

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-4-43-53>

УДК 621.039.59

МЕТОДИКА ПОДБОРА СОСТАВА ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ОБЛУЧЕННОГО УРАН-ГРАФИТОВОГО ТОПЛИВА

О. С. Буккина^{1,2*}, Ю. Ю. Бакланова¹, М. Н. Азбергенов¹, М. А. Кукса¹

¹⁾ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

²⁾ Университет имени Шакарима города Семей, Семей, Казахстан

* E-mail для контактов: bukina@nnc.kz

Импульсный графитовый реактор ИГР является уникальной в своем роде ядерной установкой в мире. Активная зона исследовательского реактора представляет собой кладку уран-графитовых блоков (твэлов) с обогащением 90 масс. % по изотопу ²³⁵U. В рамках конверсии реактора ИГР на низкообогащенное топливо, специалистами института была изучена возможность иммобилизации первой активной зоны в цементной матрице.

Исследования процесса иммобилизации включали как формирование технических требований к матрице уран-графитового топлива, определенных условиями конверсии, международными и национальными стандартами, так и подбор состава и соотношений компонентов матрицы.

В статье приводятся результаты анализа современных достижений в области иммобилизации радиоактивных отходов и облученного графита, формирования критериев приемлемости матрицы для иммобилизации высокообогащенного топлива ИГР, методики определения соответствия свойств матрицы установленным критериям.

Составы матрицы для иммобилизации облученного топлива реактора ИГР были подобраны опытным путем, исходя из таких характеристик цементного раствора, как водоотделение, вязкость, время схватывания, равномерность изменения объема, однородность и прочность образцов. Для определения вышеуказанных характеристик применялись и усовершенствовались методики, применяемые к определению характеристик цементных растворов. Они показали свою состоятельность.

Требования, применяемые для подбора состава матриц для иммобилизации отработавшего уран-графитового топлива реактора ИГР, оказались применимыми и достаточно конструктивными, а также могут быть рекомендованы для решения задач по подбору консистенции матриц для иммобилизации и других видов РАО.

Ключевые слова: исследовательский реактор, реактор ИГР, уран-графитовое топливо, иммобилизация, матрица, РАО.

ВВЕДЕНИЕ

Импульсный графитовый реактор (далее ИГР) является исследовательским реактором, активная зона которого состоит из уран-графитовых твэлов с обогащением 90% по изотопу ²³⁵U. В рамках конверсии реактора ИГР на низкообогащенное топливо, изучается возможность иммобилизации первой активной зоны, которая была извлечена из реактора в 1967 году. За время работы топливо получило дозу $4 \cdot 10^{18}$ н/см² (флюэнс тепловых нейтронов). Суммарная активность по ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs и ¹⁵¹Sm составляет около $1 \cdot 10^5$ кБк/кг. Расчетное значение степени выгорания ВОУ топлива составило менее 1 % масс. по изотопу ²³⁵U [1].

Исследования процесса иммобилизации включали как формирование технических требований к матрице уран-графитового топлива, определенных условиями конверсии, международными [2–4] и национальными стандартами [5, 6], так и подбор состава и соотношений компонентов матрицы.

Опыта обращения с облученным уран-графитовым топливом высокого обогащения в мире не было, поэтому в качестве возможных методов иммобилизации такого топлива рассматривались методы, применяемые к радиоактивным отходам (РАО). В процессе анализа существующих методов иммобилизации бы-

ли рассмотрены технологии остекловывания [7, 8], заключения в полимерную и геополимерную матрицу [9], битумирования [10, 11] и цементирования [12].

Мировой опыт показывает, что цементные или бетонные матрицы для твердых РАО применяются довольно часто. Цементация радиоактивных отходов в мире практикуется в основном для иммобилизации отходов низкого и среднего уровня активности. Основные преимущества данного метода заключаются [3] в: общедоступности цемента; простой и недорогой технологии, которая реализуется при температуре окружающей среды. Кроме того, цементная матрица действует как диффузионный барьер и обеспечивает места сорбции и реакции; подходит для шламов, растворов, эмульгированных органических жидкостей и сухих твердых веществ; отходы имеют хорошую термическую, химическую и физическую стабильность; щелочная химия обеспечивает низкую растворимость для многих ключевых радионуклидов; форма отходов не воспламеняется; форма отходов не разрушается радиацией и обеспечивает хорошую самоизоляцию; форма отходов имеет хорошую прочность на сжатие, что облегчает обработку; легко обрабатывается удаленно; цемент универсальный и

может быть модифицирован для конкретного вида отходов.

Главным недостатком цементации РАО является увеличение объема отходов, но в данном случае рассматривается возможность вывода топлива из-под гарантий МАГАТЭ и его захоронение, поэтому надежная матрица остается в приоритете. Условия прекращения применения гарантий МАГАТЭ в отношении ядерного материала следующие [13]:

- максимальная концентрация ^{235}U в матрице – 50 г/т;
- однородный состав компонентов с размером частиц ≈ 200 мкм;
- технология иммобилизации топлива должна быть необратимым процессом и, следовательно, обеспечивать перевод урана в непригодное состояние для дальнейшего его использования в ядерных целях.

Ввиду того, что цемент является химически активным веществом и в процессе гидратации происходит интенсивное тепловыделение, которое может являться причиной растрескивания матрицы, в качестве наполнителей (модификаторов) были выбраны зола-уноса и доменный шлак. Выбор модификаторов был обусловлен тем, что они обеспечивали создание однородной структуры матрицы в отличие от стандартных наполнителей в виде песка или гравия.

Главной задачей исследования являлось - выбор состава матрицы на основе цемента и определение соотношений компонентов матрицы для иммобилизации уран-графитового топлива.

Результатом работ будет являться готовая матрица, представляющая собой однородный цементный компаунд с включенными в него жидкими или твердыми радиоактивными отходами [6]. Прочность матрицы должна обеспечивать целостность матрицы при транспортировке и хранении. В последующих исследованиях пригодность такой матрицы для длительного хранения или захоронения будет оцениваться по соответствию технологическим требованиям, определенным международными [2–4] и государственными стандартами [5, 6].

МЕТОДЫ

Методика подготовки компонентов матрицы

На этапе входного контроля компонентов матрицы проводится анализ фракционного состава цемента, золы-уноса и доменного шлака. Фракционный состав материалов определяется рассевом с помощью вибрационного ситового грохота ANALYSETTE 3.

Для изготовления раствора выполняется измельчение графита (имитатора топлива реактора ИГР) и доменного шлака на щековой дробилке PULVERISETTE 1 и дисковой мельнице PULVERISETTE 3 до заданных размеров.

Методика подготовки цементного раствора

Изготовление цементного раствора должно осуществляться при соблюдении ряда технологических требований [4]:

- для исключения появления жидких РАО, ограничивается водоотделение растворов, которое не должно превышать 3 об. %;
- для достижения однородности раствора, время его схватывания должно быть достаточным для качественного смешивания компонентов матрицы и составлять не менее 3 часов;
- при застывании цементный раствор не должен существенно изменять объем;
- избыток тепловыделения при гидратации или неэффективный отвод тепла должны быть исключены;
- структура раствора должна быть однородной, то есть отсутствовать расслоения или недоуплотнения смеси, локальные скопления компонентов или крупные поры.

Растворы цементных матриц для подбора параметров должны изготавливаться по установленному алгоритму:

- 1) отмерить массу каждого компонента, согласно установленным пропорциям;
- 2) налить воду в чашу для смешивания, затем последовательно добавить специальную добавку, имитатор топлива (графит) и цемент;
- 3) выполнить смешивание с помощью автоматического смесителя раствора ELE 39-0045 по стандартному режиму оборудования для перемешивания цементного раствора (режим по стандарту EN 196-3: работа смесителя 90 с на малой скорости, остановка на 20 с, продолжение работы смесителя еще 90 с на малой скорости. Общее время работы смесителя в этом режиме 200 с, включая 20 с на остановку) до получения однородной консистенции раствора;
- 4) выполнить испытания цементного раствора.

Методика определения вязкости цементного раствора

Процесс гидратации портландцемента протекает самопроизвольно даже под водой, поэтому портландцементы называют «гидравлическими» цементами. Все, что необходимо для достижения прочности - это не трогать свежий раствор. Однако содержание воды в смеси имеет решающее значение для получения прочной и долговечной матрицы. Обычно это выражается как отношение массы воды к цементу (В/Ц). Для пластичности обычно требуется соотношение воды и цемента $>0,35$, но это отношение можно увеличить почти до 1,0 и все равно получить затвердевший продукт, хотя он будет довольно пористым [14]. Проблемы возникают при высоких соотношениях В/Ц: более плотные компоненты могут расслаиваться и может появиться жидкая вода (цементное молоко); прочность уменьшится, а пористость и проницаемость увеличатся.

Большая часть воды, добавляемой в цемент, переходит в гидраты. Таким образом, цемент набирает прочность не за счет высыхания, а за счет химических реакций. Критическое соотношение В/Ц, при превышении которого останется неизрасходованная вода, составляет ~0,3–0,35. Любая неиспользованная вода остается в порах и приводит к повышению «рН». Строго говоря, рН не цемента, а жидкости в порах. Поровую жидкость можно извлечь из затвердевшего цемента путем прессования в мощном гидравлическом прессе. Современные цементы достигают 80–90% гидратации за 30 дней и почти полной гидратации в течение года.

Для оптимизации соотношения В/Ц вязкость раствора определять через установление консистенции раствора. Для оценки консистенции раствора использовать встряхивающий столик, форму-конус и штыковку в соответствии с методикой по ГОСТ [15].

Форма-конус с центрирующим устройством устанавливать на диск встряхивающего столика. Внутреннюю поверхность конуса и диск столика перед испытанием протереть влажной тканью.

Предварительно подготовленный цементный раствор выложить в форму-конус на половину высоты и уплотнить металлической штыковкой. Затем конус заполнить раствором с небольшим избытком и уплотнить штыковкой. После уплотнения верхнего слоя избыток раствора удалить ножом, до уровня краев конуса. Затем конус снять в вертикальном направлении. Раствор встряхнуть на столике 30 раз за (30±5) секунд, после чего штангенциркулем измерить диаметр конуса по нижнему основанию в двух взаимно перпендикулярных направлениях. За растекаемость конуса принять среднее значение.

Предельное минимальное значение растекаемости конуса принять равным 150 мм (очень густой раствор). Предельное максимальное значение растекаемости конуса принять равным 250 мм (жидкий раствор). Растекаемость конуса в указанных пределах позволит получить цементное тесто приемлемой густоты.

Методика определения водоотделения цементного раствора

Водоотделение цемента – это количество воды, отделившейся при расслоении цементного теста, хранящегося в нормированных условиях, вследствие седиментационного осаждения частиц цемента.

Для определения водоотделения применить адаптированный метод на основе ГОСТа для строительных цементных растворов [16]. Выполнить по два параллельных измерения водоотделения для каждого состава. Итоговое значение водоотделение принять как среднее из двух полученных значений.

Определение водоотделения провести в следующем порядке: приготовленный для испытания цементный раствор поделить на две части, примерно равной массы; две части раствора поместить в индивидуальные, тарированные по массе, градуирован-

ные для измерения объема, стаканы; провести взвешивание пробы; рассчитать начальный объем по шкале и отметить начальный уровень раствора в стакане; в течение 2-х часов провести отстаивание раствора (неподвижное состояние, отсутствие толчков и встряхиваний); отметить снижение уровня раствора через 2 часа и каждые последующие 30 минут; выполнить замер выделившейся воды на поверхности цементного раствора; собрать воду с поверхности раствора и провести контроль объема выделившейся воды.

Коэффициент водоотделения (объемный) (K_B) в процентах вычислить по формуле:

$$K_B = \frac{a-b}{a} \cdot 100 = \frac{c}{a} \cdot 100, \quad (1)$$

где a – первоначальный объем цементного теста, см³; b – объем осевшего цементного теста, см³, c – объем отделившейся воды, см³.

Для исключения появления жидких радиоактивных отходов в технологическом процессе, водоотделение растворов не должно превышать 3 об.%.

Методика определения времени схватывания цементного раствора

Схватывание цементного раствора занимает от 2 до 24 часов и зависит от свойств цементной смеси и температуры окружающей среды. Определение времени схватывания провести в соответствии со стандартом по определению нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема цементного раствора [17].

Заранее подготовленное цементное тесто поместить в кольцо прибора Вика в один прием и встряхнуть 5–6 раз, постукиванием пластинкой о твердое основание. Выровнять поверхность раствора с краями кольца, путем среза избытка раствора ножом, протертым влажной тканью.

Иглу прибора Вика довести до соприкосновения с поверхностью цементного теста, уложенного в кольцо, стержень закрепить в этом положении с помощью стопора. Затем крепление стержня ослабить, позволяя игле свободно погрузиться в раствор.

Момент начала схватывания определить при свободном опускании иглы. Иглу погружать в раствор через каждые 10 мин, кольцо после каждого погружения передвигать для того, чтобы игла не попадала в прежнее место. После каждого погружения иглу протирать.

Во время испытания прибор должен находиться в затененном месте, без сквозняков, и не подвергаться сотрясениям.

Началом схватывания цементного раствора, в соответствии со стандартом [17], считать время, прошедшее от начала затворения (момент залива воды в раствор) до того момента, когда игла не доходит до пластинки на 2–4 мм. Концом схватывания цементного раствора считать погружение иглы на глубину не более чем на 1–2 мм.

Время схватывания определяет возможную длительность смешивания компонентов цементного раствора. Для достижения гомогенности раствора, время схватывания не должно быть менее 3 часов.

Методика определения равномерности изменения объема цементного раствора

Равномерность изменения объема цемента - свойство цемента в процессе твердения образовывать цементный камень, деформация которого не превышает значений, установленных нормативным документом [17].

Определение равномерности изменения объема произвести по методике, описанной в стандарте [17].

Выполнить отбор двух навесок цементного теста из замеса цементного раствора массой по 75 г. Навески поместить на стеклянную пластинку, предварительно протертую машинным маслом. Сформировать образцы диаметром 7–8 см и толщиной в середине около 1 см. Поверхность образцов сгладить смоченным в воде ножом (шпателем) от наружных краев к центру до образования острых краев и гладкой закругленной поверхности.

В случае, когда наблюдается жидкая консистенция раствора, и сформировать образцы заданного размера не удается, раствор выложить на стеклянную пластинку с помощью шпателя до достижения нужной массы.

Образцы выдерживать в течение (24 ± 2) ч. с момента изготовления в ванне с гидравлическим затвором. По истечении этого времени образцы извлечь из ванны и снять со стеклянных пластинок. Для возможности наблюдения изменения объема, фиксировать контур каждого образца на бумаге.

Выполнить кипячение образцов матрицы в баке с водой. Кипение поддерживать в течение 3 ч. По истечении 3 ч образцы в бачке охладить. Сразу после извлечения из бачка произвести внешний осмотр образцов, выполнить фотографирование каждого образца с двух сторон и фиксировать контур образцов после кипячения. Оценку искривления образцов выполнить при помощи линейки, которую требуется приложить к плоской поверхности образца, при этом обнаруживаемые искривления не должны превышать 2 мм.

Цементное тесто соответствует требованиям стандарта в отношении равномерности изменения объема, если на лицевой стороне образцов не обнаружено радиальных, доходящих до краев, трещин или сетки мелких трещин, видимых невооруженным глазом или в лупу, а также каких-либо искривлений и увеличения объема образцов.

Методика определения прочности образцов цементного раствора

Определение прочности состоит в измерении минимальных усилий, разрушающих образцы матрицы

при их статическом нагружении, с постоянной скоростью нарастания нагрузки, и последующем вычислении напряжений при этих усилиях.

Образцы цементной матрицы изготавливать в соответствии со стандартом на определение прочности [18]. Для изготовления образцов использовать поверенные (калиброванные) формы, соответствующих требованиям [19], обеспечивающие после распалубливания размеры образцов $100 \times 100 \times 100$ мм.

Образцы до распалубливания хранить в формах, покрытых влажной тканью и полиэтиленом, что исключает испарение из них влаги, в помещении с температурой воздуха (20 ± 5) °С. Распалубливание образцов производить не ранее чем через 24 ч и не позднее чем через 72 ч в соответствии с требованиями ГОСТ [18].

Перед испытанием на сжатие образцы подвергать визуальному осмотру, установить наличие дефектов в виде трещин, сколов ребер, раковин и инородных включений. Перед испытанием на механическую прочность определить среднюю плотность образцов стандартным методом [20].

Определение прочности образцов производить с помощью гидравлического пресса ADR TOUCH CONTROL PRO. После распалубливания образцы выдерживать необходимое время в пластиковых контейнерах с постоянной влажностью и температурой (20 ± 5) °С. Затем провести испытания образцов на прочность через 3, 5, 7 (8, 9), 14, 21, 28 (30) суток. Проектным возрастом для испытаний прочности на сжатие считать возраст 28 дней со дня изготовления.

Для образцов цементной матрицы прочность на сжатие образцов матрицы должна превышать значения 10 МПа в возрасте 28 суток.

Методика определения однородности цементного раствора

Однородность структуры образцов определять на образцах размером $100 \times 100 \times 100$ мм с золой-уноса с разным количеством воды затворения.

Распределение графита в цементной матрице оценить с помощью оптической микроскопии. Для изучения микроструктуры исследуемых образцов матрицы применить оптический микроскоп Olympus VX-41M с диапазоном увеличения $\times 1,25 - \times 100$. Изучение структуры материала проводить на образцах, прошедших испытание на равномерность изменения объема. Исследуемые поверхности предварительно отшлифовать. На оптическом микроскопе получить изображения структуры материала при увеличении $\times 10$. Исследовать площадь каждого образца, проверяется их однородность и пористость.

Требования к однородности смеси – не должно быть расслоения и недоуплотнения смеси. Не должно быть локального скопления компонентов. Пористость образцов должна быть минимальна.

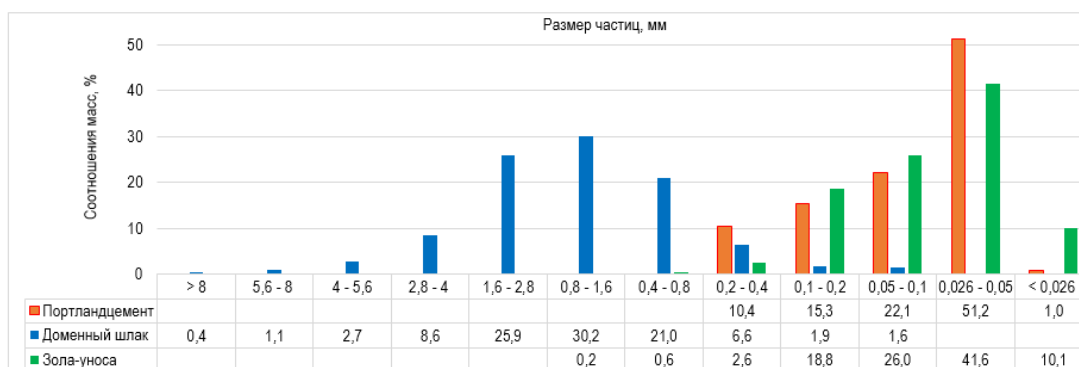


Рисунок 1. Сравнение фракционного состава портландцемента, золы-уноса и доменного шлака

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результат фракционирования цемента с маркировкой «Super 500» (ТОО «ПК «Цементный завод Семей»), золы-уноса и доменного шлака представлен на рисунке 1.

На рисунке 2 (а–г) показаны объемные соотношения материалов для приготовления 1 кг раствора цементной матрицы с золой-уноса. Отмечено, объем золы-уноса почти в 3 раза превышает объем цемента, тогда как отношение массы золы-уноса к массе цемента равно 2,5.

Иллюстрация процедуры определения водоотделения цементного раствора показана на рисунке 3. За два часа отстаивания происходит оседание раствора и отделение воды на поверхности (см. рисунок 3 а), объем выделившейся воды регистрируется в двух параллельных для каждого состава (см. рисунок 3 б и 3 в). Предпочтительным является состав и тип цемента, приводящий к минимальному водоотделению.

Установлено, что водоотделение растворов с золой-уноса с одинаковыми соотношениями компонентов, в состав которых входил цемент типа «Super 500» (ТОО «ПК «Цементный завод Семей») меньше, чем водоотделение растворов с цементом типа «Extrema plus 550» производителя ТОО «JAMBYL CEMENT». Значения коэффициентов водоотделения растворов с доменным шлаком превышают допустимый предел водоотделения (<3%), согласно принятым требованиям.

На растворах с золой-уноса показано, что коэффициент водоотделения имеет меньшие значения при снижении количества воды в растворе, но в то же время слишком густой замес не позволит качественно смешать компоненты и получить однородную консистенцию раствора. Поэтому составы, в которых не было водоотделения, далее не рассматривались в качестве кандидатных. Минимально-допустимым соотношением воды к сухим компонентам принято $V / (Ц+ЗУ+Г)$ от 0,38. С уменьшением массы цемента и увеличением массы золы-уноса водоотделение снижается (см. рисунок 3 г). По результатам определения было выяснено, что минимальное водоотделение характерно для соотношения $(Ц / ЗУ) = (1 / 2,5)$.

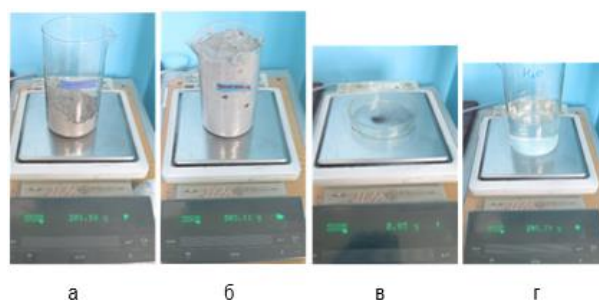


Рисунок 2. Пример объемного соотношения компонентов для изготовления 1 кг раствора цементной матрицы с золой-уноса: а – цемент, б – зола-уноса, в – графит, г – вода

Процесс определения вязкости раствора через растекаемость показан на рисунке 4. После встряхивания раствора на столике 30 раз, определяли величину растекаемости (см. рисунок 4 а и 4 б). Растекаемость растворов в состав которых входила зола-уноса и цемент типа «Super 500» (ТОО «ПК «Цементный завод Семей») меньше, чем с той же золой-уноса и цементом типа «Extrema plus 550» производителя ТОО «JAMBYL CEMENT».

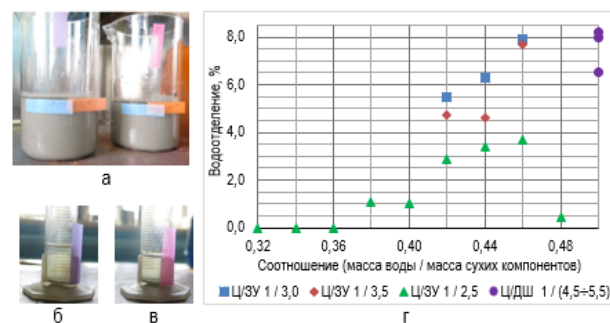


Рисунок 3. Определение водоотделения: а – оседание раствора и водоотделение в процессе отстаивания в течение 2-х часов, б и в – параллельное определение объема отделенной воды, г – сравнение водоотделения растворов с разным количеством золы-уноса и цемента «Super 500», и растворов с доменным шлаком

Консистенция растворов с доменным шлаком с содержанием воды (50÷60) масс. % по отношению к сухим компонентам оказалась очень жидкой. Растекаемость конуса превысила 300 мм. Эти составы считали неудовлетворительной густоты. С уменьшением количества воды, как для составов с доменным шлаком, так и с золой-уноса, растекаемость уменьшается (см. рисунок 4 в). Рекомендуемое количество воды по отношению к количеству сухих компонентов для получения удовлетворительной растекаемости (0,40÷0,46).

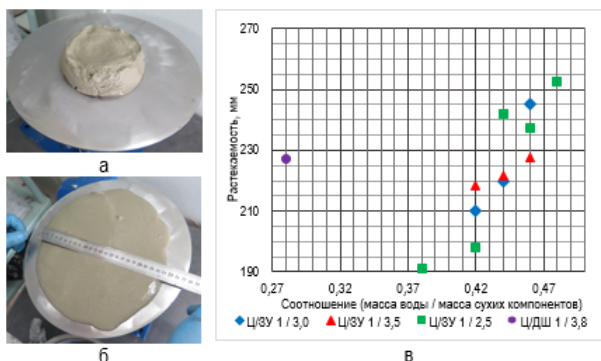


Рисунок 4. Определение вязкости раствора через растекаемость: а – раствор с доменным шлаком на столике до встряхивания, б – тот же раствор с доменным шлаком после встряхивания на столике 30 раз, в – обобщение результатов определения растекаемости

Время схватывания определяет возможную длительность смешивания компонентов цементного раствора. Время начала схватывания для составов с золой-уноса составило не менее 6 часов. Это даст возможность осуществлять смешивание в несколько подходов и позволит создать условия для достижения гомогенности раствора.

Визуальное обследование образцов на основе цемента «Super 500» не выявило каких-либо повреждений поверхности или искривлений, а также увеличения объема образцов в результате кипячения (см. рисунок 5 а). Образцы на основе цемента «Extrema plus 550» не все прошли испытание: у некоторых был обнаружен сколы на поверхности, образцы двух составов разрушились еще до кипячения (рисунок 5 б).

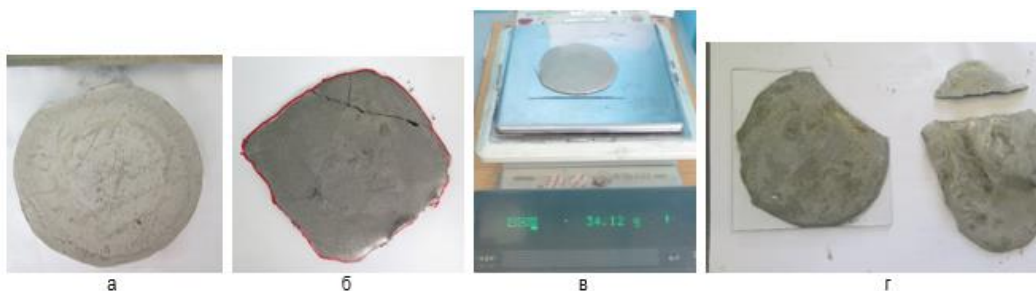


Рисунок 5. Определение постоянства изменения объема: а – образец с золой-уноса и цементом «Super 500» после испытаний; б – образец с золой-уноса и цементом «Extrema plus 550» разрушился до кипячения; в – образец с доменным шлаком и цементом «Super 500», масса образца меньше установленной стандарт, г – образцы с доменным шлаком разрушились до кипячения

Образцы цементного раствора на основе доменного шлака имели слишком жидкую консистенцию. В связи с чем затруднение вызвали как формирование образцов нужной массы и геометрических размеров, так и работа с ними. В связи с тем, что раствор растекался по поверхности пластины, при изготовлении образцов выдерживался только диаметр согласно стандарту (рисунок 5 в).

Для определения прочности были изготовлены образцы размером 100×100×100 мм. Иллюстрация цементного раствора в форме и внешнего вида образца после распалубливания представлены на рисунке 6 (а–б).

Результаты определения прочности на сжатие образцов разных составов в возрасте от 3 до 56 суток представлены на рисунке 7.

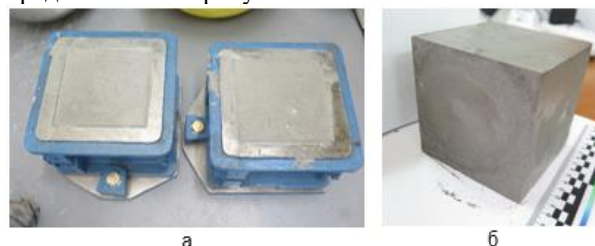


Рисунок 6. Цементный раствор в форме сразу после изготовления (а) и образец цементной матрицы после распалубливания (48 часов твердения) (б)

Образцы всех исследованных составов имели значения прочности на сжатие более 10 МПа в возрасте 28 суток. Максимальная прочность в образцах с золой-уноса характерна для образцов, содержащих в составе больше цемента (соотношение Ц / ЗУ = 1 / 1,77 и В / (Ц+ЗУ+Г) = 0,42).

Пористость образцов определяли визуально. Иллюстрация структуры образцов с разным содержанием воды приведена на рисунке 8. По внешнему виду образцов установлено, что с увеличением количества воды в составе образца его пористость уменьшается. Самые пористые образцы с соотношением (В / (Ц+ЗУ+Г) = 0,32 и 0,34. Рекомендуемое количество воды по отношению к количеству сухих компонентов для получения удовлетворительной структуры и минимальной пористости (0,38÷0,48).

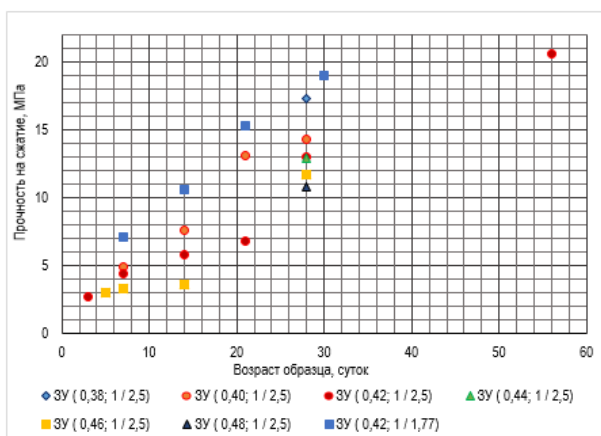


Рисунок 7. Сравнение прочности на сжатие образцов разных составов



Рисунок 8. Внешний вид образцов (возраст 28 суток): а) состав с 3У ($B / (Ц + 3У + Г) = 0,32$, $Ц/3У = 1 / 2,5$, цемент «Super 500»); б) состав с 3У ($B / (Ц + 3У + Г) = 0,38$, $Ц/3У = 1 / 2,5$, цемент «Super 500»); в) состав с 3У ($B / (Ц + 3У + Г) = 0,48$, $Ц/3У = 1 / 2,5$, цемент «Super 500»)

Однородность распределения частиц графита была определена с помощью исследования образцов методом оптической микроскопии. Изображения, полученные методом оптической микроскопии, приведены на рисунке 9.

В образцах на основе цемента без добавок, визуально наблюдали частицы светло-коричневого цвета, коричнево-красного, темно-серого цвета (рисунок 9 а). Распределение частиц равномерное. В образцах на основе цемента, с золой-уносом и графитом (рисунок 9 б), наблюдали присутствие темно-серых матовых (не блестящих) вкраплений. Вкрапления, вероятно, являются частицами золы-уноса. В образцах на основе цемента «Super 500», с доменным шлаком и графитом, морфология стеклоподобная – видны отсветы от глянцевой поверхности, цвет смеси преимущественно белый. Заметны вкрапления светло-коричневого и серого цвета в небольшом количестве (рисунок 9 в). На рисунке 9 г показано изображение образца на основе цемента «Super 500», с золой-уносом и графитом, масса которого соответствует его содержанию в матрице (1,2 масс. % от массы сыпучих компонентов матрицы). В образце наблюдается несколько глянцевых частиц черного цвета, размером около 100–150 мкм, которые, предположительно, и есть графит. На рисунке 9 д – структура образца на основе

цемента «Extrema plus 550» с золой уноса и графитом, в которой наблюдается присутствие темно-серых матовых вкраплений, соответствующих золе-уноса. В целом, светлые и светло-коричневые частицы, соответствующие цементу, имеют больший размер, чем на предыдущем рисунке. Это является отличительной чертой структуры цемента из г. Жамбыл.

На основании полученных изображений установлено, что распределение частиц графита на поверхности образцов достаточно однородное, что является показателем хорошего смешивания компонентов.

Исследование по каждому методу для каждого состава было проведено в среднем от 3 до 5 раз. Результаты определения водоотделения, постоянства сохранения объема, вязкости, и прочности имеют хорошую сходимость и повторяемость. Образцы составов, показавших высокую пористость, были изготовлены в объеме 1 л в единственном экземпляре, в малом объеме (для других испытаний), имели высокую пористость и низкую плотность.

Методики, используемые для определения водоотделения, вязкости, времени схватывания раствора, равномерности изменения объема, однородности и прочности образцов цементных матриц, основывались на методиках, применяемых к определению характеристик цементных растворов. Они показали свою состоятельность. Требования, применяемые для подбора состава матриц для иммобилизации отработавшего уран-графитового топлива реактора ИГР, оказались применимыми и достаточно конструктивными. Они могут быть рекомендованы для решения задач по подбору консистенции матриц.

На основании исследований водоотделения, вязкости (через растекаемость) раствора, постоянства сохранения объема, времени схватывания, прочности и однородности распределения графита в образцах были определены составы, с которыми продолжены научно-исследовательские работы.

На этапе лабораторных испытаний и зола-уноса, и доменный шлак, используемые в качестве специальных добавок, показали хорошие результаты. Работы по тестированию матриц на механическую прочность, стойкость к длительному пребыванию в воде, морозостойкость и скорость выщелачивания дальнейших продолжены с составами, в которых в качестве специальной добавки используется как зола-уноса, так и доменный шлак.

Составы с золой-уноса отличаются содержанием воды по отношению к сухим компонентам – от 0,38 до 0,48, а также соотношением массы цемента к массе специальной добавки – 1 / 2,5 и 1 / 1,77.

Состав с доменным шлаком определен однозначно: оптимальным соотношением массы воды к сухим компонентам оказалось 0,28, соотношение массы цемента к массе доменного шлака – 1 / 3,8. Этот состав позволяет получить образцы высокой прочности, минимальное водоотделение, удовлетворительную растекаемость и пр.

**МЕТОДИКА ПОДБОРА СОСТАВА ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ
ОБЛУЧЕННОГО УРАН-ГРАФИТОВОГО ТОПЛИВА**

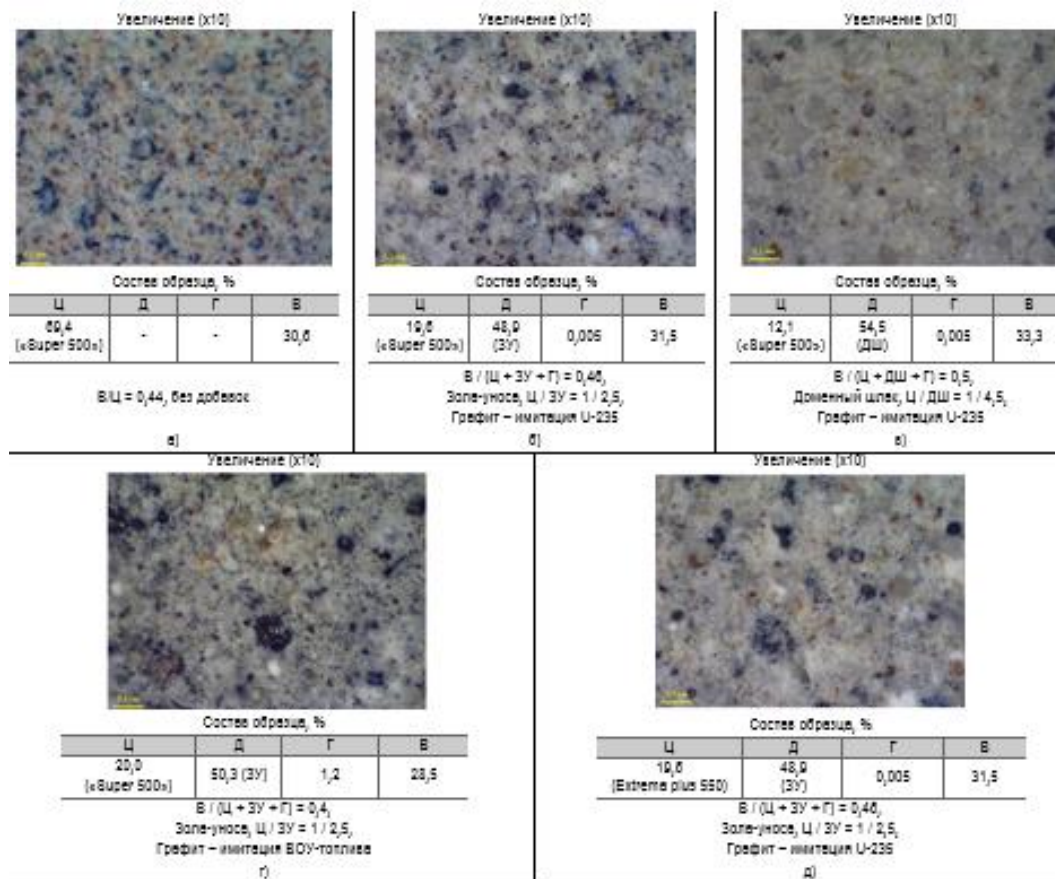


Рисунок 9. Структура матриц разных составов: а) цемент «Super 500» без добавок; б) состав с ЗУ ($V / (Ц + ЗУ + Г) = 0,46$, $Ц/ЗУ = 1 / 2,5$, цемент «Super 500»); в) состав с ДШ ($V / (Ц + ДШ + Г) = 0,5$, $Ц / ДШ = 1 / 4,5$, цемент «Super 500»); г) состав с ЗУ ($V / (Ц + ЗУ + Г) = 0,40$, $Ц/ЗУ = 1 / 2,5$, цемент «Super 500»); д) состав с ЗУ ($V / (Ц + ЗУ + Г) = 0,40$, $Ц/ЗУ = 1 / 2,5$, цемент «Extrema plus 550»)

Дальнейшие работы по тестированию матриц на механическую прочность, стойкость к длительному пребыванию в воде, морозостойкость и скорость выщелачивания в соответствии с требованиями [7] проводились с образцами, изготовленными по указанным соотношениям компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работ по подбору состава матрицы для иммобилизации облученного топлива реактора ИГР были установлены составы, удовлетворяющие требованиям по водоотделению, вязкости, времени схватывания раствора, равномерности изменения объема, однородности и прочности образцов.

Составы отличались соотношениями массы портландцемента к массе специальной добавки (зола-уноса и доменного шлака) и массы воды к сухим компонентам (к сухим компонентам относятся портландцемент, специальная добавка, имитатор топлива).

Составы с золой-уноса по критерию отношения массы портландцемента к массе золы-уноса составы разделены на две группы. Первая группа - с соотношением 1 / 2,5 включает в себя 6 составов с соотношением воды к сухим компонентам от 0,38 до 0,48.

Вторая группа – отношения массы портландцемента к массе золы-уноса равно 1/1,77. Соотношение массы воды к сухим компонентам во второй группе постоянно и равно 0,42.

Состав с доменным шлаком имеет определенные соотношения компонентов: отношение массы портландцемента к массе доменного шлака равно 1 / 3,8, соотношение массы воды к сухим компонентам равно 0,28.

Указанные составы были приняты для исследований показателей качества и сопоставления их с требованиями к цементированным радиоактивным отходам, полученным включением жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровней активности в матричные композиции на основе неорганических вяжущих веществ (портландцемент, шлакопортландцемент, металлургический шлак и др.).

Методики, используемые для определения характеристик цементных матриц, основывались на методиках, применяемых к определению характеристик цементных растворов. Они показали свою состоятельность. Требования по водоотделению, вязкости, времени схватывания раствора, равномерности изме-

нения объема, однородности и прочности образцов, применяемые для подбора состава матриц для иммобилизации отработавшего уран-графитового топлива реактора ИГР, оказались применимыми и достаточно конструктивными, а также могут быть рекомендованы для решения задач по подбору консистенции матриц для иммобилизации и других видов РАО.

Финансирование

Работа проводилась при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках программы BR21882185 «Исследования в поддержку создания и безопасного функционирования атомной электростанции в Республике Казахстан».

ЛИТЕРАТУРА

1. Измерение мощности излучения от облученного ядерного топлива реактора ИГР и анализ радионуклидного состава ОЯТ: отчет о НИР / Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК; А.Г. Коровиков. – Курчатов, 2017.- № 36-100-05/375вн. от 01.03.17.
2. Nuclear Waste Forms [Text] / S.V. Stefanovsky, S.V. Yudinsev, R. Giere, G.R. Lump-kin // Energy, Waste and the Environment: A Geological Perspective. Geological Society, London.– 2004.– Special Publication.– V. 236.– P. 37–63.
3. An introduction to nuclear waste immobilization/ M.I. Ojovan, W.E. Lee.-Second Edition. Elsevier.
4. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами// IAEA-TCS-27, Вена, 2005.
5. Правила организации сбора, хранения и захоронения радиоактивных отходов и отработавшего ядерного топлива, утв. приказом Министра энергетики Республики Казахстан от 8 февраля 2016 года № 39 (с изменениями от 21.09.2020 г.).
6. СТ РК 3723-2021. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования.
7. Строение и гидротолитическая устойчивость самарий, гафний и урансодержащих стеклокристаллических материалов для иммобилизации твердых радиоактивных отходов/ Г.А. Малинина. – М., 2016.
8. Апсэ В.А., Шмелев А.Н. Ядерные технологии: учебное пособие. – М.: МИФИ, 2008.– 128 с.
9. Encapsulation of HEU / Graphite Particulate – Potential Formulations and Other Considerations, DEC_0988_A, S Farris, Sellafield LTD, 2020.
10. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. – М.: Физматлит, 2010.– 968 с.
11. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами// IAEA-TCS-27, Вена, 2005.
12. Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов, О.В. Стоянов, Композиционные вяжущие для иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов / Вестник казанского технологического университета. – 2012. – Т. 16. – № 4. – С. 175–182.
13. Протокол совещания по вопросу «Требования нормативно-правовых актов Республики Казахстан, применимых к обращению с РАО, которые будут получены

- в результате разбавления и кондиционирования облученного высокообогащенного уран-графитового топлива исследовательского реактора ИГР» от 14-15 ноября 2019 г., КАЭНК МЭ РК, г. Нур-султан, Казахстан
14. The behaviours of cementitious materials in long term storage and disposal of radioactive waste. Results of a coordinated research project. IAEA-TECDOC-1701. Vienna, 2013.
 15. ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. Cements. Methods of bending and compression strength determination.
 16. ГОСТ 310.6-85. Цементы. Методы определения водотделения. Cements. Method of water separation determination.
 17. ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. Cements. Methods for determination of standard consistency, times of setting and soundness.
 18. ГОСТ 10180-2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. (EN 12390-1:2009, NEQ), (EN 12390-2:2009, NEQ), (EN 12390-3:2009, NEQ), (EN 12390-4:2009, NEQ), (EN 12390-5:2009, NEQ), (EN 12390-6:2009, NEQ). Concretes. Methods for strength determination using reference specimens.
 19. ГОСТ 22685-89. Формы для изготовления контрольных образцов бетона. Технические условия. Moulds for making control specimens of concrete. Specifications
 20. ГОСТ 12730.1-2020. Бетоны. Методы определения плотности. Concretes. Methods of determination of density.

REFERENCES

1. Izmerenie moshchnosti izlucheniya ot obluchennogo yadernogo topliva reaktora IGR i analiz radionuklidnogo sostava OYaT: otchet o NIR / Filial IAE RGP NYaTs RK; A.G. Korovikov. – Kurchatov, 2017. – No. 36-100-05/375vn. ot 01.03.17.
2. Nuclear Waste Forms [Text] / S.V. Stefanovsky, S.V. Yudinsev, R. Giere, G.R. Lump-kin // Energy, Waste and the Environment: A Geological Perspective. Geological Society, London.– 2004.– Special Publication.– Vol. 236. – P. 37–63.
3. An introduction to nuclear waste immobilization/ M.I. Ojovan, W.E. Lee.-Second Edition. Elsevier.
4. Tekhnologicheskie i organizatsionnye aspekty obrashcheniya s radioaktivnymi otkhodami// IAEA-TCS-27, Vena, 2005.
5. Pravila organizatsii sbora, khraneniya i zakhroneniya radioaktivnykh otkhodov i otrabotavshego yadernogo topliva, utv. prikazom Ministra energetiki Respubliki Kazakhstan ot 8 fevralya 2016 goda No. 39 (s izmeneniyami ot 21.09.2020 g.).
6. ST RK 3723-2021. Otkhody radioaktivnyye tsementirovannyye. Obshchie tekhnicheskie trebovaniya.
7. Stroenie i gidroliticheskaya ustoychivost' samariy, gafniy i uransoderzhashchikh steklokristallicheskih materialov dlya immobilizatsii tverdykh radioaktivnykh otkhodov/ G.A. Malinina. – Moscow, 2016.
8. Apse V.A., Shmelev A.N. Yadernyye tekhnologii: uchebnoye posobie. – Moscow: MIFI, 2008.– 128 p.
9. Encapsulation of HEU / Graphite Particulate – Potential Formulations and Other Considerations, DEC_0988_A, S Farris, Sellafield LTD, 2020.

10. Tumanov Yu.N. Plazmennye, vysokochastotnye, mikrovolnovye i lazernye tekhnologii v khimiko-metallurgicheskikh protsessakh. – Moscow: Fizmatlit, 2010.– 968 p.
11. Tekhnologicheskie i organizatsionnye aspekty obrashcheniya s radioaktivnymi otkhodami// IAEA-TCS-27, Vena, 2005.
12. N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov, O.V. Stoyanov Kompozitsionnye vyazhushchie dlya immobilizatsii toksichnykh i radioaktivnykh otkhodov / Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2013. – Vol. 16. – No. 4. – P. 175–182.
13. Protokol soveshchaniya po voprosu «Trebovaniya normativno-pravovyykh aktov Respubliki Kazakhstan, primenimykh k obrashcheniyu s RAO, kotorye budut polucheny v rezul'tate razbavleniya i konditsionirovaniya obluchennogo vysokoobogashchennogo uran-grafitovogo topliva issledovatel'skogo reaktora IGR» ot 14-15 noyabrya 2019 g, KAENK ME RK, g. Nur-sultan, Kazakhstan.
14. The behaviours of cementitious materials in long term storage and disposal of radioactive waste. Results of a coordinated research project. IAEA-TECDOC-1701. Vienna, 2013.
15. GOST 310.4-81. Tsementy. Metody opredeleniya predela prochnosti pri izgibe i szhatii. Cements. Methods of bending and compression strength determination.
16. GOST 310.6-85. Tsementy. Metody opredeleniya vodootdeleniya. Cements. Method of water separation determination.
17. GOST 310.3-76. Tsementy. Metody opredeleniya normal'noy gustoty, srokov skhvatyvaniya i ravnomernosti izmeneniya ob'ema. Cements. Methods for determination of standard consistency, times of setting and soundness.
18. GOST 10180-2012. Betony. Metody opredeleniya prochnosti po kontrol'nyim obraztsam. (EN 12390-1:2009, NEQ), (EN 12390-2:2009, NEQ), (EN 12390-3:2009, NEQ), (EN 12390-4:2009, NEQ), (EN 12390-5:2009, NEQ), (EN 12390-6:2009, NEQ). Concretes. Methods for strength determination using reference specimens.
19. GOST 22685-89. Formy dlya izgotovleniya kontrol'nykh obraztsov betona. Tekhnicheskie usloviya. Moulds for making control specimens of concrete. Specifications
20. GOST 12730.1-2020. Betony. Metody opredeleniya plotnosti. Concretes. Methods of determination of density.

СӘУЛЕЛЕНГЕН УРАН-ГРАФИТ ОТЫНЫН ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАУ ҮШІН ЦЕМЕНТ МАТРИЦАСЫНЫҢ ҚҰРАМЫН ТАҢДАУ ӘДІСТЕМЕСІ

О. С. Букина^{1,2*}, Ю. Ю. Бакланова¹, М. Н. Азбергенов¹, М. А. Кукса¹

¹) ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатова, Қазақстан

²) Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті, Семей, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: bukina@nnc.kz

Импульсті графитті реактор әлемдегі бірегей ядролық қондырғы болып табылады. Зерттеу реакторының белсенді аймағы ²³⁵U изотопы бойынша 90 мас.% байытылған уран-графит блоктарын (твэлдерді) қалау болып табылады. Ойындар реакторын төмен байытылған отынға конверсиялау шеңберінде институт мамандары цемент матрицасындағы бірінші белсенді аймақты иммобилизациялау мүмкіндігін зерттеді.

Иммобилизация процесін зерттеу конверсия шарттарымен, халықаралық және ұлттық стандарттармен айқындалған уран-графит отыны матрицасына техникалық талаптарды қалыптастыруды, сондай-ақ матрица құрамын және компоненттерінің арақатынасын іріктеуді қамтыды.

Мақалада радиоактивті қалдықтарды және сәулеленген графитті иммобилизациялау саласындағы қазіргі заманғы жетістіктерді талдау, ИГР-дың жоғары байытылған отынын иммобилизациялау үшін матрицаның қолайлылық критерийлерін қалыптастыру, матрица қасиеттерінің белгіленген критерийлерге сәйкестігін айқындау әдістемесі нәтижелері келтіріледі.

ИГР реакторының сәулеленген отынын иммобилизациялауға арналған матрица құрамдары цемент ерітіндісінің су бөлу, тұтқырлығы, ұстау уақыты, көлемнің біркелкі өзгеруі, үлгілердің біртектілігі және беріктігі сияқты сипаттамаларына сүйене отырып, тәжірибелік жолмен таңдалды. Жоғарыда көрсетілген сипаттамаларды айқындау үшін цемент ерітінділерінің сипаттамаларын айқындауға қолданылатын әдістемелер қолданылды және жетілдірілді. Олар өздерінің қабілеттілігін көрсетті.

ИГР реакторының пайдаланылған уран-графит отынын иммобилизациялау үшін матрицалар құрамын іріктеу үшін қолданылатын талаптар қолдануға болатын және жеткілікті конструктивті болып шықты, сондай-ақ иммобилизациялау үшін матрицалар консистенциясын және РАҚ басқа түрлерін іріктеу жөніндегі міндеттерді шешу үшін ұсынылуы мүмкін.

Түйін сөздер: зерттеу реакторы, ИГР реакторы, уран-графит отыны, иммобилизация, матрица, РАҚ.

**METHODOLOGY OF SELECTING CEMENT MATRIX COMPOSITION
FOR IMMOBILIZATION OF IRRADIATED URANIUM-GRAPHITE FUEL**

O. S. Bukina^{1*}, Yu. Yu. Baklanova¹, M. N. Azbergenov¹, M. A. Kuksa¹

¹⁾ Branch "Institute of Atomic Energy" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

²⁾ Shakarim University of Semey, Semey, Kazakhstan

* E-mail for contacts: bukina@nnc.kz

The Impulse Graphite Reactor (IGR) is a unique nuclear facility in the world. The core of the research reactor is a stack of uranium-graphite blocks (fuel elements) enriched to 90 wt. % in ²³⁵U isotope. As part of the project on conversion of the IGR reactor to low-enriched uranium fuel, the specialists of the Institute of Atomic Energy (IAE) studied the possibility of immobilizing the first core in a cement matrix.

Research into the immobilization process included both the formation of technical requirements for the uranium-graphite fuel matrix, determined by the conversion conditions, international and national standards, and the selection of the composition and ratios of the matrix components.

The paper presents the results of an analysis of modern achievements in the field of immobilization of radioactive waste and irradiated graphite, the formation of matrix acceptability criteria for the immobilization of highly enriched IGR fuel, and methods for determining whether the matrix properties correspond to the established criteria. The matrix compositions for immobilization of the irradiated fuel of the IGR reactor were selected experimentally, based on such characteristics of the cement slurry as bleed water, viscosity, setting time, uniformity of volume change, homogeneity and strength of the samples. To determine the above characteristics, the methods used to determine the characteristics of cement slurries were used and improved. They have proven their suitability.

The requirements used to select the composition of matrices for immobilization of spent uranium-graphite fuel of the IGR reactor turned out to be applicable and sufficiently constructive, and can also be recommended for solving issues of selecting the consistency of matrices for immobilization of other types of RW.

Keywords: *research reactor, IGR reactor, uranium-graphite fuel, immobilization, matrix, RW.*