными [6], она не должна быть выше 60 °С.

Эксперименты показали, что при солесодержании концентрата кубового остатка около 700 г/л и введении в него дополнительно около 50 г гидроксида натрия на 1 л концентрата кубового остатка при растворяющем отношении от 0,75 до 0,8 могут быть получены цементные компаунды со степенью наполнения около 20% по массе, отвечающие нормативным требовани-

ям (табл. 2, 3). Для получения компаундов с более высокой степенью наполнения (в нашем случае от 25,2 до 32,3% по массе) кубовый остаток должен быть сконцентрирован до солесодержания от 870 до 1075 г/л, количество вводимой щелочи должно находиться в интервале от 53 до 71 г на 1 л концентрата кубового остатка. При этом изменение растворяющего отношения от 0,8 до 1 не оказывает существенного влияния на качество цементных компаундов. Все приготовленные образцы независимо от используемого вяжущего отвечают нормативным требованиям к качеству. Компаунды приведенного состава характеризуются хорошей текучестью (растекаемость более 100 мм) и сроком схватывания цементного теста, не превышающим 48 ч. В ходе экспериментов с реальными жидкими отходами при использовании в качестве вяжущего портландцемента ПЦ500-Д20 наблюдался эффект «ложного» схватывания, выраженный в том, что в ходе перемешивания цементное тесто постепенно загущалось, а затем вновь становилось жидким. Выщелачивание радионуклидов для всех образцов с реальными солевыми концентратами к седьмым суткам достигало нормируемого 10^{-3} г/(см²·сут) (см. табл. 3, рисунок).

Таблица 2. Характеристика цементных компаундов с концентратом кубового остатка Волгоградской АЭС

Номер серии образ- цов	Соле- содер- жание кубо- вого остатка, г/л	Количество добавлен- ного к кон- центрату кубового остатка NaOH, г на 1 л	Вяжущее	Р/В	В/В	Степень наполне- ния ком- паунда, % по мас- се	Механическая прочность цементного компаунда, кг/см ²				
							до на- чала испы- таний	Морозостойкость		Водоустойчивость	
								после 30 циклов замора- живания/ оттаивания	конт- рольных образ- цов	после 90 сут контакта с водой	конт- рольных образ- цов
47	714	52	ПЦ500-Д20	0,8	0,4	20,4	133	167	180	167	200
46	714	49	»	0,78	0,38	21,2	167	200	187	233, 253	200
49	735	52	»	0,75	0,36	20,6	200, 233	167	213	200	267
45	714	49	»	0,75	0,36	20,8	200	167	167	253	253
63	950	59	ПЦ500-Д20-ПЛ	1	0,40	30,0	67, 64	127	121	120, 113	120, 120
70	884	53	»	1	0,42	29,1	175	147	173	167	173
71	884	58	»	1	0,42	29,2	185, 163	190, 147	160	184	200
69	1075	69	»	1	0,36	32,3	67	113, 113	100	120, 120	133
57	950	60	»	0,8	0,32	26,6	120	153	153	167	153
62	870	64	»	0,8	0,35	25,2	109, 114	103	121	133	121
72	884	71	ШПЦ400	1	0,42	29,1	157	114, 133	133	140	140
66	890	63	»	1	0,42	28,8	61, 55	108, 95	95, 91	102	133, 95
76	884	67	»	0,95	0,40	28,4	133	126	120	168	153
61	870	64	»	0,8	0,35	27,3	121, 121	121, 103	135	220, 200	220

Таблица 3. Скорость выщелачивания R , г/(см²·сут) из цементных компаундов с соевым концентратом Волгодонской АЭС и суммарная доля выщелоченных радионуклидов

Номер образ-ца	Удельная активность компаунда, Бк/г, 10 ²	1 сут		2 сут		3 сут		7 сут		14 сут		28 сут		56 сут	
		R , 10 ⁻²	%	R , 10 ⁻³	%	R , 10 ⁻³	%	R , 10 ⁻⁴	%	R , 10 ⁻⁴	%	R , 10 ⁻⁴	%	R , 10 ⁻⁵	%
45	0,4	0,9	1,1	2,9	1,4	< 0,01	1,4	12	2	6,3	2,5	1	2,7	—	—
46	0,41	0,97	1,3	2,8	1,7	2,8	2,1	10	2,6	3,3	2,9	3,6	3,6	—	—
49	0,4	0,79	1,1	2,9	1,5	< 0,01	1,5	15	2,4	2,6	2,6	2,9	3,2	—	—
54	0,41	1,3	1,7	3,1	2	3,1	2,4	3,8	2,6	3,2	2,9	2,4	3,3	—	—
57	1,46	0,55	0,8	2,5	1,1	2,3	1,4	2,8	1,7	3,8	1,9	2,3	2,4	6,6	2,6
60	1,39	0,46	0,7	1,9	0,9	1,9	1,2	5,0	1,6	3	1,8	1,8	2,2	6,1	2,4
63	1,65	1,1	1,6	3,7	2,1	2,8	2,5	6,8	3	2,3	3,2	1,2	3,4	3	3,5
65	1,49	1,1	1,6	3,9	2,1	2,6	2,4	7,6	3	2,9	3,2	1,2	3,4	2,4	3,5
66	1,57	1,4	1,9	4,9	2,6	3,1	3	7,9	3,5	2,8	3,7	1,2	3,9	2,4	4
68	1,50	1,1	1,6	3,9	2,2	2,5	2,5	8,8	3,2	3,5	3,4	1,3	3,7	4,2	3,9
69	1,77	2,8	3,9	8,4	5,1	4,3	5,7	10	6,4	3,1	6,7	1,1	6,9	2,9	7
70	1,61	1	1,6	3,4	2,2	2,9	2,7	11	3,6	4,4	4,1	2,6	4,7	12	5,2
71	1,6	0,97	1,5	3,6	2,1	1,8	2,4	11	3,1	5,6	3,7	2,5	4,2	11	4,7
72	1,58	1,1	1,8	2,6	2,2	1,8	2,5	12	3,3	4,6	3,9	2,4	4,4	12	4,9
73	1,53	0,87	1,4	2,9	1,8	2,2	2,2	12	2,9	5,1	3,5	2	3,9	10	4,4
74	1,57	0,57	0,8	3,1	1,3	2,2	1,6	12	2,3	5	2,8	2,3	3,3	11	3,8
75	1,46	1	1,5	2,7	1,9	1,7	2,1	8,3	2,6	4	3,0	1,7	3,4	11	3,8
76	1,54	1,3	1,9	3,4	2,4	5	3,2	39	3,8	4,9	4,3	2,3	4,8	9	5,1

Полученные результаты показывают, что правильным выбором состава матричного материала и параметров процесса, а именно степени дополнительного концентрирования кубового остатка, количества вводимого в солевой концентрат гидроксида натрия и растворяющего отношения могут быть получены цементные компаунды, содержащие до 30% сухого остатка солевого концентрата и отвечающие технологическим требованиям и нормативным требованиям к качеству.

Таким образом, исследования позволяют сделать следующие выводы:

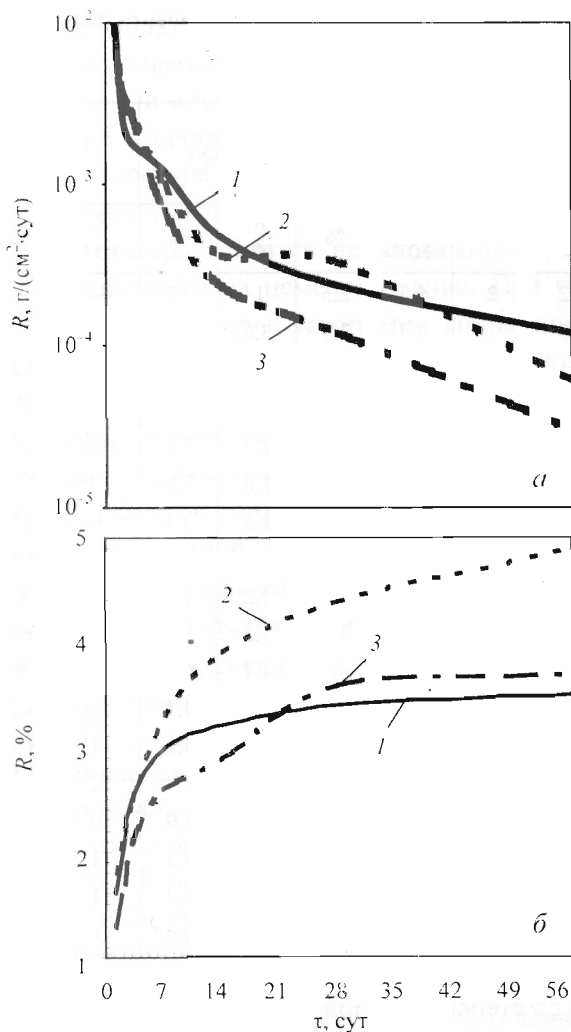
перед цементированием борсодержащих концентратов кубового остатка должна быть проведена корректировка pH раствора. Количество добавляемой к кубовому остатку щелочи зависит не только от состава и концентрации жидких отходов, но и от типа вяжущего и добавок;

при цементировании концентрата кубового остатка Волгодонской АЭС солесодержанием от 870 до 1000 г/л могут быть получены компаун-

ды со степенью наполнения около 30% по массе сухого остатка жидких отходов, показатели качества которых, такие, как механическая прочность, выщелачивание радионуклидов, водостойчивость и морозостойкость, соответствуют нормативным требованиям. Получение цементного компаунда со степенью наполнения 30% позволяет в 1,5 раза сократить объем отходов по сравнению с объемом исходного кубового остатка в емкостях хранилища жидких отходов солесодержанием около 400 г/л;

в качестве вяжущего материала может использоваться портландцемент как без добавок, так и с минеральными добавками и шлакопортландцемент.

На основании исследований были разработаны рекомендации по режиму цементирования кубового остатка на установке отверждения жидких отходов Волгодонской АЭС. Эти рекомендации были подтверждены результатами, полученными при пусконаладочных работах на установке, что позволило перейти к ее опытно-промышленной эксплуатации.



Скорость (а) и доля выщелоченных радионуклидов (б) из цементных компаундов с солевыми концентратами Волгодонской АЭС при использовании в качестве вяжущего ШПЦ400 со степенью наполнения 20% по массе (1), ПЦ500-Д20 (2), ПЦ500-Д20-ПЛ (3) по 30% по массе

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масанов О.Л., Захарова К.П., Дмитриев С.А. и др. Влияние добавки глины на свойства цементных компаундов, используемых для локализации радиоактивных отходов. — Атомная энергия, 1995, т. 79, вып. 1, с. 23—26.
2. Поляков А.С., Жихарев М.И., Захарова К.П. и др. Отверждение жидких отходов среднего уровня активности с использованием неорганических вяжущих. — Там же, 1985, т. 58, вып. 4, с. 249—252.
3. Improvement Cement Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes. Techn. Rep. Ser. № 350. Vienna: IAEA, 1993.
4. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1990.
5. Balint T., Drozda T., Hanel E. e.a. Chemical treatment of radioactive liquid waste originating from nuclear power plants. — Kernenergie, 1986, v. 29, № 10, p. 393—395.
6. Кривенко П.В. Механизм и кинетика процессов структурообразования в низкоосновных щелочных вяжущих системах. — Цемент, 1993, № 3, с. 27—31

Поступила в Редакцию 20.04.07

УДК 621.039.543.4

ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕКТИФИКАЦИОННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ СУБЛИМАТНОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

Ежов В.К. (РНЦ «Курчатовский ин-т»)

В 1970 г. И.К. Кикоина, возглавлявшего один из научных отделов ИАЭ им. И.В. Курчатова, посетили Ф.И. Новоселов и В.С. Симоненко — руководители цеха по производству гексафторида урана завода «Полимер», в скором времени вошедшего в состав Кирово-Чепецкого химического комбината. Они рассказали о намерении создать в этом цехе ректификационную установку для получения гексафторида урана высокой степени чистоты и попросили научно сопровождать этот проект и оказать организационную помощь. Такое обращение к И.К. Кикоину было естественным, поскольку в возглавляемом им отделе с конца 1950-х годов изучали ректификационный метод очистки гексафторида

урана как сырьевого происхождения, так и полученного из облученного ядерного топлива. Первым отечественным экспериментом в этом направлении можно считать дипломную работу В.А. Легасова под руководством О.Г. Лебедева, которые провели разгонку смеси, полученной растворением облученного металлического урана в жидком трифториде хлора.

Далее были изучены свойства разбавленных растворов на основе гексафторида урана [1], выполнены исследования фазовых равновесий смесей гекса- и пентафторидов металлов как одного с другим, так и с фторидом водорода, исследовано явление азеотропизма и расслаивания в таких системах [2—7], рассмотрены кинетические