

*В.В. Тараненкова, к.т.н., доцент, НТУ «ХПИ»,  
О.В. Миргород, к.т.н., доцент, НУГЗУ*

## **ЖЕРТВЕННЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА АКТИВНОЙ ЗОНЫ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА**

(представлено д.т.н. Андроновым В.А.)

Представлены результаты исследования перспективных жертвенных вяжущих материалов на основе композиций четырехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** тяжелая авария, устройство локализации расплава, жертвенный вяжущий материал.

**Постановка проблемы.** Безопасность остается во всем мире приоритетной задачей, определяющей перспективы эксплуатации существующих и создания новых атомных электростанций. Это связано с тем, что ряд крупных аварий ядерных энергетических установок привели не только к значительному экономическому и социальному ущербу, но и к возникновению негативного общественного мнения относительно целесообразности использования АЭС. Наибольший репутационный удар по атомной энергетике нанесли следующие аварии: на атомном комплексе «Селлафилд» (Великобритания, 1957г.); АЭС «Три-Майл-Айленд» (США, 1979); Чернобыльская АЭС (СССР, 1986г.); АЭС «Фукусима-1» (Япония, 2011г.). Учитывая опыт этих аварий, для формирования позитивного отношения общественности к ядерной энергетике необходима разработка АЭС с реакторами, обеспечивающими существенное повышение безопасности. Применение пассивных систем безопасности в реакторах нового поколения позволяет остановить катастрофическое развитие аварии без вмешательства оператора.

Тяжелая авария АЭС – это расплавление активной зоны реактора с возможным последующим разрушением его корпуса и выходом расплавленного топлива в контеймент – последний защитный барьер на пути распространения радиоактивного расплава. Особую опасность представляет возможность разрушения расплавом бетонного основания контеймента и выброса радиоактивных продуктов деления в атмосферу, проникновения расплава в грунт и радиоактивного заражения гидросферы. Пассивная система защиты без участия человека и автоматики должна надежно удерживать расплав в контролируемом охлаждаемом состоянии в течение расчетного времени, требуемого для принятия адекватных мер по ограничению аварии и устранению ее последствий [1]. Для населения тяжелая авария даже в случае разрушения корпуса реактора с выходом рас-

плавленого палива в контеймент не являється критичною, якщо паливо утримується в ньому і не розповсюджується в оточуюче середовище.

По сучасній термінології расплав, що містить ядерне паливо і расплавлені компоненти внутрішніх пристроїв, називається кориумом. Він складається з оксидів урана, цирконія, заліза, хрому, кремнію, кальцію і елементів металевих конструкцій (цирконія, заліза, хрому і т.д.). Кориум за розрахунками має дуже високу температуру (до 2800 °С) і високу хімічну активність. Кориум формувался за межами науково-дослідницьких лабораторій мінімум 5 раз: однажды в реакторі «Три-Майл-Айленд», однажды в Чорнобильі і три рази при расплавленні реактора в Фукусимі. І тільки в Чорнобильі ядерна лава змогла вирватися за межі реактора. К сожалению, ЧАЭС, як і інші АЭС 2-го покоління, не мала пасивних систем управління важкими аваріями. Тому в реакторах 3-го покоління, які до 2020-го року повинні повністю замінити реактори 2-го покоління, потрібна обов'язкова наявність пасивної системи захисту від важких запланованих аварій.

В зв'язі з цим, для розвитку атомної енергетики однією з проблем являється актуальним створення надійних систем локалізації расплава активної зони і продуктів ділення при запланованих аваріях корпусних водоохолоджуємих реакторів. Деякі концепції локалізації расплава при запланованих аваріях АЭС передбачають використання функціональних матеріалів, призначення яких складається в тому, щоб, взаємодіючи з расплавом, поступаючим в пристрій локалізації расплава (УЛР), змінювати його склад, властивості і характеристики ванни расплава, і таким чином, створити умови для надійної роботи УЛР. В літературі дані матеріали в зв'язі зі специфікою їх функціонального призначення, називаються жертвними матеріалами (ЖМ).

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Жертвні неметалеві матеріали – це принципово новий клас функціональних неорганічних матеріалів, які призначені для зменшення ентальпії і густоти кориума за рахунок плавлення жертвних матеріалів і хімічного взаємодіяння з ними [2].

В роботі [3] були сформульовані основні вимоги до жертвним матеріалам. Головною відмінною особливістю жертвних матеріалів являється необхідність задовольняти дуже широкому спектру вимог по хімічним, термодинамічним, теплофізическим, міцнісним, термомеханісеским, ядерним і іншим властивостям. Причому критерії вибору матеріала визначаються не тільки можливим сценарієм протікання важкої аварії, але і концепцією локалізації расплава і її технісескої реалізацією.

В нинішнє час найбільше розвиток отримала концепція УЛР тигельного типу, проект якого був реалізований при будівництві АЭС «Тяньвань» (Китай) і «Куданкулам» (Індія). Воно представляє собою

стальной теплообменник-тигель, расположенный в подреакторном пространстве бетонной шахты реактора, охлаждаемый снаружи проточной водой. Охлаждаемая вода поступает в бетонную шахту пассивным способом. В случае проплавления корпуса реактора расплав кориума выплывает из отверстия и начинает двигаться вниз под действием силы тяжести. Для организации этого движения и защиты строительных конструкций в УЛР предусмотрена воронкообразная конструкция под общим названием «плита нижняя», на которой размещены слои жертвенных материалов. Воронка должна направить струю расплава вниз по оси в собственно тигельную часть УЛР, заполненную жертвенными материалами [4, 5].

Функциональное назначение защитного покрытия из жертвенных материалов плиты нижней заключается [6]:

- в условиях нормальной эксплуатации
  - в обеспечении тепловой изоляции днища корпуса реактора и защиты от нейтронного и гамма-излучения подреакторного помещения бетонной шахты;
  - при тяжелой аварии с разрушением корпуса реактора
    - в обеспечении соскальзывания кориума к центральному отверстию с последующим падением в корзину устройства локализации расплава;
    - во временной защите бетонных и металлических несущих конструкций плиты нижней от разрушения кориумом на период стекания кориума в корзину устройства локализации расплава

Для решения этих задач покрытие плиты нижней из жертвенного материала должно быть многослойным:

1-й слой из ЦКС-М [7] – его основной функцией является ожигание первых (металлических) порций кориума. Этот слой будет расплавлен и стечет вместе с кориумом в виде шлака в корзину УЛР;

2-й слой из ОКА-М [8] предназначен для защиты строительных бетонных конструкций от термического воздействия в условиях экзотермической реакции окисления элементарного циркония, содержащегося в оксидной компоненте кориума;

3-й слой выполнен из бетона с высоким содержанием оксида алюминия ОКА [9] и обеспечивает высокую термическую и механическую прочность защитного покрытия плиты нижней.

**Постановка задачи и ее решение.** В настоящее время в Украине требует решения вопрос постройки двух запланированных реакторов на Хмельницкой АЭС. НАЭК «Энергоатом» предлагает строить на украинских АЭС исключительно блоки 3-го поколения, оснащенные пассивными системами защиты. Также высказывается мнение не продолжать деятельность ядерных реакторов, срок использования которых уже истек, поскольку все они относятся к реакторам 2-го поколения и не отвечают современным критериям безопасности. В связи с этим в самое ближайшее время пе-

ред украинской атомной энергетикой остро встанет проблема постройки новых объектов, отвечающих современным стандартам безопасности.

Следует отметить, что в последние годы в нашей стране уделялось значительное внимание проектированию пассивных систем защиты (ПСЗ) от тяжелых аварий на АЭС [1, 10]. Однако разработки, касающиеся жертвенных материалов без которых невозможна работа современных ПСЗ, имеют весьма ограниченный опыт в мире, а в Украине совершенно отсутствуют.

В связи с вышесказанным целью данного исследования было выявление перспективных областей получения новых функциональных вяжущих материалов для устройств локализации расплава активной зоны ядерных реакторов.

Принимая во внимание, что материал, защищающий конструкции приемной воронки от разрушения расплавом, должен с одной стороны быть легкоплавким (с тем, чтобы обеспечить соскальзывание начальных относительно холодных порций расплава и фрагментов конструкций реактора в УЛР), а с другой стороны – ударопрочным и термостойким, то это возможно только при максимально высокой концентрации оксидов железа и алюминия в ЖМ.

Наиболее перспективной представляется разработка требуемого вяжущего материала на основе сочетания обладающих гидравлической активностью химических соединений оксидов железа и алюминия. К таким соединениям относятся некоторые алюминаты, ферриты и алюмоферриты щелочноземельных элементов. С этой точки зрения представляет безусловный интерес четырехкомпонентная система  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , включающая алюминаты кальция и бария, обеспечивающие высокую прочность огнеупорных алюминатных цементов, а также ферриты кальция и бария, обладающие высокими массовыми коэффициентами поглощения гамма-излучения.

Однако разработка новых составов специальных вяжущих на основе указанной системы сдерживается ограниченностью данных относительно ее строения. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований нами было изучено субсолидусное строение четырехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  и выявлены области составов, пригодные для получения вяжущих материалов для службы в экстремальных условиях.

С целью определения возможности использования специальных цементов в качестве жертвенных материалов была произведена оценка температур и составов эвтектик в выбранных сечениях системы. Результаты представлены в табл. 1.

**Табл. 1. Оценка температур и состава эвтектик в выбранных сечениях системы  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$**

Состав эвтектик*	Температура эвтектики, К	ВА, мол. %	$\text{B}_2\text{F}$ , мол. %	$\text{C}_2\text{F}$ , мол. %	$\text{C}_4\text{AF}$ , моль. %	СА, моль. %
ВА – $\text{B}_2\text{F}$ – $\text{C}_2\text{F}$	1540	5,2	67,8	26,9	–	–
ВА – $\text{C}_4\text{AF}$ – $\text{C}_2\text{F}$	1597	8,0	–	41,7	50,3	–
ВА – СА – $\text{C}_4\text{AF}$	1630	9,7	–	–	74,4	15,9
$\text{C}_2\text{F}$ – $\text{B}_2\text{F}$	1554	–	71,5	28,5	–	–
$\text{C}_2\text{F}$ – ВА	1675	15,8	–	84,2	–	–
$\text{C}_2\text{F}$ – $\text{C}_4\text{AF}$	1611	–	–	57,9	42,1	–
$\text{B}_2\text{F}$ – ВА	1619	12,3	87,7	–	–	–
ВА – СА	1789	59,9	–	–	–	40,1
СА – $\text{C}_4\text{AF}$	1645	–	–	–	16,1	83,9
ВА – $\text{C}_4\text{AF}$	1671	16,4	–	–	83,6	–

\*Далее по тексту:  $\text{CaO}$  – С;  $\text{BaO}$  – В;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – А;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – F.

Как свидетельствуют полученные результаты, эвтектики сильно смещены от моноалюмината бария к железосодержащим минералам, т.е. чем больше в специальном цементе ВА, тем выше его жаростойкость.

На основе бинарных и тройных композиций выбранных сечений были синтезированы составы специальных вяжущих. Обжиг сырьевых смесей заданного стехиометрического состава осуществлялся в криптоловой печи. Установлено, что в для данных специальных цементов температура обжига существенно снижена, поскольку в присутствии оксида железа наблюдается так называемый эффект Ходвала, который заключается в том, что в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  углекислый барий разлагается на 200-300 °С ниже обычного, что в свою очередь приводит к снижению энергозатрат на обжиг цемента и удешевлению его себестоимости.

Определение физико-механических свойств синтезированных цементов осуществлялось в соответствии с малой методикой М.И. Стрелкова. Выявлено, что полученные вяжущие материалы характеризуются низким водоцементным соотношением (0,20 – 0,28), быстрыми сроками схватывания: начало 7 мин. – 1 час 30 мин., конец 12 мин. – 1 час 45 мин., являются быстротвердеющими - предел прочности при сжатии после 3 суток твердения достигает 20 – 82 МПа, после 7 суток – 25 – 92 МПа, после 28 суток – 31 – 82 МПа.

С целью выявления пригодности использования синтезированных цементов в качестве защитных вяжущих от гамма-излучения была произведена оценка их защитных свойств по массовому коэффициенту поглощения гамма-излучения ( $\mu$ ). Результаты расчетов приведены в табл. 2.

**Табл. 2. Оценка защитных свойств специальных цементов**

№	Фазовый состав, мас. %					μ, см <sup>2</sup> /г
	BA	C <sub>4</sub> AF	C <sub>2</sub> F	B <sub>2</sub> F	CA	
1	75	25	–	–	–	190,2
2	50	50	–	–	–	173,7
3	25	75	–	–	–	157,3
4	50	–	50	–	–	197,1
5	75	–	25	–	–	201,8
6	70	–	15	15	–	193,7
7	50	–	25	25	–	185,4
8	70	15	15	–	–	216,4
9	50	–	25	25	–	222,9
10	25	–	50	25	–	218,3
11	40	20	40	–	–	185,9
12	40	20	–	–	40	136,97
13	70	15	–	–	15	175,58

Как свидетельствуют полученные результаты, наибольшими показателями массового коэффициента поглощения характеризуются составы BA – C<sub>2</sub>F – B<sub>2</sub>F (50 – 25 – 25) – 222,9 см<sup>2</sup>/г и BA – C<sub>2</sub>F – B<sub>2</sub>F (25 – 50 – 25) – 218,3 см<sup>2</sup>/г. Разработанные составы имеют массовый коэффициент поглощения гамма-излучения в пределах 190 – 223 см<sup>2</sup>/г. Таким образом, защитные свойства полученных цементов в 3 – 4 раза превышают соответствующий показатель для традиционного глиноземистого цемента, который составляет 50 – 60 см<sup>2</sup>/г.

Высокая вариантность требований к жертвенным материалам связана с их многофункциональностью, поэтому поиск одного жертвенного материала, который бы удовлетворял всем требованиям, является бесперспективным. В связи с этим нами были выбраны три базовых состава жертвенных вяжущих материалов на основе композиций системы CaO – BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые могут быть основой для создания трехслойного защитного покрытия плиты нижней УЛР (табл. 3).

**Табл. 3. Составы жертвенных вяжущих материалов**

Жертвенные материалы	Содержание оксидов, мас. %				Жертвенные вяжущие материалы на основе композиций системы CBAF	Содержание оксидов, мас. %			
	CaO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ОКА	10	-	не < 50	-	CA — BA 50 – 50	18	30	52	-
ОКА-М	7,2	-	не > 30	не < 25	BA – C <sub>2</sub> F 50 – 50	21	30	20	29
ЦКС-М	30,2	-	не > 15	не < 35	BA – C <sub>2</sub> F – B <sub>2</sub> F 25 – 50 – 25	21	31	10	38

**Выводы.** В результате проведенных исследований была доказана возможность получения жертвенных вяжущих материалов на основе композиций системы  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Наиболее перспективными для создания различных слоев защитного покрытия плиты нижней устройства локализации расплава, по нашему мнению, являются составы сечений  $\text{CA} - \text{BA}$ ,  $\text{BA} - \text{C}_2\text{F}$  и  $\text{BA} - \text{C}_2\text{F} - \text{B}_2\text{F}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Калванд Али. Проблема охлаждения расплава кориума в контейнменте в пассивных системах защиты от тяжелых аварий. Часть 1. / Али Калванд, И.В. Казачков // Ядерна та радіаційна безпека. – 2009. – № 1. – С. 34-41.
2. Жертвенные материалы системы безопасности атомных электростанций – новый класс функциональных материалов / В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, С.В. Бешта [и др.] // Теплоэнергетика. – 2001. – № 9. – С. 22-24.
3. Физико-химическое моделирование и анализ процессов взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с жертвенным материалом / В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, В.Б. Хабенский [и др.] // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31. – № 1. – С. 71-90.
4. Концепция локализации расплава кориума на внекорпусной стадии запроектной аварии АЭС с ВВЭР-1000 / И.В. Кухтевич, В.В. Безлепкин, В.Б. Хабенский [и др.] // Теплоэнергетика. – 2001. – № 9. – С. 2-7.
5. Устройство локализации расплава Тяньваньской АЭС с ВВЭР-1000 / А.С. Сидоров, М.Ф. Рогов, В.П. Новак [и др.] // Теплоэнергетика. – 2001. – № 9. – С. 8-13.
6. Функциональные материалы для пассивного управления запроектной аварией ядерного реактора на внекорпусной стадии локализации расплава активной зоны. Часть 1 / Ю.П. Удалов, Н.Ф. Федоров, Б.А. Лавров, А.С. Сидоров // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2010. – № 8 (34). – С. 17-24.
7. Цемент кладочный специальный модернизированный (ЦКС-М). Технические условия: ТУ 1569-415-02068474-2008.
8. Смесь сухая корундовая алюминатная модернизированная (ОКА-М). Технические условия: ТУ 1569-417-02068474-2008.
9. Смесь сухая огнеупорная корундовая алюминатная (ОКА). Технические условия: ТУ 1569-386-02068474-2008.
10. Коновал А.В. Моделирование охлаждения кориума и анализ факторов нагружения контейнмента во время тяжелых аварий / А.В. Коновал, Али Калванд, И.В. Казачков // Ядерна фізика та енергетика. – 2013. – Т. 14. – № 3. – С. 276-287.

*Получено редколлегией 14.02.2017*

В.В. Тараненкова, О.В. Миргород

**Жертовні в'язучі матеріали для пристроїв локалізації розплаву активної зони ядерного реактора**

Представлені результати дослідження перспективних жертовних в'язучих матеріалів на основі композицій чотирикомпонентної системи  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Ключові слова:** тяжка аварія, пристрій локалізації розплаву, жертовний в'язучий матеріал.

V.V. Taranenkova, O.V. Mirgorod

**Sacrificial binders for core catchers of active sections of nuclear reactors**

The results of investigations of prospective sacrificial binders on the base of compositions of the quaternary system  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  are presented.

**Keywords:** severe accident, core catcher, sacrificial binder.