
СТЕКЛОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

© 2022 г. А. К. Лесников^{1, 2}, П. А. Лесников^{1, 2}, З. Г. Тюрнина^{1, *}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²ООО “НПФ Кварцевое стекло”, улица Бабушкина, 36, корп. 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

*e-mail: turninazg@gmail.com

Поступила в редакцию 25.10.21 г.

После доработки 18.03.22 г.

Принята к публикации 05.04.22 г.

В работе рассмотрены варианты использования стеклокерамики на основе двуокиси кремния, как перспективный материал для атомной энергетики, в частности в качестве оболочек и емкостей при обращении с жидкими радиоактивными отходами и твердыми радиоактивными отходами; пеналов, ампул и прочих оболочек для герметической изоляции от окружающей среды отработанного ядерного топлива или облученных тепловыделяющих сборок; тиглей и сосудов для плавки твердых радиоактивных отходов, их компактирования и захоронения; герметичных оболочек или вкладышей с использованием композиционных сочетаний из стеклокерамик и традиционных материалов для создания специальных контейнеров, обеспечивающих длительное (более 1000 лет) хранение или захоронение отработанного ядерного топлива. Представлены способы получения крупногабаритных изделий из кремний-содержащих стеклокерамических материалов. Проведены теплофизические расчеты, которые показали, что наиболее благоприятные показатели по состоянию температурных полей могут быть достигнуты в пеналах из стеклокерамических материалов для облучения тепловыделяющих сборок шестигранной формы с минимально возможным объемом газовой полости.

Ключевые слова: кристобалит, кварцевая керамика, крупногабаритные трубы из кварцевого стекла, кварцевое волокно, стеклокерамический пенал, ОТВС (отработанная тепловыделяющая сборка), БВ (бассейн выдержки), ТВЭЛ (тепловыделяющий элемент)

DOI: 10.31857/S0132665122040096

ВВЕДЕНИЕ

Со второй половины XX века, в связи с развитием высокотемпературных технологий и появлением тугоплавких материалов, начались активные исследования диоксида кремния (SiO_2) и использование этого материала по новому назначению. Особенностью данного химического соединения является уникальное сочетание таких качеств, как высокая температурная стойкость, низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), оптическая прозрачность в диапазоне спектра от инфракрасного до ультрафиолетового излучения, высокие диэлектрические свойства, высокая химическая инертность, высокая стойкость в условиях радиационных воздействий и нейтронных потоков, высокие показатели по твердости, механической прочности, стойкости к циклическим силовым воздействиям и по другим исключи-

тельно ценным качествам [1]. Производства по обогащению природного сырья, по изготовлению полуфабрикатов или изделий на основе данного вещества отличаются энергоемкостью и потенциальной неограниченностью сырьевых ресурсов, а изделия из такого материала могут обладать долговечностью, измеряемой многими сотнями и тысячами лет. Своеобразным уникальным сочетанием качеств, но с несколько иными свойствами обладают технологии получения материалов и производства изделий на основе карбидов, в частности карбида кремния, а также технологии по производству и получению чистого и сверхчистого кремния.

В последние десятилетия прошлого века в развитие материалов и изделий на основе кремния, кремнийсодержащих и карбидных соединений Si, SiO₂, SiC, B₄C многие страны вкладывали значительные материальные и финансовые средства, проводили фундаментальные научные исследования, создавали технологии изготовления подобных материалов и запускали специальные производства. Технологии и производства на основе SiO₂ играют особую роль и используются в качестве базовой платформы, позволяющей наиболее эффективным образом развивать все остальные направления [2].

Для синтеза кварцевых стекол в качестве исходных сырьевых материалов используют природный и синтетический кварц [3], кристобалит, аморфный SiO₂, летучие соединения кремния: SiCl₄, Si(OC₂H₅)₄ и др. [4].

В связи с истощением запасов как жильного кварца, так и горного хрусталя, а также в условиях импортозамещения, возникает необходимость в поиске и исследовании перспективных типов высококачественного отечественного кварцевого сырья [5–8].

На территории РФ имеется несколько месторождений кварцевого сырья, находящихся в Уральском, Восточно-Сибирском и Карельском регионах [9–12]. Так, например, кварцевый песок Раменского месторождения по данным химического анализа на 99.2% состоит из SiO₂, в качестве примесей присутствуют оксиды железа, титана, кальция, алюминия и т.д. Кварцевый песок Неболчинского месторождения на 99.2% состоит из SiO₂; кварцевый песок Ташлинского месторождения¹ по своему химическому составу близок к кварцевому песку Раменского месторождения; кварциты горы Хрустальная по своему минералогическому составу состоят на 95–99.5% из SiO₂.

Для большинства указанных месторождений характерен жильный кварц. Разработка жильных месторождений осложняется проведением дополнительных работ, что значительно сказывается на стоимости конечного продукта и ставит под сомнение экономическую целесообразность производства высокочистого кварцевого сырья. Исходя из этого, огромный интерес представляют высокочистые кварциты, которые отличаются значительными природными запасами и характеризуются однородностью по своему химическому составу [13–24].

По данным экспертной оценки, в связи с развитием наукоемких отраслей, к 2026 г. потребность в высокочистых кварцевых концентратах увеличится до 16 тыс. т при стоимости 9.1 дол. за кг [25]. Мировым монополистом в области производства высокочистых кварцевых концентратов в настоящее время является компания Unimin (США). Единственным производителем кварцевых концентратов в РФ является ООО “Русский кварц”, основное исходное сырье – гранулированная кварцевая жила № 175 Уфалейского типа.

Работы, связанные с получением особо чистых кварцевых концентратов ведутся несколькими научными группами [26–33], но на данный момент пока не удается добиться высокой однородности материала, обладающего низкой концентрацией структурных примесей, ограничивающих степень чистоты получаемых концентратов.

Качество сырья во многом определяется месторождением, способом добычи и доставки. Кварцевое сырье перед использованием, в зависимости от его состояния, на-

¹ <http://ulquartz.ru/produkczia-i-uslugi.html>

личия примесей, подвергают обогащению. В результате обогащения содержание вредных примесей снижается в десятки и сотни раз. Существуют различные способы обогащения для получения исходного кварцевого сырья, используемого в производстве технического, светотехнического, оптического и электронного кварцевого стекла, что, в конечном счете, влияет на стоимость изделий.

Одним из уникальных и перспективных источников особоочистого кварцевого сырья в России являются кварциты Восточного Саяна, для которых характерны высокая химическая чистота, мономинеральный состав и однородность характеристик [13]. Это месторождение характеризуется в основном двумя типами кварцевого сырья: мелкозернистый кварцит и “суперкварцит”. “Суперкварциты” отличаются низким содержанием примесей и почти полным отсутствием углеродистого материала.

Исследованию свойств и процессов кристаллизации стекол из кварцитов месторождения Восточного Саяна Бурал-Сардык посвящены работы [34, 35]. Авторами работы [35] разработана схема глубокого обогащения кварцевых концентратов месторождения Бурал-Сардык – суперкварцита и мелкозернистого кварцита, в результате которой содержание примесей составляет 7 ppm.

Способы получения кварцевых стекол сильно отличаются от методов синтеза многокомпонентных оксидных стекол, прежде всего это обусловлено высокой тугоплавкостью кристаллических модификаций диоксида кремния и, соответственно, высокой вязкостью расплава кремнезема, порядка 10^4 – 10^7 Па·с. Существует несколько типов кварцеплавильных печей, а именно: электроплавка в печах сопротивления, индукционных и дуговых; газовая плавка; плазменная плавка. По характеру наплава они разделяются на печи непрерывного действия и периодического. Плавление кварцевого сырья происходит при температуре выше 2000°C . Высокая температура плавки и агрессивность расплава кремнезема к различным огнеупорным материалам сдерживали широкое использование кварцевого стекла. Сегодня основными материалами, используемыми для плавки кварцевого стекла, являются графит и молибден. При плавке в печах периодического действия получают полуфабрикат в виде блоков или дисков кварцевого стекла, которые в процессе механической обработки обретают форму того или иного изделия.

В печах непрерывного действия получают изделия в виде труб, стержней, профилей, пластин различного диаметра и размера. Для получения крупногабаритных изделий существует роторный способ плавки с использованием газового, дугового и плазменного источников нагрева.

Качество изделий и их назначение зависит, прежде всего, от чистоты исходного сырья и способов плавки. Наиболее чистым является кварцевое стекло, полученное методом синтеза кремнезема из парогазовой фазы. Различают три вида кварцевого стекла: непрозрачное кварцевое стекло, прозрачное кварцевое стекло светотехнического назначения, оптическое кварцевое стекло в широком диапазоне спектра.

Непрозрачное кварцевое стекло может быть получено как из кварцевых песков с содержанием примесей 1×10^{-1} вес. %, так и из особо чистых сырьевых материалов с содержанием примесей на уровне долей ppm. Объем производства непрозрачного кварцевого стекла составляет многие тысячи тонн в год, в основном это черная и цветная металлургия, стекольное производство, химическая технология и лакокрасочное производство.

Прозрачное кварцевое стекло используется в основном в светотехнике, электронике, производстве химически чистых веществ, электротехнике и т.д. Объем производства прозрачного кварцевого стекла составляет сотни тонн в год.

Оптическое кварцевое стекло используется в производстве специальной оптики, работающей в широком диапазоне спектра, в волоконно-оптических системах, силовой оптике и т.д. Объем производства составляет десятки тонн в год.

В настоящее время, в промышленных масштабах кварцевое стекло получают несколькими способами, каждый из которых имеет множество модификаций и ограничений: электротермический, газопламенный, плазменный, парофазный.

Электротермическим методом получают кварцевое стекло в вакуумных тигельных и стержневых электропечах в среде быстро диффундирующих газов – He, H₂. В процессе плавки стекла в тигельных вакуумных электропечах исходный кремнезем засыпают в графитовый тигель, который помещают внутри цилиндрического нагревателя печи сопротивления или индукционной печи. Плавка происходит в вакууме, величина остаточного давления в печи в начале плавки составляет 0,01–1 Па, на заключительном этапе плавки из-за химического взаимодействия кремнезема с графитом величина давления возрастает и достигает 10²–10³ Па, максимальная температура плавки обычно не превышает 1750°C. Для получения стекла оптического качества в конце плавки в печь подается газ (обычно азот) под давлением 10⁶–2,5 × 10⁶ Па [36].

В [37] приведен способ выплавки особо чистого кварцевого стекла марки КС-4В. Стекло выплавляли в электрической печи с резистивными нагревателями вакуумно-компрессионным методом. Нагреватели изготавливали из вольфрамовых прутьев и молибденовых деталей, а тепловые экраны из молибденовых листов. Технология выплавки слитка стекла предполагала предплавильное рафинирование крупки при температуре 1650°C в среде активных газов – водороде, хлоре, кислороде – в специальной колбе из кварцевого стекла, установленной в плавильной камере. Колбу снабжали отдельными коммуникациями для подачи в нее газов и их откачки в процессе обработки крупки. Помимо использования химически активных газов в процессе плавки применяли инертные газы – аргон и гелий. На этапе подготовки к плавке в колбу подавали гелий, имеющий высокую теплопроводность. Это обеспечивало быстрый прогрев крупки кристаллита с низкой теплопроводностью до 1650°C. На заключительном этапе плавки для компримирования расплава в плавильную камеру подавался аргон под давлением 2,5–3 МПа.

Сырьем для производства особо чистого кварцевого стекла марки КС-4В являлся кристаллит синтетического диоксида кремния (СДК), который создавался методом низкотемпературного осаждения SiO₂ из золя поликремниевой кислоты [38].

В [39] описан тигельный вакуумно-компрессионный способ выплавки особо чистого кварцевого стекла. Колба с крупкой заполняется особо чистым кислородом, нагревается до температуры 1400°C, вакуумируется до 10⁻⁴ Па, далее оборачивается углеграфитовой тканью в 1–2 слоя и помещается в графитовый тигель, установленный в индуктор высокочастотной вакуумно-компрессионной плавильной печи. Ампула с крупкой плавится при температуре 1800°C в течение определенного времени, на заключительном этапе расплав компримируется газовой смесью аргона и гелия при давлении (1,5–2) МПа, после чего температура печи снижается до 1650°C, газовая смесь удаляется, отключается нагреватель печи и слиток стекла с произвольной скоростью охлаждается ниже 50°C, из плавильной камеры откачивается остаточная газовая смесь, камера наполняется атмосферным воздухом, тигель со слитком кварцевого стекла вынимается из печи.

Существует способ получения изотропного оптически прозрачного безгидроксильного кварцевого стекла, включающий синтез и плавление высокочистого диоксида кремния, отличающийся тем, что высокочистый тетрафторид кремния подвергают пиролизу в низкотемпературной индукционной плазме, а полученный нанокристаллический порошок тридимита, содержащий фтор, плавят при 1200–1470°C. Безгидроксильное кварцевое стекло может быть использовано для изготовления волоконно-оптических световодов, твердотельных волновых и лазерных гироскопов, для упаковки на длительное хранение обработанного ядерного топлива [40].

В лабораторных условиях кварцевое стекло можно получить плавлением крупки кремнезема в печах с металлической оснасткой (молибден, вольфрам) типа СШВЛ. Чтобы избежать загрязнения крупки летучими оксидами молибдена и вольфрама (MoO_3 , WO_3), образующимися при взаимодействии молибдена и вольфрама с кремнеземом или со следами выделяющейся из кварца воды и натекающего в вакуумную систему кислорода, крупку засыпают в ампулу из кварцевого стекла, которую устанавливают в молибденовый тигель. Остаточное давление в процессе плавки в таких печах сравнительно мало и обычно не превышает 10^{-3} Па, повышение температуры во время плавки до 2000°C и выше не приводит к дополнительному образованию и росту пузырей в массе стекла.

В работе [41] в модифицированной ростовой установке РЕДМЕТ-8 из природного кварцевого концентрата было получено кварцевое стекло. Наплав кварцевого стекла проходил под давлением до 5 атм. в графитовом тигле, который устанавливался в ростовую установку на подставку внутри графитового нагревателя типа “ромашка”. После чего камера откачивалась до давления $P = 10^{-3}$ мм рт. ст. и включался нагреватель вплоть до температуры плавки 1750°C , при которой прекращалась откачка камеры и производилось медленное наполнение камеры инертным газом (Ar особой чистоты) с контролем температуры, чтобы она не снижалась ниже температуры плавления. Камера наполнялась до избытка в 5 атм., по достижении необходимого давления производилась выдержка стекла при температуре плавления в течение 1 ч.

Газопламенный метод наплавления кварцевого стекла основан на методе Вернейля, первоначально предназначенном для выращивания синтетического рубина. Порошок кремнезема с определенной скоростью подается на поверхность расплава кремнезема, разогретую факелом водородно-кислородного пламени. Температура в горячем пятне факела может достигать $2100\text{--}2200^\circ\text{C}$. Плавление частиц кварца в водородно-кислородном пламени протекает со значительно большей скоростью, чем в вакууме, и длится доли секунды. В таких условиях практически полностью исключаются процессы фазового перехода кварц–кristобалит и процессы вскрытия газожидких включений, которые могут содержаться в частицах кварца [42].

Для получения особо чистого кварцевого стекла используются летучие соединения кремния, и прежде всего SiCl_4 . Путем ректификации он легко подвергается очистке, в результате которой содержание примесей в нем может не превышать $10^{-6}\text{--}10^{-7}\%$. Высокотемпературный гидролиз или окисление SiCl_4 позволяет получать кварцевое стекло практически свободное от примесей металлов и твердых включений. В отличие от газопламенного способа, в данном случае наплавление стекла производится из аэрозольных частиц, размер которых намного меньше длины волны видимого света, что дает принципиальную возможность получать стекло, не содержащее мелкозернистой неоднородности и оптические однородное во всех направлениях [36].

В качестве природного сырья для производства изделий из кварцевого стекла ООО “НПФ Кварцевое стекло” [43–45] использует кварцевые пески с содержанием кремнезема не ниже 99,6 вес. %, жильный кварц с содержанием примесей 0,01 вес. %, горный хрусталь с содержанием примесей 1×10^{-5} вес. %.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Способы получения изделий из кварцевого стекла и керамики

Кварцевое стекло различной химической чистоты используется как исходное сырье для получения кварцевой керамики. При измельчении кварцевого стекла в воде образуется суспензия, отвечающая формуле $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обладающая хорошими литейными свойствами. Используя приемы керамической технологии, из этой суспензии изготавливают изделия самой разнообразной формы и размеров. Термообработка

таких изделий при температуре 1220–1250°C позволяет получать кварцевую керамику с весьма ценными эксплуатационными свойствами.

Изделия из кварцевой керамики, создаваемые таким образом, обладают чрезвычайно высокой термической и химической стойкостью, поэтому они находят основное применение в качестве теплозащитных и конструкционных материалов в производстве солнечного и электронного кремния, авиации, ракетной техники и космических аппаратов, т.е. там, где темп нагрева превышает 1000°C/сек [46–49].

В табл. 1 приведены наиболее характерные особенности и свойства кварцевого стекла и керамики.

На рис. 1 схематически представлены основные элементы технологий создания кремнийсодержащих материалов и изделий из природного сырья. Основные стадии – это обогащение исходного сырья, плавление, формование через золь-гель и центробежное литье с последующей сушкой и обжигом изделий, или через вытяжку, экструзию, литье из пластичной массы, или комбинированные и специальные способы создания изделий.

На рис. 2 представлен в качестве примера процесс изготовления крупногабаритных цилиндров в роторной печи с горизонтальной осью вращения.

Изготовление в роторных устройствах изделий в форме цилиндров большого размера из кремнийсодержащих стеклокерамических материалов. На рис. 3 представлен другой пример изготовления крупногабаритных емкостей в роторной печи с вертикальной осью вращения.

Изготовление в роторных устройствах изделий из кремнийсодержащих высокотемпературостойких материалов с заданными свойствами в форме емкостей большого размера. Размеры изделий, получаемых роторным способом в этих печах, могут быть в диаметре до трех метров и длиной более трех метров. Габариты определяются источниками нагрева (графитовые нагреватели сопротивления, высокотемпературные плазменные установки).

Изделия из кварцевого стекла в атомной энергетике

Возможность получения крупногабаритных изделий из кварцевого стекла и керамики, при резком увеличении прочности на изгиб, сжатие и ударные нагрузки, в принципе позволяет использовать этот материал по различным назначениям в различных отраслях, в частности в атомной энергетике. Основными направлениями использования изделий на основе стеклокерамических материалов в атомной энергетике могут быть: оболочки и емкости при обращении с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) и твердыми радиоактивными отходами (ТРО) [50]; пеналы, ампулы и прочие оболочки для герметической изоляции от окружающей среды отработанного ядерного топлива (ОЯТ) или облученных тепловыделяющих сборок (ОТВС) с как без повреждений, так и с любой степенью повреждения оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ); тигли и сосуды для плавки ТРО, их компактирования и захоронения; герметичные оболочки или вкладыши с использованием композиционных сочетаний из стеклокерамик и традиционных материалов для создания специальных контейнеров, обеспечивающих длительное (более 1000 лет) хранение или захоронение ОЯТ; “ловушки” для кориума при тяжелых авариях с разрушением корпуса и расплавлением активной зоны реактора.

В частности, использование герметичных стеклокерамических емкостей различного объема для хранения ЖРО в концентрированном состоянии способно радикальным образом изменить сложившиеся традиционные технологии обращения с подобными растворами; причем в емкостях большого объема может осуществляться длительное хранение высоко концентрированных жидких кубовых остатков, а в емкостях меньшего объема может осуществляться выпаривание воды из ЖРО, как традицион-

Таблица 1. Свойства кварцевого стекла и керамики

п./п.	Наименование свойств	Единицы измерения	Значение (диапазон величин)		Примечание
1	2	3	4		5
1.	ρ – плотность	г/см ³	1.9–2.13		Является одним из самых низких среди всех известных веществ и материалов
2.	α – коэффициент линейного температурного расширения (КЛТР)	К ⁻¹ (1/град)	3.5×10^{-7}		
3.	Твердость по Виккерсу	ГПа	6.7–12.6		Все прочностные и стойкостные характеристики в мономолекулярных структурах по сравнению с монокристаллическими структурами улучшаются в несколько раз в широком температурном диапазоне
4.	Прочность σ при – сжатии – растяжении – изгибе	МПа	Монокристаллическая структура 2000–5000 70–300 100–500	Мономолекулярная структура до 10000 до 3000 до 3000	
5.	Ударная вязкость	кДж/м ²	1.1		
6.	Модуль упругости при $T = 20–1000^\circ\text{C}$	ГПа	80–100		Проявление вязкости начинается при $T > 1200^\circ\text{C}$
7.	C – удельная теплоемкость кремниевой керамики	кДж/кг К	0.67–1.26		
8.	λ – удельная теплопроводность кремниевой керамики при $T = (50–1000)^\circ\text{C}$	Вт/м °С	0.5–1.6		
9.	λ – удельная теплопроводность кварцевого стекла – при 20 °С – при 600 °С	ЛТ/м °С	1.4 2.0		
10.	ζ – удельное электросопротивление – при 20 °С – при 1000 °С	Ом м	10^{14} 10^7		Является одним из самых высоких среди всех известных веществ и материалов
11.	Электропрочность: – при 20 °С – при 600 °С	Мвольт/м	44 6		
12.	E – диэлектрическая проницаемость при 10^{10} Гц, 20 °С при 10^{10} Гц, 1000 °С		1.0 10.0		
13.	E_g – диэлектрическая постоянная при 10^{10} Гц, 20 °С при 10^{10} Гц, 1000 °С		3.8 3.8		
14.	Химическая стойкость и основные термодинамические особенности материалов и изделий на основе кремния (Si, SiO ₂ , SiC)	Практически не растворяются в кислотах (кроме плавиковой кислоты) в широком температурном интервале. Растворимость в щелочах в сотни раз ниже, чем у обычного стекла. При нагреве и охлаждении ведут себя подобно аморфным веществам без выраженной температурной границы фазового перехода из одного агрегатного состояния в другое, что в значительной мере зависит от структуры кристаллической решетки материала, которая в свою очередь определяется химическими соединениями Si, количеством и химическим составом примесей, динамикой процессов плавления или охлаждения стекломассы с образованием центров кристаллизации			

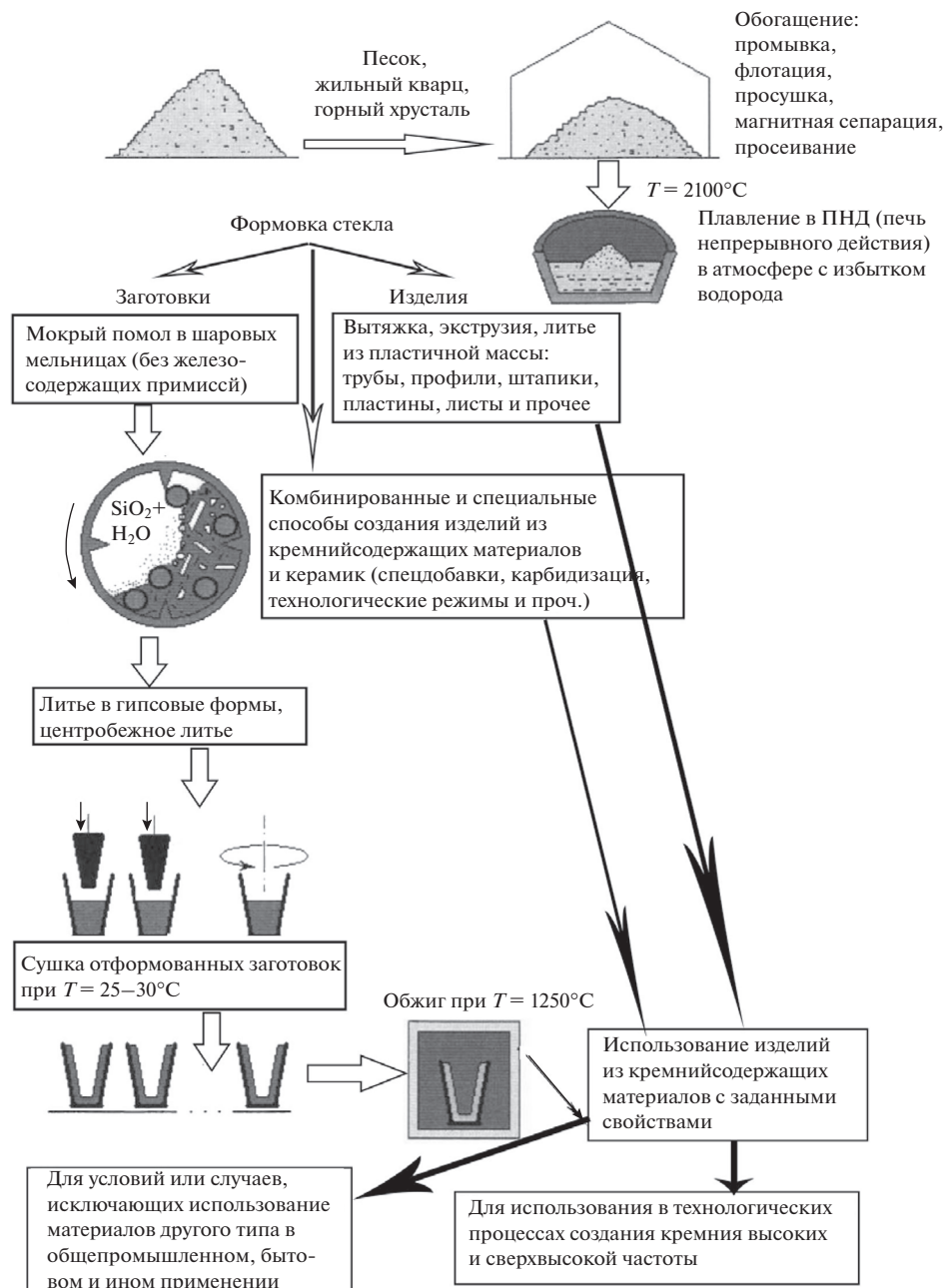


Рис. 1. Основные элементы технологий создания кремнийсодержащих материалов и изделий.

ными высокопроизводительными методами нагревания до температуры кипения, так и менее экономичными “холодными” методами вакуумирования.

При реализации подобных методов кондиционирования ЖРО стеклокерамическая емкость вместе с отвержденным сухим остатком от ЖРО после окончательного запол-

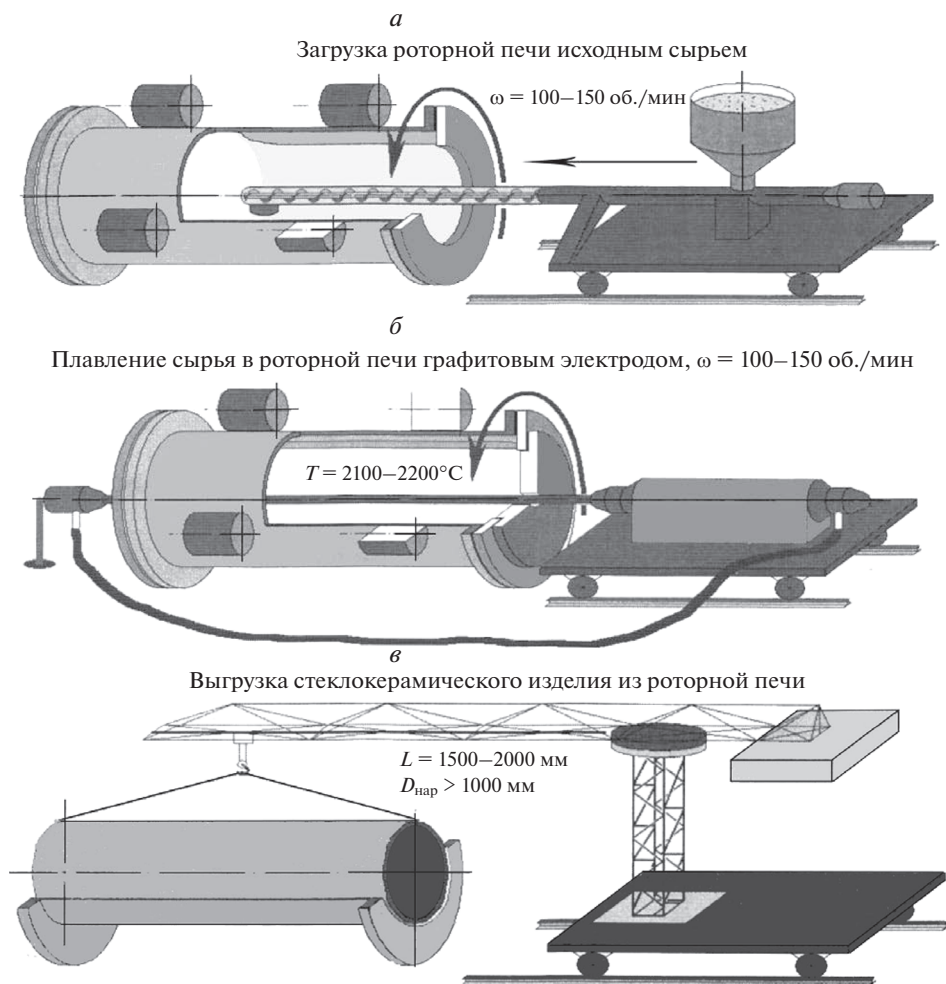


Рис. 2. Процесс изготовления крупногабаритных цилиндров в роторной печи с горизонтальной осью вращения: загрузка роторной печи исходным сырьем $\omega = 100-150$ об./мин (*a*), плавление сырья в роторной печи графитовым электродом, $\omega = 100-150$ об./мин (*б*), выгрузка стеклокерамического изделия из роторной печи (*в*).

нения всей полости может быть надежно изолирована от окружающей среды, загружена в специальный контейнер и отправлена далее по необходимому назначению на промежуточное хранение или окончательное захоронение в качестве герметичной упаковки.

В сочетании с методами ионоселективной очистки ЖРО от радионуклидов, возможна разработка способов доведения очищенных солевых растворов до состояния солевых пластов с использованием специальных кварцевых тиглей или формообразующих стаканов многократного использования, позволяющих получать отвержденные, предельно компактированные отходы промышленной категории в виде солевого плава во влагоизолированном исполнении.

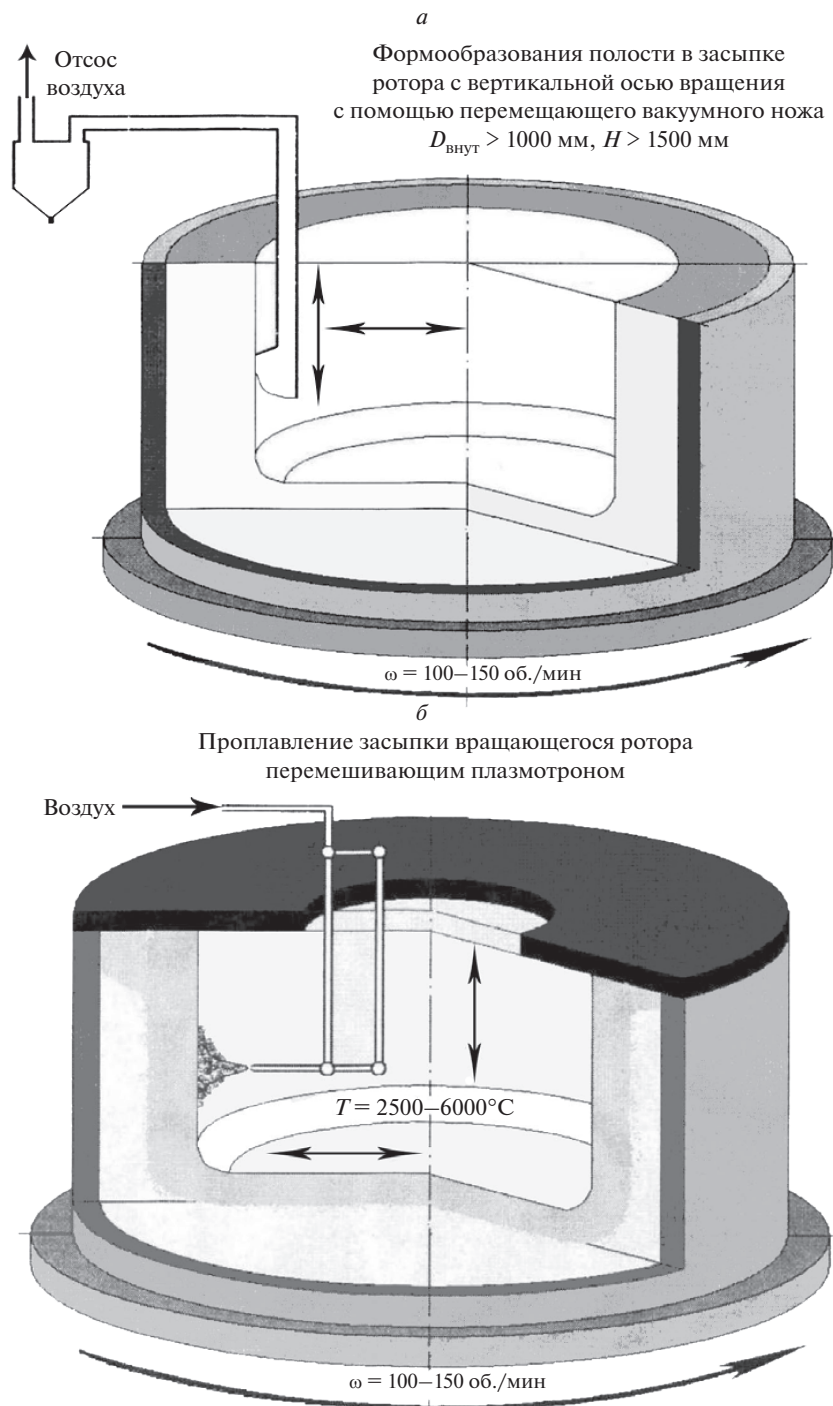


Рис. 3. Изготовления крупногабаритных емкостей в роторной печи с вертикальной осью вращения: формообразования полости в засыпке ротора с вертикальной осью вращения с помощью перемещающего вакуумного ножа $D_{\text{внут}} > 1000 \text{ мм}, H > 1500 \text{ мм}$ (а), проплавление засыпки вращающегося ротора перемешивающим плазмотроном (б).

Ни один другой доступный и недорогой материал не способен противостоять различным химическим природным воздействиям со стороны внешней среды, а также со стороны находящихся в полости осушенных гидратированных солей или солевых растворов, столь длительно, как это присуще стеклокерамике на основе SiO_2 .

В настоящее время для содержания ОТВС в БВ обычно используют пеналы из тонкостенной металлической трубы, снабженной днищем внизу и узлом крепления в верхней части; применяемые конструкции пеналов изолирует ОТВС от воды БВ, но они сами заполнены водой для обеспечения теплоотвода от ТВЭЛ за счет свободной конвекцией воды в пенале. Подобные пеналы служат преимущественно для предотвращения механических повреждений в случае соударения ОТВС друг с другом, особенно при уплотненном хранении, и препятствуют попаданию в БВ крупных фрагментов топливных матриц или иных фрагментов от разрушенных элементов конструкции ОТВС. Они не препятствуют коррозионным процессам и не препятствуют выходу ГПД в окружающую среду, но несколько предотвращают загрязнения воды в БВ. Используемые пеналы изготавливают из нержавеющей стали и, поэтому, являются достаточно дорогими изделиями. Используемые пеналы для содержания ОТВС несколько негативно влияют на приемную способность БВ, однако их использование существенно оправдывается при наличии ОТВС с поврежденными оболочками ТВЭЛ.

Пеналы из стеклокерамических материалов для ОТВС (в особенности для ОТВС, извлеченных из реакторов типа РБМК) могут быть дешевле и технологичнее пеналов из нержавеющей стали, кроме того, совокупность положительных свойств стеклокерамики, в принципе, позволяет наделять их более широким функциональным содержанием, позволяющим значительно более эффективно и комплексно использовать стеклокерамических пеналы не только в БВ, но и в других элементах технологического процесса по обращению с ОЯТ.

Конкретное конструктивное исполнение пенала из стеклокерамики для ОТВС реакторов типа РБМК может представлять собой корпус, в виде прозрачной профилированной трубы с герметичным дном и верхней крышкой, в которой имеется фиксатор для ОТВС и крепеж для присоединения к специальным устройствам при грузоподъемных операциях и при установках или перемещениях в БВ. Внутренняя поверхность пенала цилиндрическая и имеет размер на несколько миллиметров больше диаметра Свежей тепловыделяющей сборки (СТВС). Наружная поверхность пенала может иметь в сечении шестигранную форму; размер шестигранника выбирается таким, чтобы при плотной упаковке ОТВС в пеналах из стеклокерамики общий занимаемый объем не превышал показателей для пеналов из стандартной металлической тонкостенной нержавеющей трубы Ду-100. Вдоль каждой грани по всей длине предусмотрено несколько продольных желобков, которые способствуют интенсификации теплосъема при естественной конвекции, а также служат для повышения механической прочности изделия. В ребра под наружной поверхностью пенала могут быть вделаны по всей длине армирующие и демпфирующие элементы, которые повышают прочность на изгиб и кручение или обеспечивают демпфирование в случае возможных инерционных или ударных воздействий. Длина пенала позволяет разместить в его полости ОТВС из двух пакетов ТВЭЛ без штатной подвески. ОТВС фиксируется под крышкой пенала специальным приспособлением, и после установки крышки с ОТВС в пенал может производиться герметичное соединение корпуса с крышкой.

Из предварительных конструктивных оценок следует, что если в исходном состоянии при температуре порядка 300 К в полости пенала будет создано избыточное давление близкое к атмосферному, а под оболочками всех ТВЭЛ будут накоплены ГПД (газообразные продукты деления) с давлением до 50 кгс/см^2 , то в случае утраты по каким-то причинам герметичности всех оболочек ТВЭЛ с поступлением ГПД в полость пенала и с одновременным разогревом пенала до температуры порядка 600 К, давление в

полости герметичного пенала (даже при таком гипотетически крайнем сочетании неблагоприятных обстоятельств) может составить не более 5 кГс/см^2 , что в 2–4 раза меньше предельно допустимого значения давления для подобной стеклокерамической оболочки.

В процессе детальной разработки конструкции стеклокерамического пенала, возможно, потребуется применение отработанных кремниевых технологий, поэтому ряд конструктивных, технических или технологических деталей будет приведен в соответствии с имеющимся опытом в области стеклокерамических производств и технологий, а также действующими нормативными требованиями в области использования атомной энергии. Предполагается, что детальной разработке конструкции будет предшествовать общая постановка задачи и теплофизические расчеты по всем основным элементам технологического процесса обращения с ОТВС.

На рис. 4 представлены некоторые конструктивные характеристики размещения ОТВС в пенале. Стоит отметить, что соотношение объемов межТВЭльного пространства в полости пенала при внутреннем диаметре 82 мм (V_n) к полному объему газовых полостей всех ТВЭЛ (V_n) – V_n/V_m – более 25; и по конструктивным расчетам пенала из стеклокерамического материала максимально допустимое избыточное давление в полости в диапазоне $10\text{--}20 \text{ кГс/см}^2$.

Теплофизические расчеты

В табл. 2 представлены основные варианты теплофизических расчетов, которые позволят моделировать технологическую последовательность основных процессов обращения с ОТВС реакторов РБМК.

Теплофизические расчеты позволят оценить возможность одного из наиболее важных элементов технологического процесса обращения с ОТВС, а именно: с каким остаточным энерговыделением после извлечения из реактора допускается размещать ОТВС в пенале и что должно находиться в полости пенала, чтобы не произошло перегрева оболочек ТВЭЛ выше допустимых (эксплуатационных) значений.

В табл. 3, 4 и на рис. 5, 6 представлены результаты проведенных предварительных оценочных расчетов.

Расчет стационарного распределения температурных полей в стеклокерамическом пенале и в ампуле из нержавеющей стали.

Исходные данные: начальная температуры воздуха и оболочек принималась равной 25°C ; начальная температура топлива задавалась 27°C ; внутренний диаметр ампулы – 89 мм, внешний – 95 мм, толщина стенки – 3 мм; внутренний диаметр пенала – 84 мм, внешний максимальный размер шестигранника – 120 мм; геометрические размеры ОТВС и ТВЭЛов – по чертежной документации; коэффициенты теплоотдачи от поверхностей во внутреннем объеме задавались $1.2 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ }^\circ\text{C})$, к окружающей среде – $5.0 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ }^\circ\text{C})$.

В табл. 4 представлены результаты расчета температур ТВЭЛов, пеналов и ампулы с заполнением их полостей нейтральным газом N_2 для условий вертикального расположения длинномеров после установления стационарного температурного режима с охлаждением естественной конвекцией наружного воздуха.

$$\theta = \frac{T - T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}},$$

где T_{\max} – максимальная расчетная температура по всем вариантам; T_{\min} – температура окружающей среды; T – температура в заданной точке пространства, θ – относительная температура в заданной точке пространства.

По результатам приведенного расчета можно сделать некоторые заключения о том, что и материал, и форма пенала влияют на температурное состояние ТВЭЛ, причем

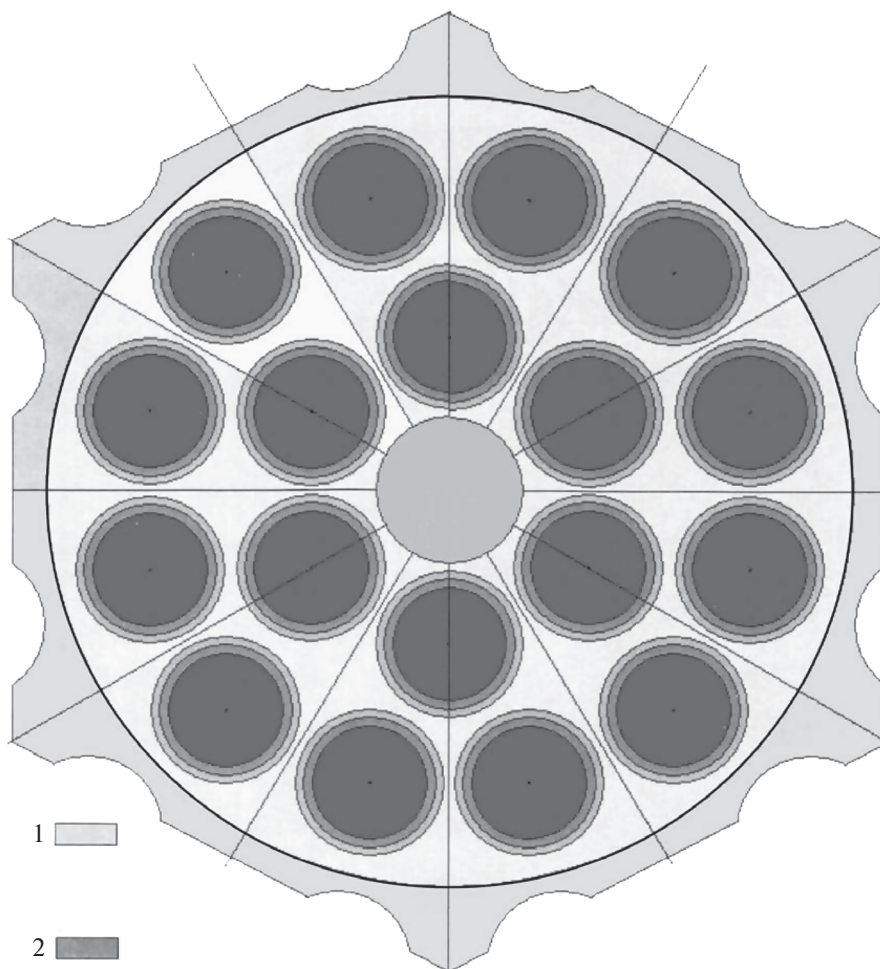


Рис. 4. Конструктивные характеристики размещения ОТВС в пене: 1 – объем межТВЭЛЬНОГО пространства в полости пене при внутреннем диаметре 82 мм – V_n не менее 17500 см³, 2 – полный объем газовых полостей всех ТВЭЛ – V_m не более 700 см³.

наиболее благоприятные показатели по состоянию температурных полей могут быть достигнуты в пенах шестигранной форме с минимально возможным объемом газовой полости.

Таким образом, на примере стеклокерамических пеналов продемонстрировано, что данное частное, целенаправленно организованное решение способно создать комплекс положительных эффектов технического, технологического, экологического и экономического характера. Пеналы способны стать неотъемлемой частью каждой обособленной единицы ОЯТ до конца их существования и должны обладать такими свойствами, чтобы не препятствовать их объединению в различные теплоотводящие конфигурации в БВ, ХОЯТ и ХОЯТ-2, а также способствовать реализации наиболее

Таблица 2. Основные варианты теплофизических расчетов, позволяющие моделировать технологическую последовательность основных процессов обращения с ОТВС реакторов РБМК

Начальная стадия НИР-ОКР	Пенал с ОТВС РБМК
<p>1. Теплофизические расчеты ОТВС в стеклокерамическом пенале:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Теплофизический 3-х мерный расчет с охлаждением естественной конвекцией воды пенала с ОТВС при максимальном остаточном энерговыделении ОТВС в момент извлечения из РЗМ (реактора); в полости пенала вода, пенал установлен в БВК вертикально. • Аналогичный 3-х мерный расчет при высоком остаточном энерговыделении ОТВС; в полости пенала нейтральный газ, пенал установлен в БВК вертикально. • Аналогичный 3-х мерный расчет при среднем и низком остаточном энерговыделении ОТВС; в полости пенала нейтральный газ, пенал в вертикальном и горизонтальном положении охлаждается естественной конвекцией воздуха. • 2-х или 3-х мерный расчет при низком остаточном энерговыделении ОТВС с различными конфигурациями из нескольких (многих) пеналов или ампул с горизонтальным и вертикальным расположением, охлаждаемых естественной конвекцией воздуха. • То же, что и предыдущие варианты, но для различных вариантов конструктивного исполнения пеналов и ампул из различных стеклокерамических материалов, а также для ОТВС с негерметичными оболочками ТВЭЛ. • Специальные расчеты для Стенда Интегральных Исследований Тяжелых Аварий (СИИТА). <p>2. Верификация расчетных моделей, их корректировка и проверка результатов расчета с использованием специальных стендовых сборок, в том числе в ЦЗ и ХОЯТ эксплуатируемых АЭС с РБМК.</p>	

Таблица 3. Физические свойства ОЯТ, стальных ампул и стеклокерамических пеналов

Параметр	Стеклокерамические пеналы	Ампулы Сталь 12X18N10T	Урановые таблетки	Циркониевая оболочка
Удельная теплоемкость (ср), Дж/(м ³ °С)	2 × 10 ⁶	3.64 × 10 ⁶	3.3 × 10 ⁶	6.4 × 10 ⁶
Коэффициент теплопроводности (λ), Вт/(м °С)	1.4	15	3.0	16.0
Степень черноты	0.9	0.4	—	0.7
Объемное тепловыделение, Вт/м ³	—	—	6.514 × 10 ⁴ (877 Вт/ОТВС).	—

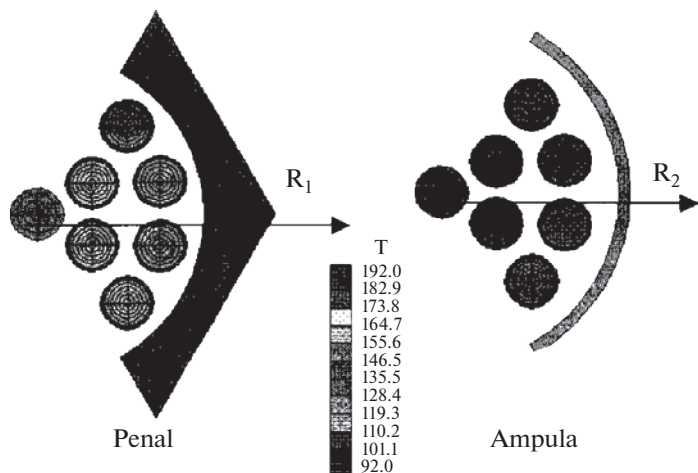
Таблица 4. Результаты расчета температур ТВЭЛов, пеналов и ампулы с заполнением их полостей нейтральным газом N_2

Объекты расчета	ТВЭЛ 1-го ряда	ТВЭЛ 2-го ряда	Корпус	
	$T_{max}, ^\circ C$	$T_{max}, ^\circ C$	$T_{max}, ^\circ C$	$T_{max}, ^\circ C$
Ампула, сталь 12X18H10T, внешний диаметр 95 мм, толщина стенки 3 мм	191.3	182.3	110.7	110.6
Стеклокерамический пенал в форме ампулы, внешний диаметр 95 мм, толщина стенки 3 мм	168.4	157.3	111.6	110.6
Шестигранный стеклокерамический пенал, внутренний/внешний диаметры 80/120 мм	160.6	149.0	99.8	95.9

Те же результаты, представленные в графическом виде.

оптимальных процессов по временному хранению, переработке, утилизации или захоронению.

Основным достоинством разрабатываемых вариантов стеклокерамических оболочек является их способность длительно противостоять широкому спектру радиационных, химических и механических воздействий без утраты первоначально заданных свойств материала и заданной формы изделий. Предварительные оценки долговечности подобных оболочек позволяют надеяться, что в сравнении с аналогичными изделиями из традиционных металлов, либо из металло-бетонных материалов, либо из материалов на основе любого другого доступного и относительно недорогого сырья (например, из отходов металло-рудной промышленности), функциональный ресурс при прочих равных условиях у изделий из стеклокерамики может превосходить на порядок—два и более, в конечном итоге, по всей видимости, полнофункциональный ресурс подобных изделий может измеряться многими тысячелетиями. Подобная долговечность достигается за счет совокупности уникальных свойств стеклокерамики, сочетающих, в первую очередь, высокоэнергичные потенциалы химических связей в молекулярных образованиях и микрокристаллических структурах, минимальный

**Рис. 5.** Результаты проведенных предварительных оценочных расчетов.

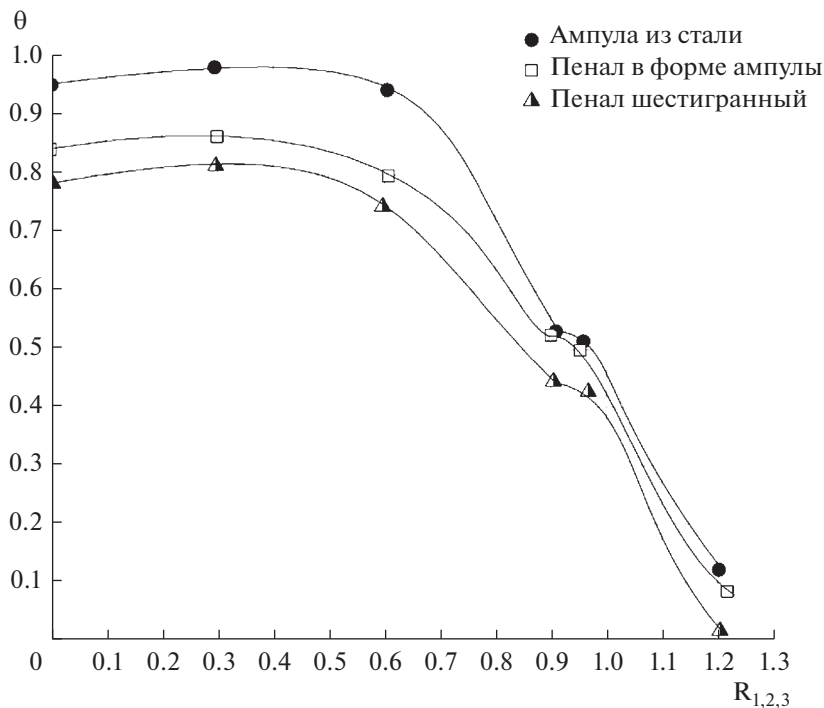


Рис. 6. Результаты проведенных предварительных оценочных расчетов.

КЛТР, теплофизические и оптические свойства, обеспечивающие достаточно хороший отвод тепла и излучений в окружающую среду и исключительно высокую химическую стойкость. Те же самые преимущества реализуются при плавке, компактировании и хранении ТРО в тиглях и сосудах из кварцевых материалов.

В табл. 5 представлены сложившиеся на мировом рынке ориентировочные ценовые параметры по сырью, материалам и изделиям на основе кремния.

На рис. 7 представлены некоторые наиболее перспективные возможности применения кремнийсодержащих материалов при обращении с радиоактивными отходами (РАО) и отработавшим ядерным топливом (ОЯТ).

Оболочки для комплексного решения по созданию ТУК для транспортировки и длительного хранения ОЯТ могут представлять собой герметичные емкости диаметром от одного до трех метров и длиной более трех метров.

Благодаря нулевой пористости, низкому коэффициенту линейного температурного расширения, высокой химической и радиационной стойкости оболочки из кварцевого стекла, упрочненные до величин σ – изгиба больше 300 кг/мм способны обеспечить надежную защиту от окружающей среды в течение тысяч лет.

Кварцевое стекло является материалом с высокими биозащитными свойствами от γ - или нейтронного излучения, поэтому контейнер с использованием стеклокерамики может представлять собой сложную, высоконадежную, долговечную, тепломеханическую конструкцию, где наряду с герметичной кварцевой оболочкой могут использоваться в различном композиционном сочетании многокомпонентные материалы (например, керамики или тонкомолотые порошки на основе системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CdO--Fe}_2\text{O}_3\text{--PbO--Al}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}$ с плотностью больше 5 г/см³, карбидные материалы и традиционные мате-

Таблица 5. Ценовые параметры по сырью, материалам и изделиям на основе кремния на мировом рынке

№ п./п.	Наименование позиции	Удельная стоимость \$US/кг	
1	2	3	
1.	Природное сырье из SiO ₂ среднего и высокого качества	от 1.0	до 3.0
2.	Обогащенное сырье из SiO ₂	от 3.0	до 9.0
3.	Изделия и полуфабрикаты из расплава SiO ₂ в ПНД	от 2.0	до 300
4.	Изделия из шликера	от 2.0	до 30
5.	Изделия из шликера с плазменным оплавлением поверхности	от 5.0	до 50
6.	Изделия из шликера с пиролитической обработкой углеродом	от 2.0	до 40
7.	Изделия крупногабаритные из обогащенного сырья SiO ₂ ротационным методом	от 20	до 150
8.	Вытяжка мономолекулярной нити из SiO ₂	от 30	до 500
9.	Изделия из карбида кремния SiC	от 2	до 100
11.	Изделия из композиционных материалов на основе SiO ₂ , SiC, B ₄ C	от 30	до 400

риалы, такие, как высокопрочный чугун, сталь, теплоотводящие газовые среды с естественной циркуляцией и прочие материалы или конструктивные решения, позволяющие обеспечить установленные критерии безопасности для подобного создаваемого контейнера с использованием стеклокерамики, в том числе с учетом успешного проведения бросковых и огневых испытаний.

В комплексном решении для подобных контейнеров чугунные или стальные материалы могут использоваться в качестве основных силовых элементов конструкции для обеспечения совокупности функциональных требований по транспортировке, хранению на период порядка ближайших 50–300 лет, по защите от γ -излучения, по отводу выделяющегося в ОТВС тепла в окружающую среду, и по защите контейнера от возможных разрушающих механических воздействий техногенного или природного происхождения. Оболочки из кварцевого стекла (пеналы, ампулы, вкладыши и прочие изделия) могут использоваться в подобных контейнерах в качестве дополнительных конструктивных элементов для практически неограниченной по продолжительности изоляции ОТВС от окружающей среды с одновременным обеспечением равноценных дублирующих и самостоятельных функций защиты от возможных разрушающих механических и радиационно-химических воздействий. Кроме того, подобные конструктивные устройства из кварцевого стекла способны самостоятельно обеспечивать ряд исключительно полезных функций в технологических процессах по обращению с ОЯТ, как для их размещения в полости контейнера (например, в период содержания ОЯТ в бассейнах выдержки, либо для организации сухого хранения в пределах территории АЭС), так и для случаев возможного принятия в неопределенном будущем решений по переработке содержимого контейнера.

Создаваемый контейнер может быть оснащен специальными средствами на основе материалов из B₄C или SiC, обеспечивающими противодействие разнообразным террористическим актам с такими механическими воздействиями, против которых не способны устоять традиционные металлические конструкции.

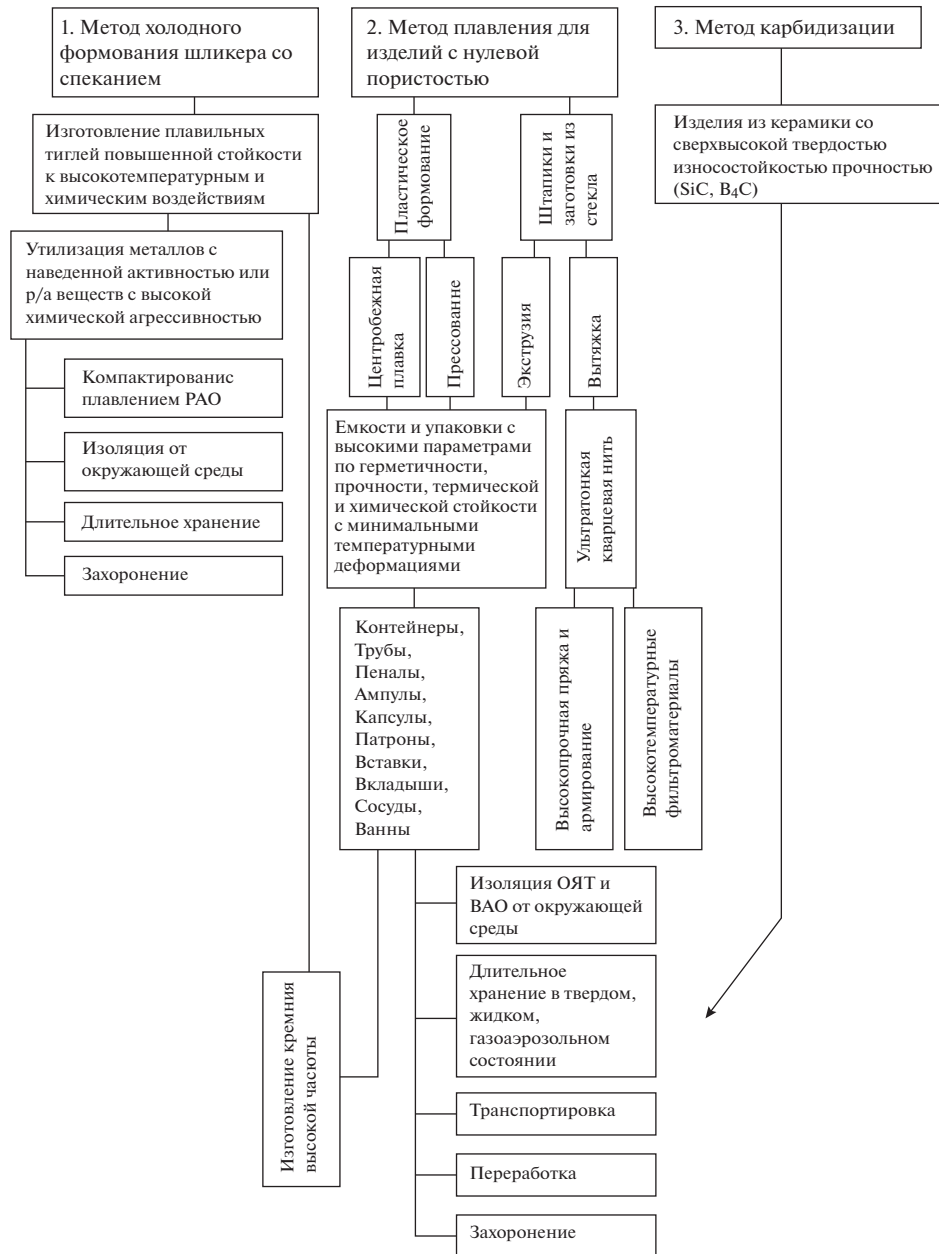


Рис. 7. Принципиальные конструктивно-технологические решения по применению кремнийсодержащих материалов при обращении с радиоактивными отходами (РАО) и оработавшим ядерным топливом (ОЯТ).

Использование температуростойких и высокопрочных изделий из кремнийсодержащих материалов при тяжелых авариях

В течение нескольких последних десятилетий предпринимаются попытки решения концептуальных, научных, опытно-конструкторских, проектных, эксплуатационных

и иных проблем, связанных с возможностью возникновения тяжелых аварий с плавлением активной зоны. Существующие концепции в области разработки энергоблоков для АЭС нового поколения априорно устанавливают возможность подобного события и требуют оснащения энергоблоков специальными системами безопасности, локализирующими и ограничивающими в подобных ситуациях выход в окружающую среду радиоактивных загрязнений, чтобы не превысить допустимые радиационные воздействия на население, находящееся за пределами Санитарно-Защитной Зоны (СЗЗ), а также на персонал в границах СЗЗ. Кроме того, предполагается разработка и проведение различных мероприятий, направленных на ослабление влияния неблагоприятных факторов при возникновении подобных событий, а также на полную ликвидацию последствий подобных аварий.

Учеными детально разработана идея Стенда Интегральных Исследований Тяжелых Аварий (СИИТА) применительно к энергоблокам с реакторами типа РБМК. СИИТА представляет собой достаточно сложное герметичное устройство типа “труба в трубе”, размещаемое в бассейне выдержки действующего энергоблока и имитирующее один Технологический Канал (ТК) в пределах активной зоны реактора. В процессе исследований предполагается осуществить имитацию мгновенного обезвоживания ТК при номинальных параметрах по мощности ТВС и в данной ситуации исследовать динамические процессы влияния остаточного энерговыделения на ТВЭЛы, на прочие конструктивные элементы ТВС, на ТК и другие конструктивные элементы активной зоны. Для улавливания и сбора расплавленных элементов, имитирующих активную зону, в СИИТА предусмотрено специальное устройство в виде ловушки из тугоплавкого материала, которое позволяет удалять из стенда отработанные элементы, вновь загружать стенд набором имитаторов, датчиков, нагревателей и конструкций и тем самым многократно использовать данный стенд.

В качестве ловушки из тугоплавкого материала может быть использована специальная емкость с крышкой из стеклокерамики длиной порядка 8 м и наружным диаметром порядка 150–200 мм, которая может герметично закрываться после завершения очередного эксперимента и разгерметизации СИИТА. Таким образом, все содержимое ловушки окажется надежно изолированным от окружающей среды, что может быть особенно важно в случае использования ОТВС, загружаемой в СИИТА с помощью РЗМ непосредственно из работающего реактора.

В настоящее время создаются разнообразныe стенды по исследованиям тяжелых аварий, в том числе с плавлением активной зоны и с работой защитной оболочки при разгерметизации корпуса реактора. В этой связи рассмотрен вопрос о возможностях использования стеклокерамических материалов и изделий для стендов тяжелых аварий с плавлением активной зоны, а также для локализации газо-аэрозольных радиоактивных загрязнений, выделяющихся в процессе подобных аварий.

В рассмотренном варианте, изображенном на рис. 8, “ловушка” для кориума расположена под дном шахты реактора, которая служит своеобразной крышкой для “ловушки” и одновременно является устройством, способным направлять кориум в полость “ловушки”.

Известные технологические способы изготовления крупногабаритных изделий из стеклокерамики и композиционных материалов в принципе позволяют создавать конструкции подобного предназначения, существующий практический опыт позволяет надеяться на успешное осуществление подобных планов, однако, требуется привлечение значительных финансовых средств для реализации в части необходимого технического оснащения, оборудования, материально-сырьевого обеспечения, технологической обработки и опытно-промышленного изготовления головных образцов [51].

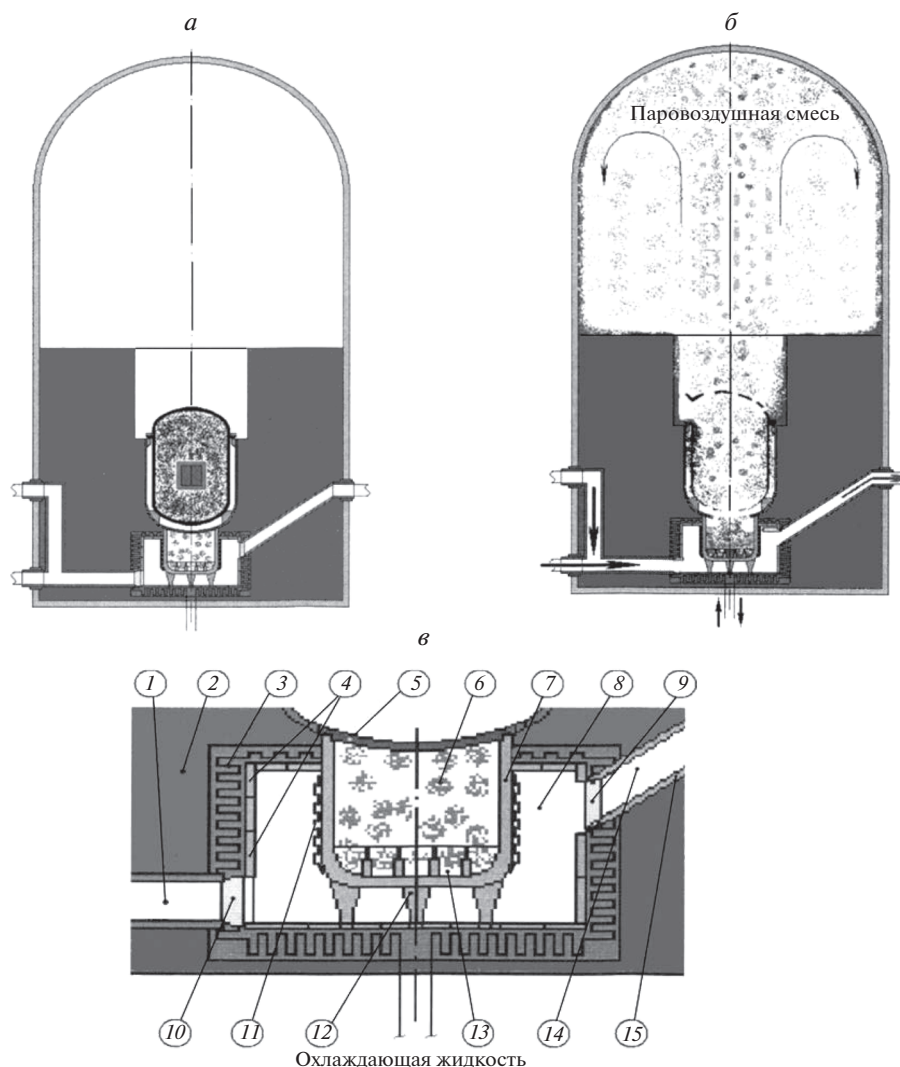


Рис. 8. Вариант компоновки и функционирования пассивной системы безопасности для ядерного реактора корпусного типа с использованием температуростойких и высокопрочных изделий из кремнийсодержащих материалов при тяжелых авариях с разрушением корпуса и расплавлением активной зоны: состояние нормальной эксплуатации реактора (*a*), состояние проектной тяжелой аварии с разрушением корпуса и расплавлением активной зоны (*б*), основные элементы устройства подреакторного пространства (*в*): 1 – воздухоподводящий канал ЕЦ со шлюзом для затопления и удаления продуктов аварии, 2 – железобетонные конструкции, 3 – вспомогательная система принудительного водяного охлаждения, 4 – экран теплоизлучения, 5 – герметичная крышка ловушки для кориума, 6 – откамуированная полость ловушки для кориума с жертвенными материалами, 7 – ловушка для кориума, 8 – подреакторное пространство, 9 – шибер воздухоотвода, 10 – шибер воздухоподвода, 11 – высокотемпературное армирование ловушки, 12 – опорное устройство ловушки, 13 – делитель критмассы расплава, 14 – воздухоотводящий канал ЕЦ, 15 – тепловая защита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходный технологический процесс переработки природного сырья в кремниевый полуфабрикат и стеклокерамические изделия обладает универсальностью и позволяет

создавать специализированные производства для конечной стадии изготовления материалов и изделий с заранее заданными свойствами в широком диапазоне изменений с возможностью глубокой адаптации к специфическим отраслевым требованиям и возможностью реализации в конкретных проектно-конструкторских решениях;

Кремниевые технологии и производства являются энергоемкими, однако могут быть реализованы как экологически чистые производства, они практически не ограничены в сырьевых ресурсах и потенциально обладают способностью к энергетическому само обеспечению из возобновляемых природных источников;

Использование герметичных долговечных радиационно-термо-химически стойких композитных стеклокерамических оболочек, контейнеров и ТУКов для ОЯТ и РАО способно оказать существенное воздействие на все технологические процессы обращения с ОТВС и сопутствующих им РАО. Подобные технологические процессы могут распространяться на СТВС, ОТВС (в том числе с негерметичными ТВЭЛами) и прочие ВАО для ядерных реакторов любого типа, в том числе для ОЯТ находящегося, либо входящего в обращение по международным договорам;

Совместные инициативные мероприятия Концерна РОСЭНЕРГОАТОМ, ЗАО «РАО-ТЕХ» и ООО «НПФ Кварцевое стекло» совместно с ИХС РАН по подготовке к проведению НИР и ОКР в направлении использования стеклокерамики для обращения с РАО представляют интерес для всех предприятий отрасли.

Представляется актуальным и обоснованным расширение до отраслевого уровня масштаба предлагаемых мероприятий по внедрению стеклокерамических технологий и материалов в атомную энергетику с привлечением головных и специализированных отраслевых организаций, с разработкой общей комплексной программы и ее соответствующих разделов для детальной всесторонней проверки декларированных преимуществ и основных технико-экономических параметров. Комплексная, всеобъемлющая, долгосрочная программа должна включать в себя разнообразные пены, ампулы, вкладыши, контейнеры, ТУКи, ловушки для кориума, высокотемпературные химически стойкие аэрозольные фильтры, сорбенты, оборудование и технологии для переработки ОЯТ и прочие элементы, основанные на использовании стеклокерамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по производству стекла: [В 2 т.] / Под ред. И.И. Китайгородского, С.И. Сильвестровича. М. Госстройиздат, 1963. Т. 1. С. 558–585.
2. 60 Jahre Quarzglas, 25 Jahre Hochvakuumtechnik / Ed. by W.C. Heraeus. GmbH., Hanau, 1961. 343 p.
3. *Леко В.К., Комарова Л.А.* Исследование индукционного периода кристаллизации кварцевых стекол // Изв. АН СССР, Неорг. Материалы. 1971. Т. 7. № 12. С. 2240–2244.
4. *Ulmann D.R.* Crystal growth in glass-forming systems – a review // Advances in nucleation and crystallization in glasses. Columbus. 1972. P. 91–115.
5. *Яговкин В.С.* Кварциты и кварцевые пески. Месторождения Урала // Горный журнал. 1995. № 8. С. 69–80.
6. Геологоразведка и горная промышленность Бурятии: прошлое, настоящее, будущее / Под ред. В.И. Бахтина. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2002. 272 с.
7. *Непомящих А.И., Красин Б.А., Васильева И.Е.* Кремний для солнечной энергетики // Известия Томского политехнического университета. 2000. Т. 303. Вып. 1. С. 176–190.
8. *Петров Г.Н., Качева Т.М.* Рынок полупроводникового кремния: от сырья до электронных систем // Материалы электронной техники. 1999. № 4. С. 11–15.
9. *Бурьянов Ю.И., Борисова Л.А., Красильников П.А.* Кварцевое сырье важнейший вид минеральных ресурсов для высоко технологичных отраслей промышленности // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 9–12.
10. *Ялович Л.И., Татаринев А.В.* Гранулированный кварц – новый прогнозируемый вид минерального сырья Читинской области // Известия вузов. Геология и разведка. 2005. № 2. С. 49–53.
11. *Ясаманов Н.А.* К проблеме минерально-сырьевой базы кремния солнечного и микроэлектронного качества // Разведка и охрана недр. 1999. № 3. С. 7–8.

12. Ясаманов Н.А. Сырьевая база кремния для новейших технологий // Отечественная геология. 1999. № 1. С. 19–24.
13. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // Докл. АН. 2003. Т. 390. № 2. С. 219–223.
14. Спиридонов А.М., Воробьев Е.И., Непомнящих А.И., Роцектаев П.А., Халматов К.Т., Цуцар С.Д., Табинаев В.П., Федоров А.М., Романов В.С. Кварциты месторождения Бурал-Сарьдаг как крупнейшая сырьевая база сверхчистых кварцевых материалов // Сборник тезисов докладов Совещания “Кремний – 2004”. Иркутск: Изд-во Инта географии СО РАН, 2004. с. 32.
15. Федоров А.М., Будяк А.Е. Нетрадиционные типы кварцевого сырья как источник расширения минерально-сырьевой базы особо чистого кварца России // Материалы научной конференции молодых ученых ИНЦ СО РАН “Современные проблемы геохимии”. Иркутск: Изд-во Инта географии СО РАН. 2004. С. 44–47.
16. Федоров А.М., Макрыгина В.А., Будяк А.Е., Непомнящих А.И. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // Докл. АН. 2012. Т. 442. № 2. С. 244–249.
17. Ананьева Л.Г. Минералого-геохимическое исследование кварцитов Антоновской группы месторождений как источника высокочистого кварцевого сырья // Дисс. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2007. 143 с.
18. Аюржанаева Д.Ц. Сравнительный анализ месторождения кремнеземного сырья Бурал-Сарьдаг и Черемшанское // Минерагения Северо-Восточной Азии. Улан-Удэ: ИД “Экос”. 2011. С. 14–16.
19. Быдтаева Н.Г., Киселева Р.А., Милеева И.М. Прогнозно-поисковые модели месторождений особо чистого кварца // Отечественная геология. 2006. № 4. С. 57–63.
20. Быдтаева Н.Г., Киселева Р.А., Яшин В.Н. Геологические особенности формирования нового типа гранулированного кварца Гарганского кварценосного района (Восточный Саян) // Кварц. Кремнезем: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт. 2004. С. 185–187.
21. Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С., Щипцов В.В. Кварцевое сырье Карелии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2004. 226 с.
22. Данилевская Л.А., Щипцов В.В. Состояние и ресурсы минерально-сырьевой базы Республики Карелия // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 29–33.
23. Турашева А.В., Шатнов Ю.А. Геолого-экономические аспекты освоения кварценосных районов России на особо чистое кварцевое сырье // Отечественная геология. 2006. № 4. С. 64–66.
24. Карев Д.И., Хрусталева В.К., Гальченко В.К., Аюржанаева Д.Ц. Геология и генезис Черемшанского месторождения кремнеземного сырья (Западное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 4. С. 334–345.
25. Murray Lines. High purity quartz supply & demand: презентация доклада на In-dian Minerals & Markets Forum 2019, 18–20 November 2019, Mumbai [Электронный ресурс] // URL: <http://imformed.com/wp-content/uploads/2019/11/LINES>.
26. Щипцов В.В., Бубнова Т.П., Светова Е.Н., Скамницкая Л.С. Кварцевое сырье Карело-Кольского региона: Основные итоги исследований. // Труды Карельского научного центра РАН. 2020. № 10. С. 5–25.
27. Светова Е.Н., Бубнова Т.П., Букчина О.В. Высококремнистые породы центральной Карелии – потенциальный источник кварцевого сырья // Труды Карельского научного центра РАН. 2020. № 6. С. 106–116.
28. Галиахметова Л.Х., Быдтаева Н.Г., Непряхин А.Е. Перспективы Мало-Чипикетской кварценосной зоны на кварцевое сырье высокого качества // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 3. С. 99–106.
29. Иеуменцева М.А. Кварцевые обособления в сланцах и амфиболитах Восточно-Уфалейской зоны как источник кварцевого сырья (Южный Урал) // Литосфера. 2019. Т. 19. № 4. С. 588–597.
30. Кабанова Л.Я., Анфилогов В.Н., Иеуменцева М.А. Результаты петрографического изучения кварцитов хребта Алабия как возможного источника кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. 2017. № 1. С. 19–25.
31. Волков П.С. Получение высокочистого кварцевого концентрата из кианитовых кварцитов // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2015. № 6. С. 66–72.
32. Раков Л.Т. Кварцевое сырье Карело-Кольского региона: о природе образования и генетическом значении субмикроскопических структурных неоднородностей в кварце // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2015. № 7. С. 164–168.
33. Быдтаева Н.Г. Метасоматические кварциты Восточно-Уфалейской высокобарической зоны новый геолого-технологический тип высокочистого кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. 2015. № 4. С. 34–41.

34. *Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю., Сапожников А.Н., Паклин А.С.* Исследование процессов кристаллизации стекла из кварцитов месторождения Бурал-Сардык // География и природные ресурсы. 2016. № 6. С. 60–64.
35. *Непомнящих А.И., Демина Т.В., Жабоедов А.П., Елисеев И.А., Лесников П.А., Лесников А.К., Паклин А.С., Романов В.С., Сапожников А.Н., Сокольников Ю.В., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю.* Оптическое кварцевое стекло на основе “суперкварцитов” Восточного Саяна // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 3. С. 288–295.
36. *Зверев В.А., Кривоустова Е.В., Точилина Т.В.* Оптические материалы. Часть 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. СПб: СПб НИУИТМО, 2013. 248 с.
37. *Боганов А.Г., Попов С.А., Руденко В.С., Черемисин И.И., Карасик А.А., Елисеев Н.П., Вальцен Е.Г.* Установка для наплава и компрессии блоков особо чистого кварцевого стекла. Описание к авторскому свидетельству SU 1655917 A1, опубликовано 15.06.91.
38. *Боганов А.Г., Вальцен Е.Г., Черемисин И.И., Руденко В.С., Елисеев Н.П.* Способ получения порошкообразного синтетического диоксида кремния. Описание к авторскому свидетельству SU 1 376 488 A1. Опубликовано 30. 11. 1994.
39. *Насыров Р.Ш., Бодунов Б.П., Кузьмин В.Г., Сагдеев К.Б., Тюхова Г.Н.* Способ выплавки кварцевого стекла. Патент RU 2731764 C1, опубликовано 08.09. 2020.
40. *Карелин А.И., Карелин В.А., Шпунт Л.Б., Черемисин И.И., Попов С.А.* Способ получения изотропного оптически прозрачного безгидроксильного кварцевого стекла. Патент RU 2080308 C1, опубликовано 27.05.1997.
41. *Жабоедов А.П.* Научное обоснование и разработка технологии переработки природных кварцитов Восточного Саяна на основе химического обогащения. Дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 2021 г.
42. *Прянишников В.П.* Кварцевое стекло. Москва: Промстройиздат, 1956. 80 с.
43. *Лесников П.А., Лесников А.К.* Устройство для получения крупногабаритных труб непрерывным способом из минерального или синтетического кварцевого сырья. Патент РФ на полезную модель №167487 Приоритет от 04.07.2016 г.
44. *Лесников А.К., Мэнцюань Цзян.* Установка для непрерывного получения кристобалита. Патент РФ №2308416 Приоритет от 25.01.2006 г.
45. *Лесников А.К., Андрианов В.И., Громков Б.К., Лесников П.А.* Плавно-формирующее устройство для получения непрерывных волокон из стеклообразных материалов. Патент РФ на полезную модель №74383 Приоритет от 07.02.2008 г.
46. *Пивинский Ю.Е., Ромашин А.К.* Кварцевая керамика. М. “Металлургия”, 1974. 264 с.
47. *Пивинский Ю.Е.* Кварцевая керамика, ВКВС и керамбетоны. История создания и развития технологий. СПб.: Политехника-принт, 2018. 360 с.
48. *Русин М.Ю.* Проектирование головных обтекателей ракет из керамических и композиционных материалов. Учебное пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 64 с.
49. *Суздальцев Е.И.* Свойства кварцевой керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 7–8. С. 21–34.
50. *Карелин А.И., Шпунт Л.Б.* Упаковка высокоактивных отходов (ВАО) с использованием кварцевого стекла для длительного хранения с последующим захоронением. Радиовый институт им. В.Г. Хлопина: К 75-летию со дня основания. 1997 г.
51. Протокол № 24/2 от 18 мая 2002г. Совместного заседания химико-технологической секции НТС НИТИ им. А.П. Александрова и секции радиационной химии НТС ЛСК “Родон” тема “Разработка перспективных возможностей применения кремнийсодержащих материалов и стеклокерамических изделий для атомной энергетики и охраны окружающей среды”.