

ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ

Спецкурс.

Лекция 23. КОНЕЧНАЯ СТАДИЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

Содержание

1. ОТХОДЫ ЯТЦ	2
1.1 АЭС	2
1.2 Предприятия ЯТЦ	2
1.3 Медицинские, сельскохозяйственные, промышленные и исследовательские работы	2
1.4 Добыча полезных ископаемых	3
2. ОБРАЩЕНИЕ С РАО	3
2.1 Обработка и кондиционирование перед захоронением	4
2.2 Перевозка	4
2.3 Промежуточное хранение	5
2.4 Захоронение	5
3. ОТВЕРЖДЕНИЕ РАО	5
3.1 Остекловывание отходов.	5
3.2 Ядерная керамика.	8
3.3 Битумирование отходов.	9
3.4 Цементирование отходов.	10
3.5 Критерии выбора стекла и керамики для иммобилизации радиоактивных отходов.	11
4. ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ	12
4.1 Захоронение отходов низкого уровня активности	14
4.2 Подземное захоронение жидких РАО	15
4.3 Захоронение отходов высокого уровня активности и отработавшего топлива	17
4.4 Природные аналоги хранилищ радиоактивных отходов	21
4.5 Коррозионная стойкость отвержденной формы отходов	21
5. УНИЧТОЖЕНИЕ РАО ЯДЕРНЫМ ВЗРЫВОМ	25
6. ВЫВОД ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЯДЕРНЫХ УСТАНОВОК	25

Надежное, безопасное и эффективное обращение с радиоактивными отходами на конечной стадии топливного цикла - необходимый компонент ядерной индустрии. С проблемой радиоактивных отходов также приходится сталкиваться в различных областях науки, промышленности, медицины, сельского хозяйства, где используются радионуклиды. Сейчас правительства некоторых стран выступают за расширение использования ядерной энергии, ссылаясь на ее относительные преимущества для окружающей среды по сравнению с традиционными способами производства энергии. Другие предпочитают подождать с ее распространением в надежде на широкое развитие альтернативных способов. Тем не менее, радиоактивные отходы образовывались и образуются в настоящее время во всех промышленных странах.

Сегодня, после десятилетий исследований, разработок и промышленных применений можно с уверенностью заявить, что безопасные технологические решения проблемы обращения с радиоотходами существуют. Однако захоронение отходов более не является вопросом, касающимся только ученых и технологов, но требует их сотрудничества с политиками, контролирующими органами, широким населением. Цель единственная: охрана здоровья человека и окружающей среды в мировых масштабах от возможных краткосрочных и долгосрочных

воздействий радиоактивных веществ на природные объекты. Диалог и сотрудничество между различными группами общества могут привести и выработке приемлемых решений.

При обращении с РАО учитывают два критерия:

- РАО не должно оказывать вредного воздействия на человека и окружающую среду
- ответственность за обеспечение безопасности РАО лежит на современных получателях выгод от использования ядерной энергии и не должна перекладываться на следующие поколения.

Строго говоря, радиоактивными считаются любые отходы, содержащие радионуклиды, хотя повсюду содержатся радиоактивные вещества. На практике радиоактивными отходами считаются только те отходы, в которых содержатся радионуклиды или которые загрязнены радионуклидами при концентрациях (или уровне радиоактивности), превышающих определенную величину, заданную Санитарными правилами страны.

Из-за распада радионуклидов активность ядерных отходов постоянно снижается. Этим РАО принципиально отличается от других промышленных отходов (например, тяжелых металлов), которые существуют вечно.

1. ОТХОДЫ ЯТЦ

1.1 АЭС

Отходы среднего и низкого уровня активности нарабатываются в процессе эксплуатации АЭС. Радиоактивные продукты ядерного деления могут загрязнять воду, использующуюся как теплоноситель, или оборудование электростанции. Жидкие отходы возникают в результате дезактивации оборудования и зданий, а также из потоков прачечных и душевых. Отходящие газы, например, ксенон и криптон, в также различные газообразные продукты собираются на фильтрующих элементах, которые затем обрабатываются как твердые отходы.

Для сокращения объема жидкие отходы подвергают выпариванию, после чего концентрат собирается на дне испарителя. Для снижения содержания радиоактивных элементов в жидких отходах применяют ионнообменные смолы. Ионнообменные смолы с накопившимися радиоактивными элементами затем обрабатываются как твердые отходы. В твердые РАО АЭС также входят ткани, бумага, стекло и металл, используемые в процессе обслуживания электростанции. На типовой крупной АЭС мощностью 1000 МВт образуется различное количество отходов в зависимости от местных условий при средней величине 100 - 600 м³.

На одном блоке реактора ВВЭР-440 образуются следующие количества радиоактивных эксплуатационных отходов:

-отработавшие ионнообменные смолы	22,5 м ³
-концентраты на дне выпаривателя	300 м ³
-среднеактивные твердые отходы	30 м ³
-низкоактивные твердые отходы	100 м ³

1.2 Предприятия ЯТЦ

Химический процесс, посредством которого уран и плутоний извлекаются из отработанного ядерного топлива, называется «переработка». Высокорадиоактивные материалы, которые извлекаются из использованного топлива на заводах по переработке, представляют более 95% отходов (с точки зрения радиоактивности), возникающих в результате ядерного способа производства электроэнергии. Типовая крупная атомная электростанция производит около 30 тонн отработавшего топлива в год, которое, если его подвергнуть переработке, даст около трех кубических метров отходов высокого уровня радиоактивности в остеклованной форме.

На объектах ЯТЦ России расположено 416 объектовых пунктов хранения РАО, из них: 96 — пунктов хранения жидких РАО; 320 — пунктов хранения твердых РАО.

1.3 Медицинские, сельскохозяйственные, промышленные и исследовательские работы

Радионуклиды широко используются в медицине для клинических диагностики и терапии, а также в биологии. Они применяются в промышленности для контроля качества материалов и изделий, при проведении геологической разведки, в сельском хозяйстве и в домашних устройствах

(пожарные детекторы дыма). Использование небольших количеств радионуклидов в качестве изотопных индикаторов приводит к образованию радиоактивных отходов низкого уровня. Закрытые источники для облучения материалов в целях изменения их свойств, источники рентгеновского излучения для медицинских целей, радиоизотопные источники света или тепла могут давать высокоактивные отходы.

1.4 Добыча полезных ископаемых

Многие сырьевые материалы, добываемые в больших масштабах, содержат природные радионуклиды. Переработка полезных ископаемых приводит к накоплению радиоактивности или в продуктах или отходах. Примерами являются производство искусственных фосфатных удобрений и добыча нефти и газа. Производство фосфатных удобрений приводит к годовой коллективной дозе облучения населения Земли, которая более, чем в 12 раз превышает дозу от обычных операций мировой ядерной энергетической промышленности. Однако это не представляет реальной опасности, поскольку фосфаты и операции в ядерной энергетике взятые вместе дают годовую коллективную дозу, составляющую менее одной тысячной от общей годовой коллективной дозы для населения мира от естественных источников радиации.

2. ОБРАЩЕНИЕ с РАО

Радиоактивные отходы обладают принципиальным преимуществом по сравнению с традиционными промышленными отходами: радиоактивные элементы распадаются и самоуничтожаются, тогда как стабильные токсичные элементы существуют вечно. В качестве примера на **Рис.1** представлена динамика изменения во времени радиоактивности отработанного ядерного топлива, подвергнутого радиохимической переработки. Видно, что активность как продуктов деления, так и оставшихся в топливе актинидов падает во времени, но отнюдь не по простой экспоненциальной зависимости (накопление дочерних радиоактивных элементов). Через 10 тыс лет активность упадет до радиоактивности обычных урановых руд, т.е. будет соблюден принцип эквивалентности: в земную кору будет возвращена так же активность, что была извлечена из нее при добыче урановой руды.

Динамика изменения активности переработанного ОЯТ

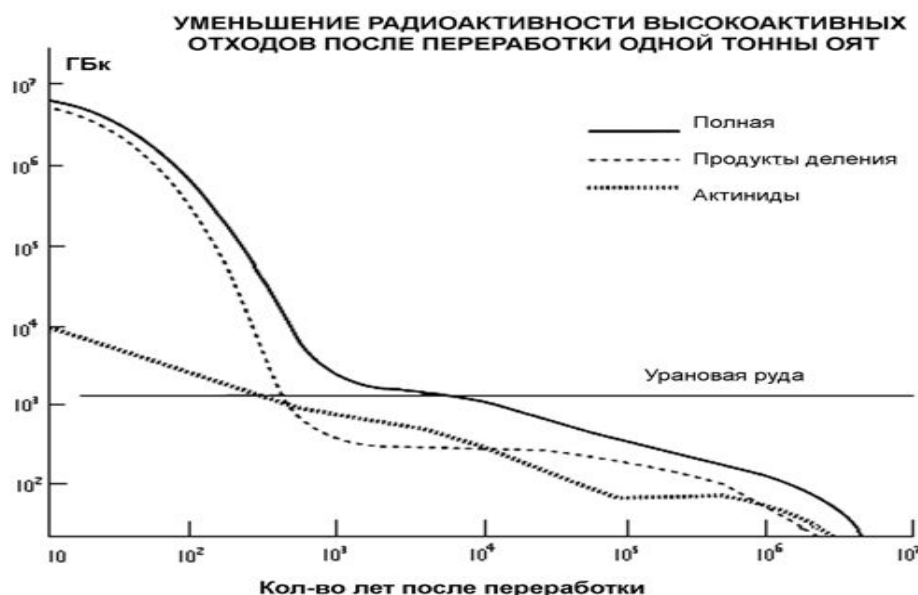
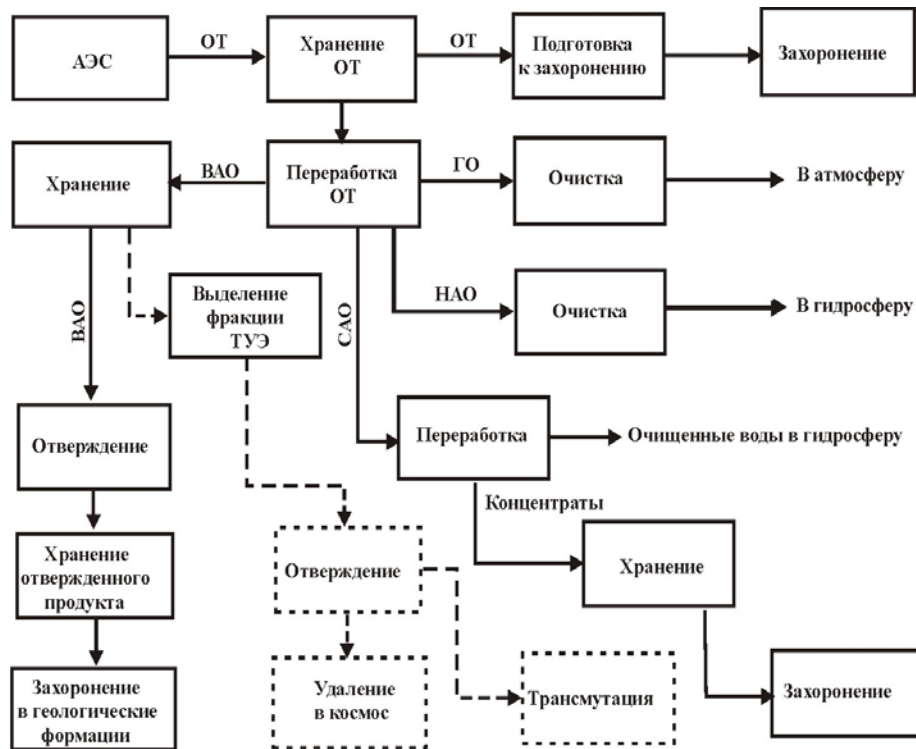


Рис.1. Динамика изменения активности переработанного ОЯТ.

Типовой последовательностью операций по обращению с отходами является сбор, разделение, определение характеристик, обработка, кондиционирование, перевозка, хранение и захоронение (**Рис.2**).



Обращение с радиоактивными отходами: ОТ отработавшее топливо; ГО газообразные отходы; ТУЭ трансурановые элементы; Пунктир теоретически рассматриваемые варианты

Рис.2. Основные этапы обращения с РАО, возникшими при переработке ОЯТ.



2.1 Обработка и кондиционирование перед захоронением

Обычно радиоактивные отходы должны обрабатываться и кондиционироваться, чтобы придать им форму, приемлемую для безопасной погрузки, хранения и захоронения. Методы обработки включают в себя уплотнение и сжигание твердых отходов, выпаривание и химическое осаждение жидких отходов.

Кондиционирование обычно состоит из включения обработанных отходов в матрицы, которые отверждаются в блоки, обычно в пределах внешних контейнеров, обеспечивающих хорошую механическую прочность, стойкость к огню, низкую растворимость и хорошее коррозионную стойкость. Матрицами являются бетон, битумы, полимеры и стекло. Должна быть проведена оценка долговечности содержащих отходы матриц и их долгосрочного поведения в условиях захоронения.

2.2 Перевозка

Перевозка радиоактивных веществ регулируется Санитарными правилами, обеспечивающими надежное

удержание и экранирование излучения.

2.3 Промежуточное хранение

Заключительным этапом обращения с РАО является захоронение. Однако во многих случаях может потребоваться промежуточное хранение; например, чтобы дождаться прекращения выработки тепла, обеспечить время для разработки оптимальных стратегий обращения, поиска площадки захоронения, проектирования и сооружения установки для захоронения.

Часть высокоактивных жидких РАО хранится в спецхранилищах - закрытых бетонных емкостях, углубленных в землю и облицованных нержавеющей сталью. Другую часть высокоактивных жидких РАО сначала упаривают, а затем подвергают остеклованию, т. е. переводят в твердое состояние. Емкости с остеклованными отходами после остывания помещают в стальные пеналы, которые герметично заваривают и устанавливают во временное хранилище с регулируемым теплоотводом. Контролируемый теплоотвод необходим не менее 20 лет перед окончательным захоронением РАО.

2.4 Захоронение

Условием для захоронения РАО является исключение чрезмерного бремени для будущих поколений. Это может быть достигнуто посредством использования сочетания искусственных и естественных барьеров.

3. ОТВЕРЖДЕНИЕ РАО

Только включение радиоактивных отходов в твердые матрицы при условии получения монолитной структуры обеспечивает надежную защиту окружающей среды. Наиболее распространенными методами отверждения жидких радиоактивных отходов низкой и средней активности являются цементирование и битумирование, высокой активности – остекловывание и включение в керамические формы. Кроме того, в качестве матриц могут использоваться стеклокерамика, стеклоцемент, металл, бетон, асфальт, полимеры.

В России в последние годы отверждают и компактируют жидкие высокоактивные РАО на трех АЭС (Ленинградской, Калининской и Балаковской) и на специальной установке ПО "Маяк" в Челябинской области. В компактной остеклованной (битумированной, цементированной) форме такие отходы легче хранить, надежнее можно обеспечить их изоляцию на длительное время.

3.1 Остекловывание отходов.

В 1951 году было впервые предложено включать окислы продуктов деления в стекловидную матрицу, так как стекло, будучи нестехиометрическим соединением, при нагревании способно растворять, а при последующем охлаждении прочно удерживать сложную смесь продуктов деления. Получаемый продукт обладает высокой химической и радиационной стойкостью, является изотропным, непористым. Главный недостаток стекла - его термодинамическая нестойкость, которая проявляется в кристаллизации стекла («расстекловывание») под действием высокой температуры, обусловленной радиоактивным распадом. Явления расстекловывания ухудшают первоначальные свойства продукта, в частности, возрастает скорость его выщелачивания. Тем не менее остеклование считают наиболее подходящим методом отверждения жидких радиоактивных отходов.

Перспективность использования стекла в качестве иммобилизирующей матрицы обусловлена:

- высокой способностью включать в свой состав элементы независимо от заряда и размера их атомов;
- стойкостью к радиационному повреждению благодаря тому, что их собственный беспорядок допускает большое число атомных перемещений;
- относительной легкостью и дешевизной изготовления, поскольку не требует сложного оборудования;
- отработанностью технологии производства, литья, формовки и отжига.

Стеклообразное состояние вещества – основная разновидность аморфного состояния, формирующегося при затвердевании переохлажденного расплава. Застывание переохлажденной

жидкости в виде стекла происходит благодаря быстрому и непрерывному увеличению вязкости расплава при понижении температуры, что затрудняет структурные перестройки в нем, необходимые для энергетически более выгодной кристаллизации. Вязкость расплава, обусловленная межмолекулярными силами, определяет степень склонности конкретной жидкости к стеклообразованию: чем сильнее связанность структуры жидкости, тем легче из расплава образуется стекло. Условия охлаждения оказывают большое влияние на процессы стеклообразования и кристаллизации. Критическая скорость охлаждения данного расплава (минимальная скорость, при которой образуется стекло) зависит от вязкости жидкости, температуры и теплоты кристаллизации.

Силикатные стекла представляют собой наиболее изученный и распространенный класс оксидных стекол, применяемых для иммобилизации радиоактивных отходов. Основой силикатных стекол служит оксид – стеклообразователь – диоксид кремния SiO_2 . Оксиды, способные находиться в стеклообразном состоянии, например, B_2O_3 , P_2O_5 , составляют вместе с кремнеземом основу сложных по составу стекол. Трехмерный каркас, хаотически составленный из тетраэдров SiO_4^{4-} , структурного элемента кремнезема легко включает в свои пустоты оксиды, называемые модификаторами.

На **Рис.3** схематически представлена решетка щелочно-боросиликатного стекла, содержащего радионуклиды. При включении в стекло 10 - 35% отходов по массе большинство радионуклидов растворяется в его структуре, участвуя в образовании решетки или перемещаясь внутри нее. При превышении пределов растворимости определенные элементы будут образовывать вторичную фазу (дисперсные частицы). Соседние тетраэдры связываются один с другим ионно-ковалентными связями мостикового кислорода, другие атомы обычно связаны в решетке связями немостикового кислорода.

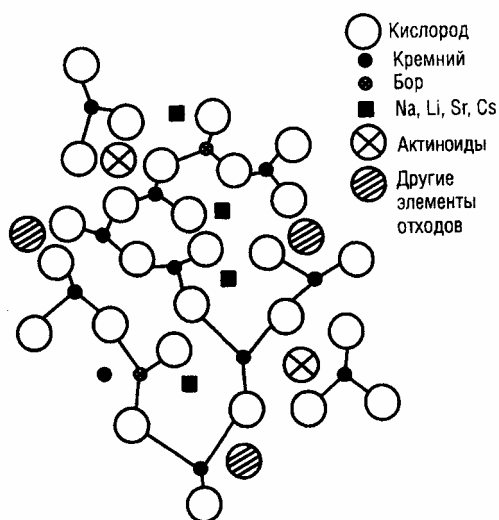


Рис.3. Структура щелочно-боросиликатного стекла, содержащего радиоактивные отходы

Тип связывания атомов ответственен за сложное поведение стекла, содержащего радиоактивные отходы, при его выщелачивании. Понятие аморфности предполагает отсутствие дальнего порядка в расположении тетраэдра SiO_4 . Ранее полагали, что стеклообразное состояние – это непрерывная беспорядочная сетка, имеющая бесконечно большую элементарную ячейку с отсутствием периодичности и симметрии. Сейчас предпочитают модель кристаллоподобной упорядоченности.

При охлаждении в процессе изготовления, свойства аморфного вещества зависят только от температуры и скорости охлаждения. Скоростью охлаждения определяется «замороженная структура», чем выше скорость охлаждения, тем выше температура стеклования. При повторном нагревании твердого аморфного вещества характер изменения свойств зависит от скорости нагрева и от тепловой предыстории, т.е. от структуры, зафиксированной в образце.

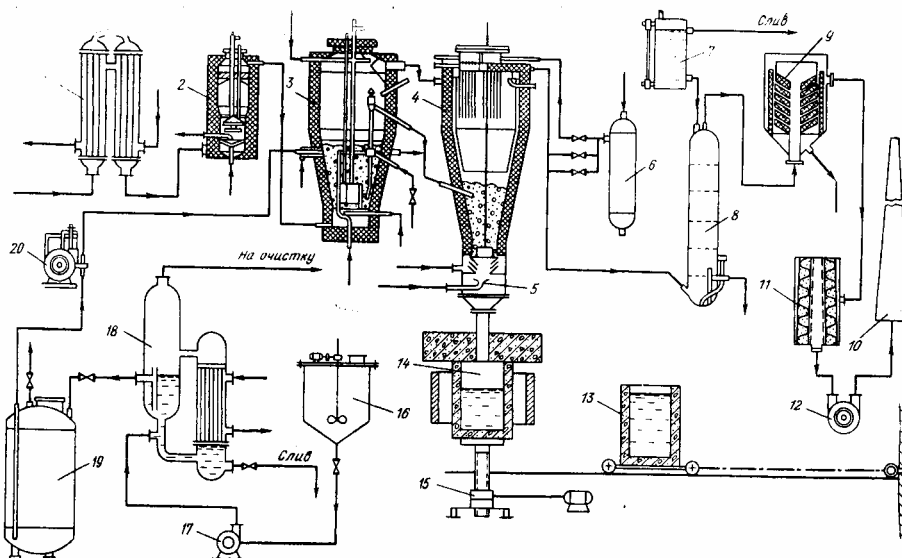


Рис.4. Схема установки для двухстадийного процесса остекловывания отходов: 1 - трубчатый теплообменник; 2 — калорифер; 3 — сушилка; 4 — фильтр МКФ; 5 — тарельчатый пневмопитатель; 6 — ресивер; 7 — бачок; 8—барботажно-абсорбционная колонна; 9— фильтр грубой очистки; 10— дымовая труба; 11—фильтр тонкий очистки; 12—вакуум насос; 13—тележка с тиглем; 14—тигель; 15—подъемник; 16—монжюс; 17 — насос; 18—выпарной аппарат; 19—емкость упаренного раствора; 20 — насос-дозатор

Процесс включения отходов в стекло заключается в добавлении оксидов, например в виде кальцинированного порошка или шлама, к стеклообразующим материалам и последующем плавлении полученной смеси для образования гомогенной структуры.

Наиболее пригодными признаны боросиликатные, фосфатные и борфосфатные стекла (Табл.1).

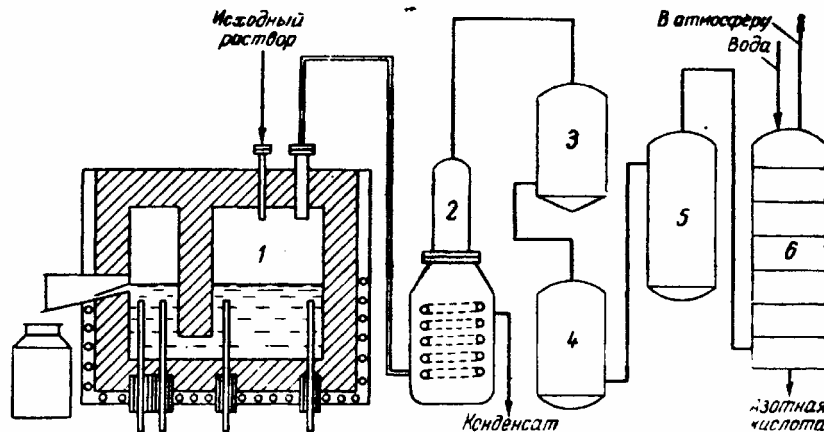
Табл. 1 Состав стекол, % по массе

Компонент	Боросиликатные стекла				Фосфатные стекла	Боросиликофосфатные стекла
	Пределы содержания	AVM	VERA	Fingal		
SiO ₂	30—60	42-49	42	40	—	15—40
B ₂ O ₃	5—30	13—17	8	9,5	—	10—20
P ₂ O ₅	—	—	—	—	50-60	—
Al ₂ O ₃ — Fe ₂ O ₃	0—15	5-15	2	—	0—15	15—30
Na ₂ O ₃ — Li ₂ O ₃	0—30	8—11	16	7,5	5—10	0—5
CaO— MgO	0—40	—	4	2	—	—
TiO ₂	0-10	—	8	3	—	—
ZnO	0-30	—	—	5	—	5—15
MoO ₃	—	—	—	—	—	—
Продукты деления	20	16—25	20	20	25—35	20

Реальные составы застеклованных РАО зависят от исходного состава отходов и особенностей применяемой технологии остекловывания: способа денитрации отходов, применяемого устройства для их кальцинирования, способа нагрева, режима процессов отверждения и т.п. В России разрабатывают два направления остекловывания жидких отходов: двух и одностадийные процессы. При реализации двустадийного процесса обезвоживание и кальцинацию отходов проводят при температуре 600-650°C в аппарате с кипящим слоем мелкозернистого материала, а плавление стекла - в керамическом тигле при температуре до 1200°C (Рис.4).

При одностадийном процессе операции сушки, кальцинации и плавки проводят в одном аппарате (Рис.5). Боросиликатные стекла при хранении хорошо сохраняют свои первоначальные свойства, если температура по центральной оси блока не превышает 500 -600⁰С, т.е. не превышает температуры начала процесса кристаллизации.

Рис. 5. Схема установки для одностадийного остекловывания



ОТХОДОВ:

1 — электропечь; 2 — барботер-конденсатор; 3 — фильтр грубой очистки; 4 — фильтр тонкой очистки; 5 — колонка с пиролузитом; 6 — абсорбционная колонка

Для увеличения надежности хранения отвержденных стеклопродуктов высоко радиоактивных отходов существуют различные способы:

- использование кольцевых контейнеров для хранения стекла или контейнеров с металлическими перегородками, что повышает теплопроводность продукта и снижает температуру в центральной части контейнера
- проведение контролируемой кристаллизации стекла для превращения его в стеклокерамику специальной термообработкой продукта
- включение небольших частиц стекла в металлические матрицы, например, на основе свинца.

3.2 Ядерная керамика.

Наряду с остекловыванием ВАО развивают и другие методы отверждения отходов, предназначенные для получения термодинамически более стойких, чем стекло, способных сохранять длительное время механическую прочность и химическую стойкость. К таким новым формам отходов относятся стеклокерамика, керметы, витромет и различные виды минералоподобной керамики - суперкальцинаты, синрок, и др. Термитным способом и методом прессования при высокой температуре и давлении неорганических ионообменных материалов с адсорбированными из раствора ВАО радионуклидами получают высокопрочные керамические продукты. Для повышения безопасности хранения гранул кальцината или шариков стекла предлагают включать их в различные матрицы или покрывать оболочками из пиролитического углерода, металла, карбида кремния.

Идея, заложенная в основу иммобилизации различных радиоактивных отходов в керамику, основана на использовании устойчивых в земной коре минералов, основная масса которых достаточно хорошо изучена. При получении керамической формы используется прессование при высокой температуре кальцинатов отходов, при котором происходит синтез кристаллических соединений. Ионы радионуклидов включаются в кристаллическую решетку в виде твердых растворов и термодинамически стабильны в условиях захоронения. При иммобилизации отходов в однофазные керамики в качестве матриц применяют радиологически инертные материалы: кремнезем, глинозем, α-кварц, муллит, рутил, поллучит, цеолит, полевои шпат, апатит, сфен и др.

Как альтернатива стеклу, разработана концепция **многофазной** керамической формы, получаемой путем горячего прессования кальцинированных отходов с химическими добавками. Используются керамики, варьирующейся сложности и с желаемой стойкостью для включения отходов с различающимися свойствами и составом. С 80-х годов пристальное внимание уделяется включению высокоактивных отходов, содержащих трансурановые редкоземельные элементы, в титановую керамику. Во всех случаях главным компонентом является TiO_2 с меньшими количествами других оксидов (обычно комбинация CaO , ZrO_2 , Al_2O_3 и BaO), добавляемых для поддержания кристаллизации фаз, включающих радиоактивные элементы. Широкое распространение получила высокостойкая многофазная керамика, получившая название «синрок» (дословно - искусственная скала). Основными кристаллическими фазами этой керамики, включающими радиоактивные элементы, являются голландит ($\text{Ba}_{1,14}\text{Al}_{2,28}\text{Ti}_{5,71}\text{O}_{16}$ гексагональной структуры), перовскит (CaTiO_3 с примесями Nb, Th, Fe, Na, Sr, Al, моноклинной (псевдокубической) сингонии и каркасной структуры), цирконолит ($\text{Ca}(\text{Zr,U})(\text{Ti,Al})_2\text{O}_7$ моноклинной сингонии) и сфен (CaTiSiO_5 островной структуры). Керамические формы при плотности 4 г/см^3 позволяют включать в них до 50-65% отходов по массе, что значительно больше, чем стекло. Относительная кристаллохимическая изменчивость керамических форм отходов позволяет составлять керамики наилучшего состава. Более того, керамики допускают гибкость в отношении композиционных изменений в одном потоке отходов. Гидротермальная и радиационная стойкость отдельных минеральных фаз обеспечивают долговременную стойкость керамической формы отходов.

Так, в отношении выщелачиваемости актиноидов керамика синрок на несколько порядков величины более стойкая, чем боросиликатное стекло.

Отверждение трансплутониевых редкоземельных элементов иногда проводят в **однофазную** керамику и металлокерамику (например, в керамику, из диоксида циркония стабилизированного оксидами).

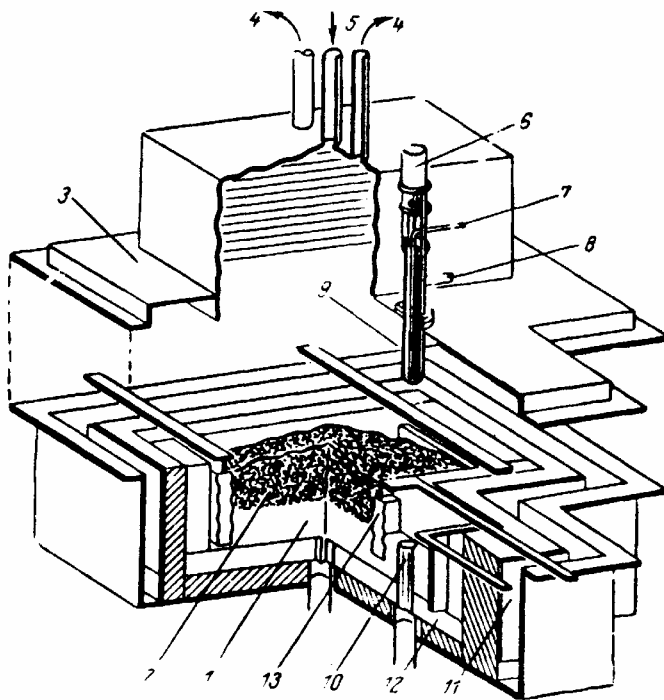


Рис. 6 Схема керамической плавильной печи: 1 — расплав стекла; 2 — порция порошкообразного материала; 3 — крышка контейнера плавителя; 4 — вывод газа; 5 — ввод кальцината и стеклофритты; 6 — цилиндр, регулирующий положение пробки; 7, 8 — ввод и вывод охлаждающей жидкости; 9 — пробка сливного отверстия; 10 — сливная труба; 11 — охлаждающая пластина; 12 — стенка контейнера из тугоплавкой окиси хрома; 13 — электроды (внешние размеры печи: 1,28 м — ширина; 1,36

м — длина; 0,89 м — высота)

Схема керамической плавильной печи приведена на **Рис.6**.

3.3 Битумирование отходов.

Концентраты, полученные в результате очистки средне и низкоактивных РАО и представляющие собой шламы после фильтрации и химической обработки, отработавшие ионообменные смолы, кубовые остатки после упаривания, отверждают с помощью методов битумирования, цементирования и полимеризации.

Битумирование представляет собой один из перспективных способов отверждения. Битумы привлекают внимание такими положительными качествами, как непроницаемость,

пластичность, достаточная химическая инертность, невысокая стоимость, незначительное воздействие со стороны микроорганизмов.

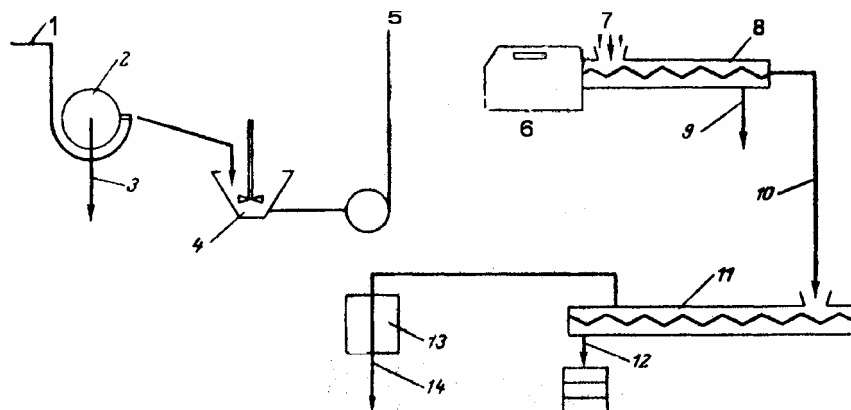


Рис.7. Схема процесса битумирования радиоактивных отходов, применяемого во Франции:

1—шлам, содержащий 90% воды; 2—фильтр; 3—отфильтрованная вода; 4—емкость с мешалкой; 5—шлам, содержащий 50% воды; 6—подача поверхностно-активных веществ; 7—битум; 8—«предварительное покрытие» шлама битумом; 9—отделение воды; 10—битумная масса, содержащая 8% воды; 11—сушилка; 12 —выход

продукта; 13—конденсатор; 14 —сконденсированная вода.

Наряду с достоинствами метод битумирования имеет недостатки, ограничивающие его применение. Горючесть битума (температура воспламенения 400°C) ограничивает возможность включения нитрит-нитратных отходов и требует учитывать возможность пожаров и взрывов. Сравнительно низкая теплопроводность битумных продуктов заставляет уменьшать объемную активность до 1 - 10 Ки/л, хотя чаще концентрирование отходов лимитируется солесодержанием, а не активностью.

Технологические процессы битумирования радиоактивных отходов делятся на три группы. Первая включает процессы предусматривающие смешение жидких и твердых радиоактивных отходов с расплавленным битумом при температуре $160 - 230^{\circ}\text{C}$ с одновременным выпариванием воды и возгонкой легколетучих составляющих из нагретого слоя битума. Вторая группа включает смешение отходов с битумной эмульсией при нормальной температуре, нагрев полученной смеси для разрушения эмульсии и отгонки воды и легколетучих органических составляющих. Третья группа включает операции смешения шламов, реагентов (поверхностно-активных веществ) и битума, отделения выделяющейся из битумного материала воды с последующим полным обезвоживанием битумной массы (**Рис.7**). Процесс двухстадийный: смешение шламов с битумом и отжим воды; сушка смеси. В этом процессе поверхностно-активные вещества снижают поверхностное натяжение между водой и битумом. Образующаяся битумная эмульсия нестабильна и разрушается, после чего из состава удаляют воду. Радиоактивные битумированные продукты содержат до 50% солей. Конечные операции на всех установках битумирования - затаривание битумной массы, хранение или захоронение контейнеров с продуктами.

В последнее время разрабатывают процессы, в которых битум заменяют искусственными полимерами. Полимеризация протекает без нагревания. Метод полимеризации удобен для фиксации отработавших ионообменников, аппаратура может быть использована та же, что и для битумирования. Соплимерные продукты обладают следующими свойствами: в полиэтилен можно включать не более 40% неорганических отходов; при содержании в полиэтилене до 40% солей самовоспламенение продукта происходит при 440°C , в то время как битумированный продукт с 60%-ным содержанием солей самопроизвольно может возгореться при температуре 330°C ; полимерные материалы можно применять для отверждения отходов с большим содержанием нитритов и нитратов. Они обладают хорошей химической стойкостью.

3.4 Цементирование отходов.

Простым процессом отверждения отходов является заключение их в цементы, которое осуществляют смешением кубовых остатков или шламов с цементом. Смесь твердеет в емкостях, и

полученные монолитные блоки удаляют на захоронение. Предложены различные варианты изменения составов неорганической матрицы и цементов добавкой различных глин, полимерных материалов и др. (Рис.8).

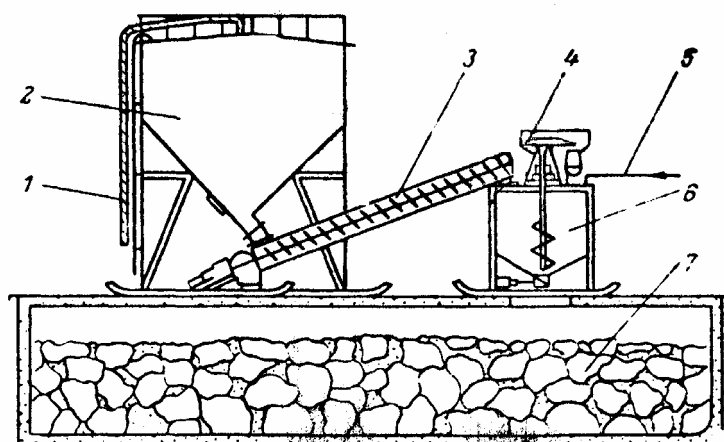


Рис. 8. Схема установки цементирования жидких радиоактивных отходов:

1-труба для загрузки цемента; 2 - бункер с цементом 3- питатель-транспортёр цемента; 4 - привод смесителя; 5-подача жидких отходов; 6 - смеситель; 7-могильник твердых радиоактивных отходов

Технологический цикл, включает выделение радионуклидов из жидких отходов, с локализацией токсичных концентратов в минимальном объеме. При этом существенное внимание уделяют удалению балластных (нерадиоактивных) солей, что в свою очередь уменьшает затраты материалов при цементировании. Для получения механически- и коррозионностойких цементированных форм отходов, содержание как солей, так и нуклидов в бетоне не должно превышать определенной величины. Например, согласно нормативным документам России (СПОРО-85) на цементирование направляют жидкие радиоактивные отходы с солесодержанием не более 200 г/л и с удельной активностью не более 10^{-4} Ки/л.

Сравнение разных способов отверждения САО или НАО показывают, что все три типа матриц (битум, полимеры, цемент) являются монолитными без остатков свободной воды. Цемент и полимеры более прочные вещества, их прочность определяется соответственно значениями 300 - 600 и 2000 кгс/см², битум пластичен. Поэтому для битума требуется обязательная заливка в бочки, тогда как блоки из цемента и полимеров можно хранить без дополнительной упаковки. Однако в связи со значительной выщелачиваемостью, наблюдаемой у цемента, его хранение требует обеспечения гидроизоляции. Цемент и полимеры обладают более высокой радиационной стойкостью. Битум при облучении $>10^6$ Дж/кг становится хрупким. Цемент огнестоек, полимеры горючи и частично разрушаются в огне, битум плавится и воспламеняется.

3.5 Критерии выбора стекла и керамики для иммобилизации радиоактивных отходов.

- 1) Преимуществом остеклованной формы является одноэтапность технологического режима приготовления. Энергоемкость и сложность технологии керамики делает ее приготовление более дорогостоящим. Однако высокая степень включения отходов в керамику, превышающая таковую для стекла в 3 раза оставляет вопрос об экономичности всего процесса, включая захоронение, открытым.
- 2) Достоинством керамики является ее термодинамическая стабильность и более высокая гидротермальная и радиационная стойкость, особенно в отношении актинидов. Однако использование керамики в качестве формы отходов ограничивается их составом, например, в отношении содержания кремния из-за образования стеклофазы, и небольшим числом кристаллических структур, способных адаптироваться к композиционным изменениям.



Стекло менее чувствительно к изменению состава в потоках отходов. Так, боросиликатное стекло допускает изменения в содержании Fe, Al, Mn, Ca и Ni в 2 - 3 раза без значительного снижения выщелачиваемости. Перспективна стеклокерамическая форма отходов, позволяющая понизить температуру отверждения, повысить гибкость формы к изменениям в составе отходов, сохранив при этом высокую стойкость.

Рис.9. Этот стеклянный диск имитирует количество остеклованных отходов, образовавшихся в течение времени жизни одного человека, если вся потребляемая им электроэнергия производилась ядерной энергетикой.

- 4) Несмотря на то, что керамика превосходит стекло в отношении термической и механической стабильности, эти показатели стекла достаточно высоки, чтобы оно было приемлемой формой для безопасного включения радионуклидов.

Для разных радионуклидов оптимальными являются различные формы отверждения. Так, в отношении цезия лучшими характеристиками обладает стекло с высоким содержанием кремнезема, а урана – керамика. Цементы лучше удерживают кремний, а стеклокерамика – кальций. Применение простого и дешевого метода отверждения отходов – цементирования ограничено иммобилизацией отходов удельной активностью до $3,7 \cdot 10^6$ Бк/кг.

Стеклование отходов существенно уменьшает объем отходов, которые в расчете на одного человека сравнительно малы (см. **Рис.9**).

4. ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

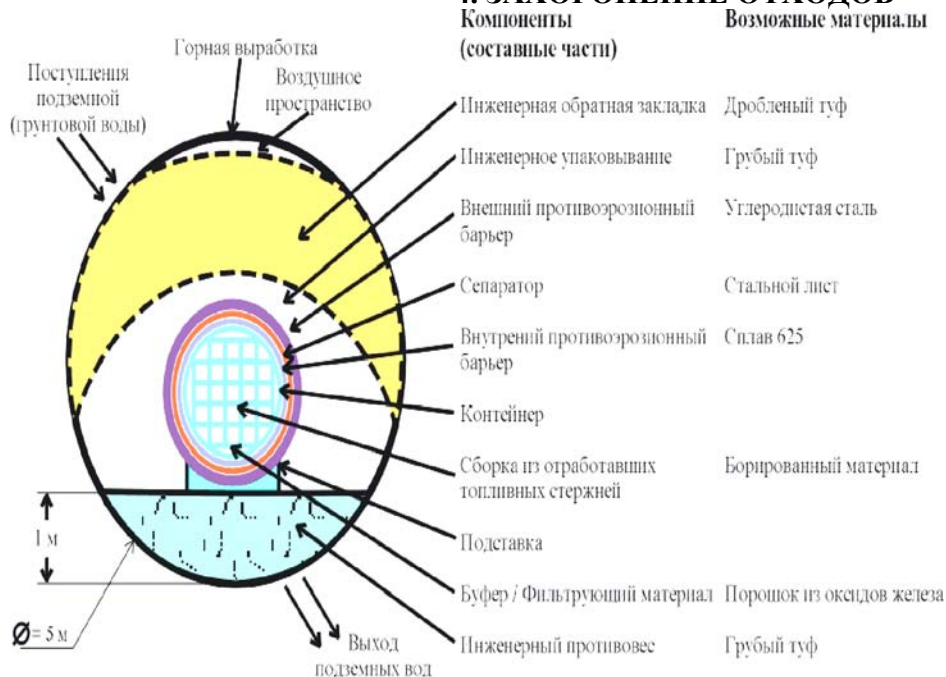


Рис.10. Схема захоронения ОЯТ и высокорadioактивных РАО.

В концепцию окончательного захоронения РАО заложены два принципа (**Рис.10**):

- Связывание радиоэлементов в соответствующих матрицах и окружение их постоянными барьерами для удержания (контейнеры и транспортная тара)
- Контроль за любой возможной утечкой остаточной радиоактивности в окружающую среду. Это достигается путем тщательного выбора геологической вмещающей среды и благодаря

надлежащим образом спроектированным установкам для захоронения. Барьеры захоронения предназначены для сведения к минимуму уровня радиоактивности, достигающего биосферы.

Основой комплексного подхода к локализации отходов является концепция создания многобарьерной системы их изоляции (**Рис.11**).

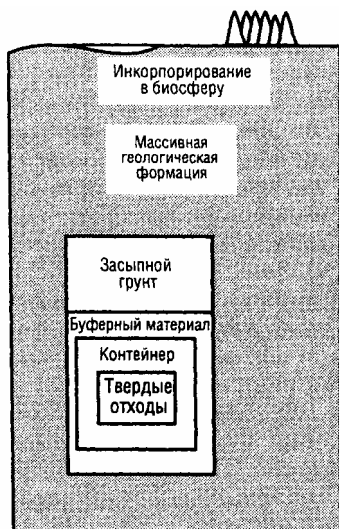


Рис.11. Многобарьерная система изоляции радиоактивных отходов

Включенные в матрицу отходы герметически упаковывают в металлические контейнеры и помещают в скважины, пробуренные в геологической породе, т.е. матрица и геологическая формация являются основными компонентами системы. Дополнительными барьерами против загрязнения среды радионуклидами служат металлический контейнер (как правило, из нержавеющей стали) и его защитное покрытие из коррозионно-стойких материалов (стали, титановые или никелевые сплавы), а также материал засыпки или наполнителя, располагаемый между контейнером с отходами и основной породой хранилища. Материал засыпки, в качестве которой часто используют глину (например, бентонит) и ее смеси с другими материалами, служит сорбирующей средой и способствует передаче тепла и нагрузки.

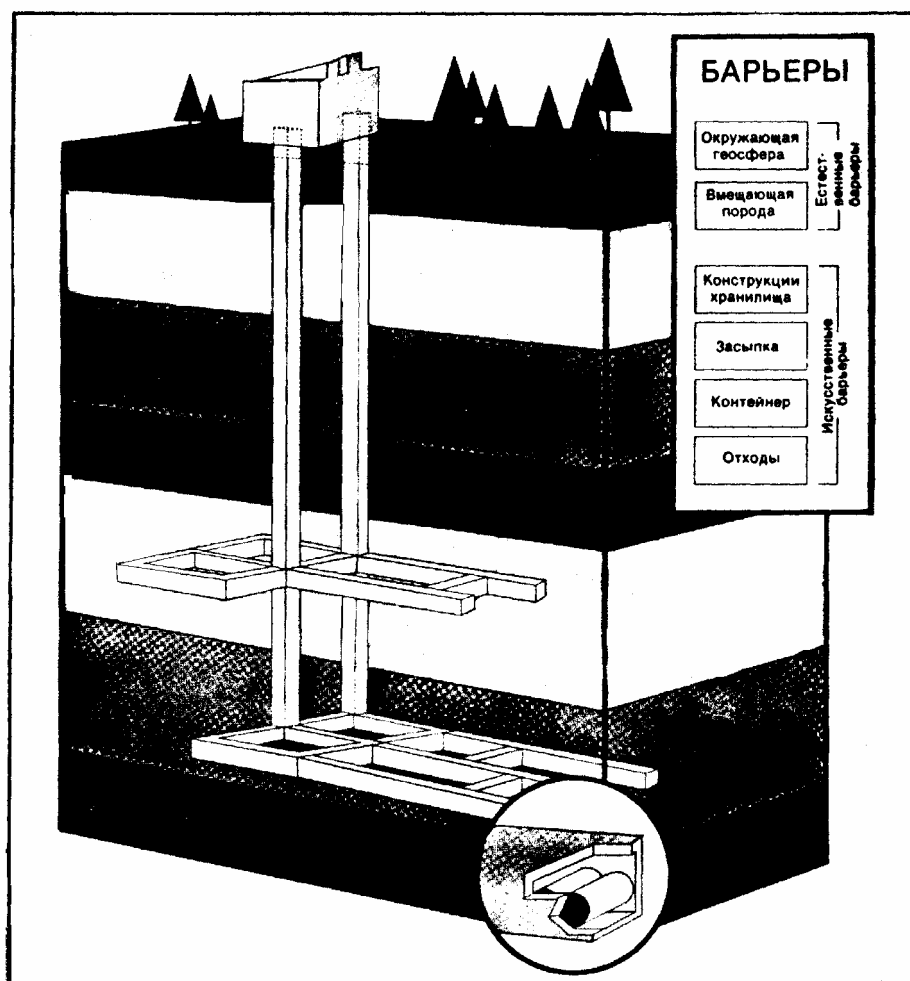


Рис. 12. Многобарьерная концепция глубинного захоронения.

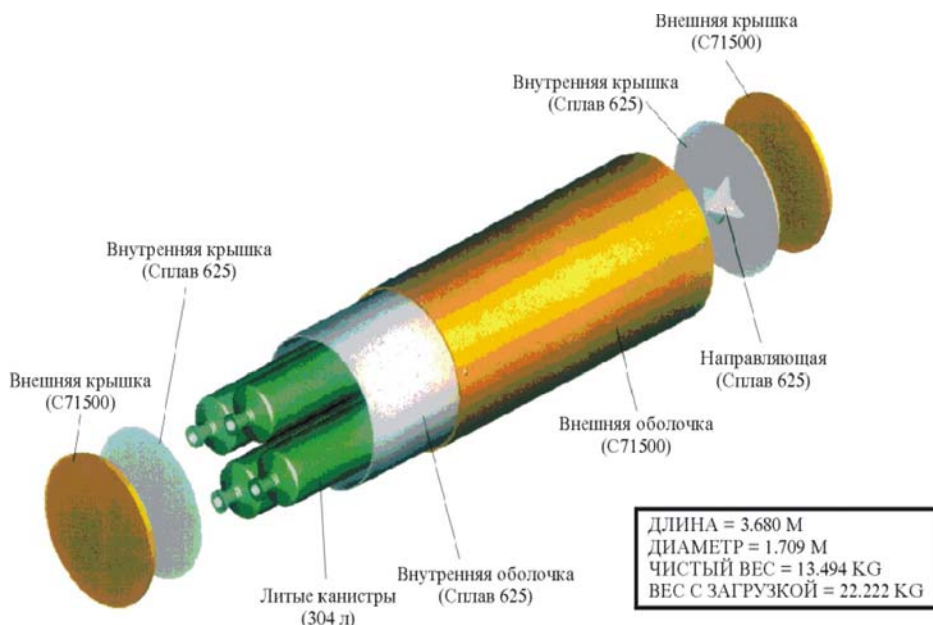
Компоненты многобарьерной системы должны обладать свойствами, обеспечивающими безопасное и надежное длительное хранение радиоактивных отходов, и быть увязанными между собой (**Рис.12**). Совместимости компонентов способствует подбор состава смеси засыпного и буферного материалов, необходимого для поддержания химических условий, обуславливающих скорость водного транспорта в системе. Сохранность многобарьерной системы изоляции рассчитана на 1000 лет.

В ходе эксплуатации хранилища, непрерывно проводится радиометрический мониторинг с целью оценки

безопасности приповерхностного захоронения твердых и отвержденных радиоактивных отходов.

Анализ риска включает моделирование процессов распространения радионуклидов из хранилищ с помощью персональных компьютеров. При этом проводятся расчеты делокализации радионуклидов из хранилища по следующим основным механизмам:

- Диффузия радионуклидов через защитные барьеры с естественной влагой (в случае полной сохранности защитных свойств экранов и стен хранилищ)
- Диффузионно-конвективный перенос радионуклидов с потоками осадков (аварийная ситуация - частичное разрушение верхнего перекрытия)



Контейнер для высокоактивных отходов

-Свободное просачивание дождевых и талых вод через разрушенные верхний и нижний защитные экраны

-Диффузионно-конвективный перенос через нижний защитный (в случае выхода из строя дренажной системы, поднятия грунтовых вод и подтопления хранилища).

Рис.13. Контейнер для высокоактивных отходов

Как уже упоминалось, в многобарьерной системе изоляции радиоактивных отходов при захоронении в глубокозалегающие

слабопроницаемые горные породы существенное значение имеют инженерные барьеры. К инженерным барьерам относят упаковки РАО, материалы герметизирующей и гидроизолирующей засыпки, забивки и элементов конструкций хранилища. Удерживающая способность отдельных элементов барьерных материалов относительно радионуклидов после нарушения герметичности упаковок в процессе постепенной деградации хранилища и возникновения контакта отвержденных отходов с подземными водами в существенной степени определяется их сорбционной способностью. Поэтому, в рамках оценки экологического риска хранилища, в лабораторных условиях изучают сорбционные способности ряда компонентов возможных инженерных барьеров, в частности, продуктов коррозии стали, цемента, кварцевого песка, образцов каолиновых и монтмориллонитовых глин относительно радионуклидов цезия-137, стронция-90, америция-241, плутония-238, непуния-237 из водных растворов, насыщенных относительно твердой фазы. При этом добиваются, чтобы компоненты деградированных инженерных барьеров обладали достаточно значимой величиной удерживающей способности относительно радионуклидов.

4.1 Захоронение отходов низкого уровня активности

Отходы, в которых содержатся радиоизотопы с коротким периодом полураспада и которые обладают радиоактивностью низкого и среднего уровней, нуждаются в изоляции от биосферы на ограниченный период времени из-за быстрого распада радиоактивности. Защита от воздействия воды достигается системой физических барьеров и размещением на достаточной высоте над уровнем подземных вод (Рис.14).

Защита от случайного вмешательства человека гарантируется надзором за площадкой, которая остается под правительственным контролем в течение соответствующего периода времени. Для изоляции отходов среднего и низкого уровней активности можно ограничиться

приповерхностным захоронением. Отходы с уровнем активности ниже регламентируемых значений удаляют в окружающую среду без очистки.

Некоторые государства вследствие отсутствия приемлемых мест приповерхностного захоронения или по причинам национальной политики осуществляют захоронение отходов низкого и среднего уровней активности на гораздо больших глубинах. Шведская установка для

окончательного захоронения радиоактивных эксплуатационных отходов сооружена в скальных пустотах на глубине приблизительно 60 м ниже морского дна с доступом с земли. Она предназначена для захоронения всех короткоживущих отходов низкого и промежуточного уровней активности из 12 шведских энергетических реакторов, а также отходов пользователей радиоактивных материалов в секторах медицины, промышленности и при проведении исследований.

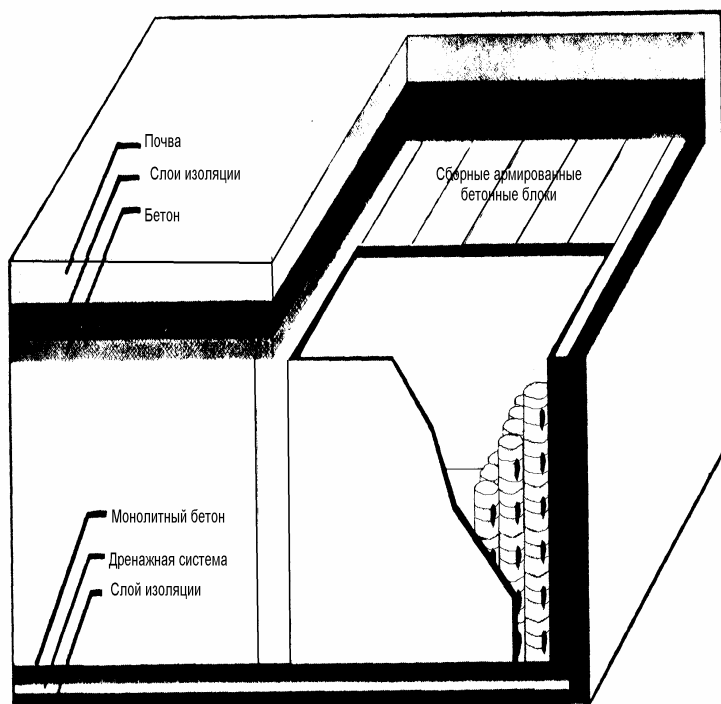


Рис. 14. Разрез установки для захоронения отходов низкого уровня в Дуковани, Чешская Республика

4.2 Подземное захоронение жидких РАО

В России в трех местах продолжается закачка жидких РАО под землю. Это происходит на производственных площадках

Красноярска-26 (Железногорск), Томск-7 (Северск) и в районе Димитровграда на полигоне НИИАР. Этому способствует тот факт, что большинство радиохимических заводов располагается на геологических формациях, удовлетворяющих требованиям изоляции РАО. Закачка средне- и низкоактивных жидких отходов в глубоко залегающие геологические формации происходит под

давлением на глубину в 260-450 м метров. Существуют так же полигоны глубинного захоронения (до 1500 м), а так же двух ярусные полигоны (Рис.15): на глубине 160-300 м для низкоактивных отходов и на глубине 400-500 м для средне- и высокоактивных отходов.

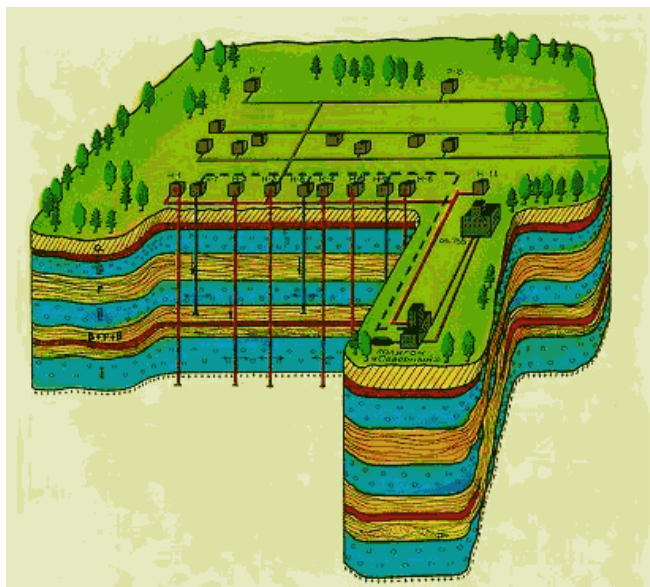
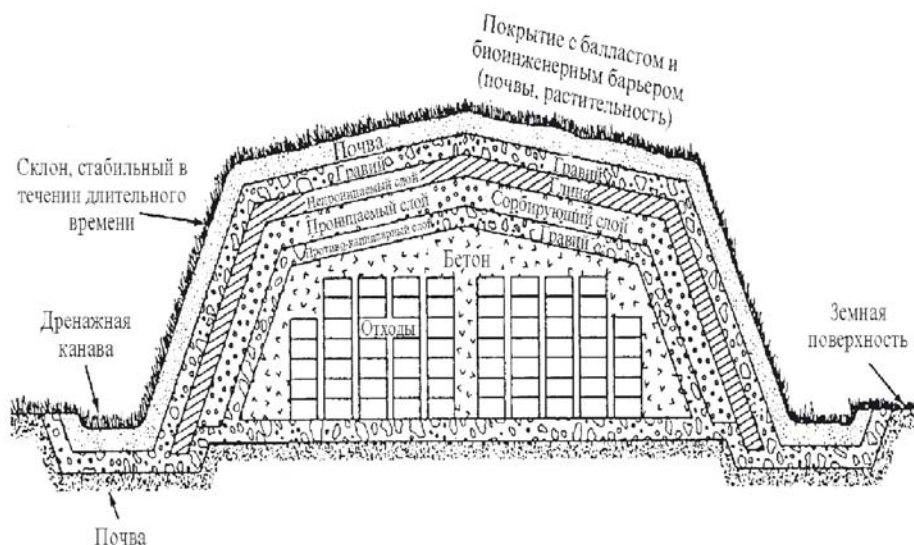


Рис.15. Разрез полигона «Северный» по захоронению жидких РАО в пласты-коллекторы на ГХК (Красноярский край)

Общей западной границей красноярского полигона является вертикальная плоскость тектонического разлома, породы кристаллического фундамента по которой смещены по вертикали до 320 м, а пластичные слои глинистых водоупоров вытянуты вертикально, образуя тектонический экран, разобщающий подземные

**Инженерные сорбирующие водопоглощающие и
водоотводящие барьеры в разрезе курганного
могильника низко-среднеактивных отходов**



хранилища ЖРО в I и II горизонтах от русла Енисея на протяжении 20-25 км.

Рис.16. Схема курганного могильника РАО

Средне- и высокоактивные РАО, а также отработанные органические вещества (радионуклидный состав жидких отходов ГХК представлен в Табл.2), подаются на полигон глубинного удаления через станцию подготовки. При этом жидкие отходы закачиваются в несколько десятков скважин. В большинстве скважин

после закачки отходов наблюдается значительное повышение температуры (до 160°C), и для ее снижения применяются специальные меры. Некоторые полигоны представляют собой систему не только нагнетательных, но и разгрузочных скважин (закачка РАО сопровождается откачкой пластовых вод). Захоронения осуществляются поэтапно, два раза в год.

Считается, что такое захоронение не представляет опасности для среды обитания в обозримом будущем (порядка 1000 лет). Обычно такие отходы представляют собой смесь различных веществ, часть которых радиоактивна. В каждом хранилище таких отходов пойдут собственные процессы, будь то подземный горизонт, поверхностный водоем или искусственная емкость или даже отдельная скважина. Наблюдения вокруг скважин показывают: время от времени то тут, то там, по мере закачки РАО под землю, поднимается температура в горных породах, причем на десятки градусов. Данные свидетельствуют о периодическом мощном разогревании недр под влиянием закачки РАО до 150-160°C.

Табл.2. Состав отходов, удаляемых в подземные хранилища полигона «Северный».

Компоненты	Азотнокислые (BAO)	Щелочные (CAO)	(HAO)
Радионуклиды, Бк/л (Ки/л)			
Sr-90	(7,4-11,1) 10^{10} (2-3)	$1,8 \cdot 10^7$ ($5 \cdot 10^{-4}$)	$1,1 \cdot 10^5$ ($3 \cdot 10^{-6}$)
Cs-137	$1,1 \cdot 10^{10}$ (0,3)	(0,37-1,48) 10^{10} (0,1-0,4)	$1,5 \cdot 10^5$ ($4 \cdot 10^{-6}$)
Ce-144	$2,8 \cdot 10^{11}$ (7,5)	$3,7 \cdot 10^9$ -	$3,7 \cdot 10^4$ (10^{-6})
Ru-106	$3,7 \cdot 10^{10}$ (1,0)	$3,7 \cdot 10^4$ (0,1)	10^{-6}
Суммарная бета-активность	(11-78) 10^{10} (3-21)	$3,7 \cdot 10^8$ - $2 \cdot 10^{10}$ (0,01-0,5)	$7 \cdot 10^4$ - $1,8 \cdot 10^6$ ($2 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$)
Трансурановые элементы, мкг/л			
Pu-239	100-500	10-30	<1
Am-241	170	-	-
Np-237	400	-	-
Th-232	200-300	-	-

Усиленный траншейный могильник для низко- и среднеактивных отходов

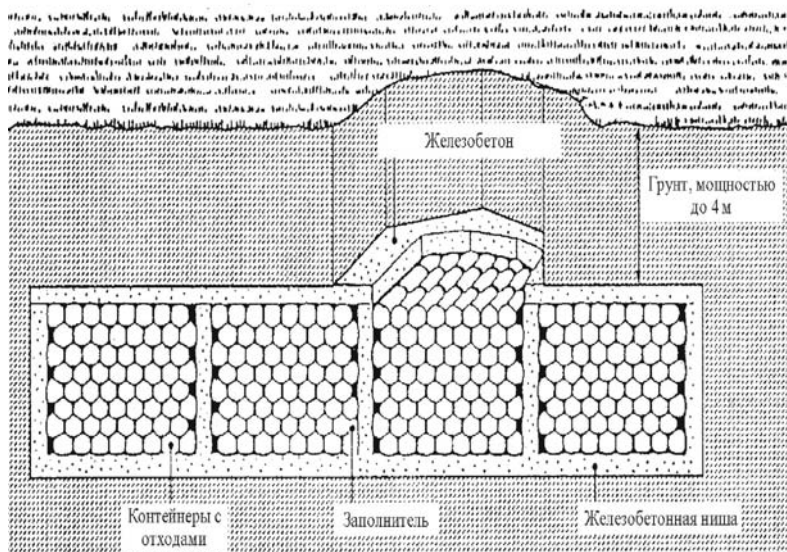


Рис.17. Траншейный могильник РАО.

Весьма опасным является возможное сепарирование и концентрирование делящихся радионуклидов в компактных геологических структурах с образованием критической массы и, следовательно, возникновением самопроизвольной цепной реакции. Напомним, что критическая масса плутония-239 в виде растворенных в воде солей составляет 0,5 кг, а у некоторых трансурановых элементов, присутствующих в РАО она существенно ниже.

Требования к месту надежного на тысячелетия захоронения жидких РАО очень жесткие: горные породы не должны быть трещиноватые, не должны содержать воду и т.д. Найти такое место в стране достаточно трудно.

На некоторых комбинатах и НИИ после временного хранения некоторая часть жидких РАО транспортируются в региональные пункты захоронения НПО "Радон".

4.3 Захоронение отходов высокого уровня активности и отработавшего топлива

Оценки возможной опасности для биосферы Земли показали, что время полной изоляции ВАО, содержащих актиниды, должно приближаться к миллиону лет. Поэтому захоронение отходов сопряжено не только с преодолением технических трудностей долговременной изоляции ВАО в условиях непрерывного рассеяния тепла, генерируемого радиоактивным распадом, с учетом возможных климатических и геологических изменений, но и с долгосрочной социальной ответственностью перед будущими поколениями.

Для удаления радиоактивных отходов было предложено несколько концепций: захоронение в континентальные геологические формации, захоронение под или на дно океана, захоронение в ледниковые зоны, удаление за пределы Земли, ядерное превращение (транс-мутация) актинидной фракции ВАО в стабильные или короткоживущие радионуклиды.

Захоронение отходов в осадочные наслоения и скальные пласты под дном океана осуществимо в двух вариантах: путем подводного бурения полостей для размещения контейнеров на определенных расстояниях, необходимых для рассеяния тепла, с последующим запечатыванием поверхности породы над скважиной или путем организации свободного падения контейнера обтекаемой формы от поверхности воды, когда развиваемая скорость обеспечивает проникновение в дно на глубину до 50 м. Более дешевым способом могло бы стать захоронение на дно океана, реализуемое простым погружением герметических контейнеров с отверженными отходами, стойкими к выщелачиванию. Однако такой метод не применим на практике из-за неизученности процессов в глубинах океана.

Существует два варианта захоронения отходов высокого уровня активности и отработавшего топлива:

- отработавшее топливо может быть захоронено в виде отходов после хранения, достаточного для распада короткоживущих нуклидов

- топливо может быть переработано с целью извлечения урана и плутония с последующим кондиционированием и захоронением образующихся при этом отходов высокого уровня активности

Схема хранения и захоронения радиоактивных отходов в Швеции

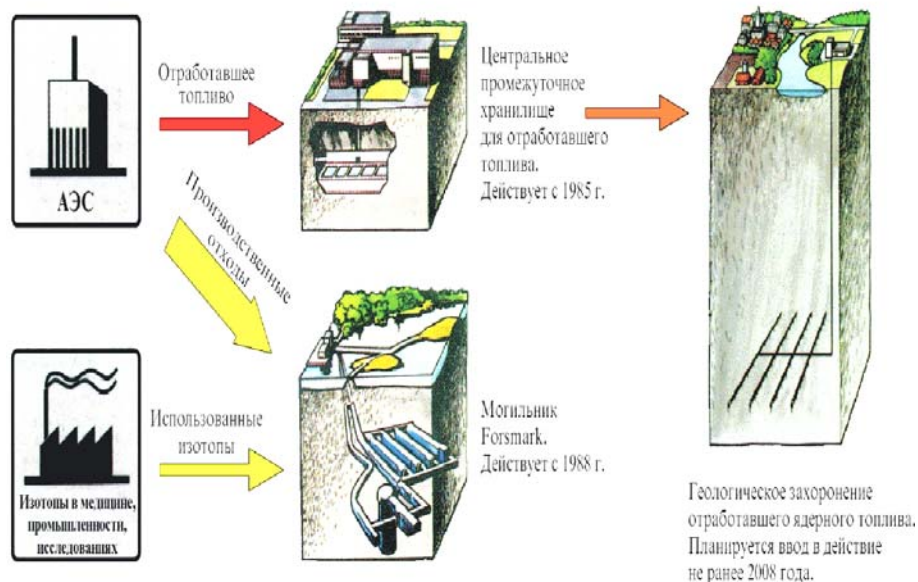
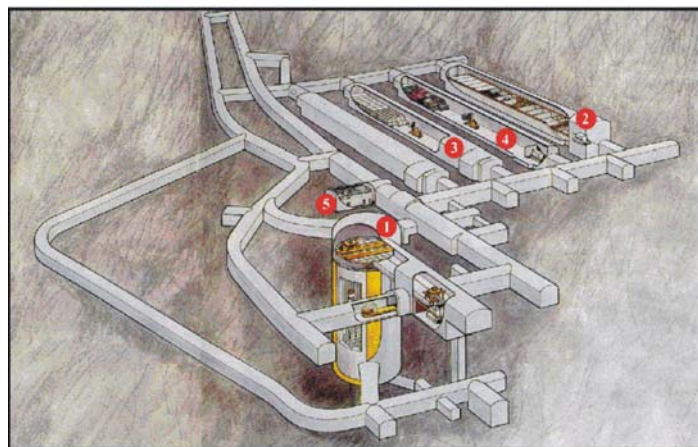


Рис.18. Основные этапы захоронения и хранения РАО в Швеции

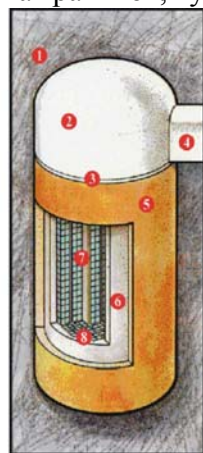
В современных условиях наиболее перспективным способом захоронения отходов является размещение их под землей в глубинах устойчивых геологических формаций, которые существуют достаточно стабильно на протяжении миллионов лет. Пригодными являются такие формации, как соляные залежи, безводный гипс, осадочные породы -

сланцы и глины, кристаллические горные породы типа гранитов, вулканические породы.

1. Цилиндрическая камера для размещения наиболее радиологически опасных среднеактивных отходов
2. Камера с ячейками для размещения среднеактивных отходов, способных выделять газы
3. Камера для размещения среднеактивных отходов в бетонных контейнерах
4. Камера для размещения низкоактивных отходов в грузовых контейнерах
5. Диспетчерский пункт.



Могильник Forsmark (Швеция) и схема камеры для наиболее опасных среднеактивных отходов



1. Коренные породы
- 2.4. Буферный материал
3. Бетонная плита
5. Буферный материал (бентонит)
6. Железобетонный цилиндр
7. Вертикальные перегородки камер
8. Контейнеры.

Рис.19. Могильник РАО в Швеции

В России отдают предпочтение участкам, сложенным водоупорными глинистыми породами, поскольку глина обладает высокой способностью сорбировать радионуклиды и рассеивать тепло, генерируемое при радиоактивном распаде внутри формы отходов. При поиске места захоронения ВАО проводят комплексное определение характеристик региона захоронения в отношении

геологии, гидрогеологии, водосодержания и изоляции от подземных циркулирующих вод, определения пластичности, теплопроводности, сорбционной способности и емкости к радионуклидам вмещающей породы, пределов сохранения или изменения физико-химических ее свойств под действием тепловых нагрузок. К важным критериям относятся также сейсмичность района, возможные трассы утечек активности к поверхности, климатические изменения, характер взаимодействия окружающей породы с материалом контейнера и отходами, возможность

разработок минеральных месторождений в отдаленном будущем. Проектирование и строительство хранилищ на выбранной площадке требует получения информации об оптимальной глубине хранилища, порядке, частоте и геометрии размещения контейнеров с отходами, расстояниях между скважинами или колодцами, поведении заполненных контейнерами с отходами и запечатанных скважин.

Объемная модель геологического хранилища, г. Юкка

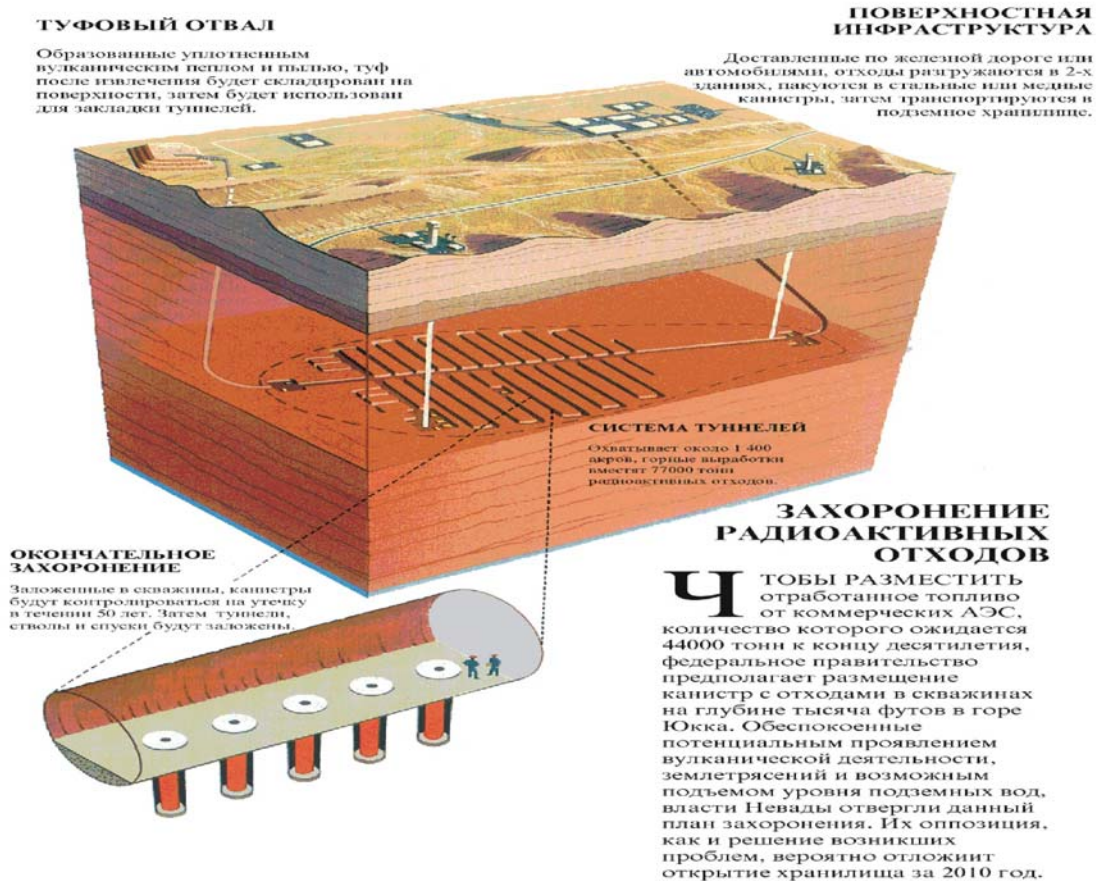


Рис.20. Геологический могильник РАО в США.

При создании хранилищ отвержденных радиоактивных отходов в геологических формациях необходимо создание условий максимальной локализации радионуклидов в пределах хранилища. С этой целью предусматривается многобарьерная защита биосферы от попадания радионуклидов.

При этом предусматривается получение радионуклидов в твердой стойкой форме, распределение их в прочной матрице, стеклообразной или керамической, заключение ее в контейнер из нержавеющей стали, размещение в скважине, облицованной защитным материалом, окружение скважины специальными глинами типа бентонитов и, наконец, замуровывание хранилища в устойчивые геологические формации, в которой устроено хранилище. В хранилищах отвержденных отходов важным элементом защиты является инженерный барьер, который создается между отходами и стенками хранилища и призван удерживать радионуклиды при их делокализации из отвержденных РАО. Наиболее перспективным барьерным материалом считаются модифицированные бентонитные глины, удачно сочетающие в себе гидроизолирующие и сорбционные свойства относительно долгоживущих продуктов деления: стронция-90 и цезия-137.

Глубинное геологическое захоронение с использованием системы искусственных и естественных барьеров для изоляции отходов является предпочтительным методом для захоронения отходов высокого уровня активности и отработавшего ядерного топлива. Чтобы

гарантировать защиту в течение периодов геологических масштабов времени, основным решением, направленным против вмешательства человека и риска попадания воды, является размещение долгоживущих отходов на глубине несколько сот метров в стабильной геологической формации. Определены различные типы предпочтительных геологических формаций, включая базальт, гранит, скальные породы типа порфитов, каменную соль, вулканический туф и глину. Геологические среды, где будут располагаться места захоронения отходов высокого уровня активности, должны сохранять свои способности изолирования в течение тысяч лет (подобно солевым формациям), а также быть эффективными в отношении замедления попадания радионуклидов в атмосферу.

Схемы различных траншей Ла-Манского пункта захоронения. Франция



Рис.21. Пункт захоронения РАО во Франции.

Установки для хранения состоят из нескольких слоев защиты в форме искусственных и естественных барьеров, которые изолируют радиоактивные вещества от окружающей среды. Твердые отходы герметично помещают в коррозионно-устойчивые металлические или керамические контейнеры, чтобы предотвратить попадание влаги на остеклованные отходы высокого уровня активности или отработавшее топливо. Это важно, т.к. основным путем, по которому радионуклиды из места захоронения могут попасть в окружающую среду, является перемещение с водой.

Естественные барьеры образуют последовательные слои защиты. При помещении контейнеров в скальную породу тепло от них высушит любую влагу, присутствующую в окружающей массе породы. Через 1000 лет установка для захоронения все еще будет препятствовать утечке радионуклидов. Если же часть радиоактивных веществ все же растворится в грунтовых водах и начнет движение сквозь породу, поглощение в цеолитах или других адсорбционно-активных природных минералах будет задерживать движение радионуклидов.

В Швейцарии остеклованные отходы после переработке ОЯТ во Франции будут помещены в стальные контейнеры с толщиной стенок 30 см, а те, в свою очередь, в оболочку из бентонита толщиной более чем 1 м. Все это должно быть помещено в кристаллические горные породы на

глубину более 1000 м. Предполагается, что в таком виде будет обеспечена безопасность хранения РАО на протяжении 100 тыс лет. Расчетная стоимость этого захоронения около 3 млрд долларов.

Определяли целесообразность утилизации тепла, выделяющегося при распаде радионуклидов, содержащихся в отверженных радиоактивных отходах. В США разработан проект, по которому предполагают получать пар низкого давления за счет выделяющихся при хранении тепла отверженных высокоактивных отходов, причем в качестве исходного показателя принято, что тепловыделение отходов составляет 300 Вт/л. По предварительным оценкам экономически выгодно использовать тепло, выделяющееся при хранении контейнеров с отходами.

4.4 Природные аналоги хранилищ радиоактивных отходов

В природе есть много примеров радиоактивных веществ, которые были эффективно изолированы в течение исключительно длительных периодов времени, и это может быть использовано для демонстрации принципиальной осуществимости геологического удержания радиоактивных отходов.

Специалисты указывают на пример спонтанной ядерной цепной реакции, которая возникла около 2000 миллионов лет назад в богатом урановом месторождении в Окло (Габон, Западная Африка). Другим примером является очень богатое урановое месторождение недалеко от озера Сигар в Канаде. Естественная цепная реакция привела к образованию того же типа радиоактивных отходов, как и в искусственных ядерных реакторах. Исследования площадок показывают, что большинство продуктов деления и фактически все другие элементы (включая плутоний) переместились на расстояние менее 1,8 м от того места, где они сформировались 20 миллионов столетий назад.

4.5 Коррозионная стойкость отвержденной формы отходов

Свойства отвержденной формы отходов определяются многими факторами, в частности, технологией получения. При хранении они могут претерпевать изменения, например, вследствие радиационных повреждений, микробиологических процессов, растрескивания и т.д. Основное требование надежности захоронения отходов: скорость годового выноса радионуклидов из трансурановых и высокоактивных форм отходов и их упаковок в хранилище должна быть меньше $1 \cdot 10^{-5}$ общего количества этих радионуклидов в форме.

Количественно охарактеризовать важнейшие свойства отвержденных продуктов возможно на основании данных о скорости выщелачивания, теплопроводности, температуры начала размягчения, кристаллизации и плавления (Табл.3).

Табл. 3. Сравнение свойств отвержденных продуктов

Свойство	Кальцинат	Стекло	Керамика	Кермет	Кальцинат в графитовой матрице
Теплопроводность, кал/(см • с • град)	0,0007	0,002-0,004	0,0007-0,05	0,5-0,05	0,005-0,01
Скорость выщелачивания, г/(см ² .сут)	50—95% по Cs	10^{-5} — 10^{-7}	10^{-5} - 10^{-8}	10^{-5} - 10^{-7}	10^{-4} - 10^{-7}
Верхний предел термич. стабильности, °С	~700	500—900	600-1500	300-1200	600-1500
Верхний предел радиационной стабильности к α -; β -; γ - дозам, рад	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{12}$
Увеличение объема продукта по отношению к объему кальцината, %	—	20-50	20-80	20-100	30-150

Долговременная устойчивость остеклованных отходов связана с их химической стойкостью при взаимодействии с окружающей средой (в первую очередь – с грунтовыми водами) в условиях захоронения. Химическое взаимодействие стекла с водой приводит к образованию на поверхности слоя измененного по составу и микроструктуре материала. Схематическое изображение поперечного сечения поверхностного слоя стекла, протекорродировавшего в водной среде,

представлено на **Рис.22**. Хорошо видны три основные области: внутренняя зона (диффузионный слой), примыкающая к области стекла, не подвергшейся изменению, наружная зона осаждения и зона геля между ними. Эти зоны структурно и/или композиционно отличаются от исходного стекла и образуются в результате взаимосвязанных процессов, добавляемых для поддержания кристаллизации фаз, включающих радиоактивные элементы.

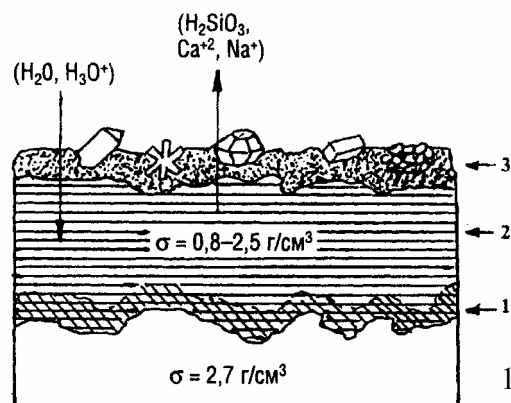


Рис. 22. Поверхностные слои выщелоченного стекла: 1, 2, 3 – диффузионный, гелевый и осажденный слой с аморфными и кристаллическими частицами соответственно

Известны следующие механизмы коррозии стекла.

- 1) Ионный обмен/диффузия. При контакте стекол с водными растворами происходит диффузия воды в матрицу стекла. Этот диффузионный процесс сопровождается реакцией ионного обмена с щелочными ионами. При этом растворимые элементы (Li, Na, В) извлекаются из стекла и заменяются водородом. В результате образуется слой, обедненный щелочью и примыкающий непосредственно к неизмененному стеклу (диффузионный слой или зона реакции).
- 2) Гидролиз. Ионный обмен является начальной стадией коррозии, по мере которой увеличивается концентрация гидроксидов в растворе, которые воздействуют на первичные связи Si-O стекла, приводя к разрушению (деполимеризации) его структуры.
- 3) Матричное растворение. Обширный гидролиз частично гидратированного стекла с высвобождением кремния носит название матричного растворения, или растворения решетки (травления). Реакции гидролиза, происходящие в деалкализованном слое, связывают процессы ионного обмена и матричного растворения, при этом происходит трансформация части диффузионного слоя в гель кремнезема. Если скорость ионного обмена равна скорости матричного растворения, то толщина диффузионного субслоя достигает постоянного значения. Высвобождаемое некоторое количество SiO₂, транспортируется через гель в раствор. Слой обедняется мобильными видами веществ. Растворение стекла может быть конгруэнтным, т.е. все компоненты стекла экстрагируются в раствор в тех же отношениях, в каких они присутствуют в исходном стекле. Но чаще растворение решетки стекла происходит неконгруэнтно (селективно), поскольку процесс растворения происходит в слое уже измененного стекла (т.е. в зоне реакции). Кроме того, различают локальное растворение решетки (питтинг), который происходит из-за наличия в материале различных областей гетерогенности (например, фазового разделения, напряжений и других дефектов).
- 4) Конденсация. Природу структурных превращений и свойств стекол может определять реакция конденсации (реполимеризация), связанная с перестройкой частично гидратированных Si-OH с образованием связи Si-O-Si и высвобождением H₂O.
- 5) Сорбция/образование коллоидов. Высвобождение элементов из стекла приводит к изменению состава раствора, в котором могут протекать процессы сорбции и образования коллоидов. Например, присутствующее в растворе железо (как примесь грунтовой воды или продукт коррозии канистры) может образовывать с перешедшим из стекла кремнием Fe-Si-коллоиды. Образующиеся коллоиды влияют на процессы коррозии, изменяя состояние насыщения раствора и pH. Вещества из раствора и стекла могут сорбироваться и удерживаться поверхностным слоем.
- 6) Осаждение. Состав раствора может изменяться вплоть до насыщения его растворенными компонентами стекла, в результате чего они осаждаются на поверхности. Осаждение также может происходить в результате реакции веществ окружающей среды со стеклом или измененным слоем. Осажденный слой возникает около наружной поверхности слоя геля. Он может состоять как из аморфных, так и кристаллических фаз, содержащих элементы стекла и окружающей среды.

- 7) Эрозия происходит вследствие комбинации химических и механических эффектов, которые могут иметь место при очень высокой скорости течения в растворах, содержащих абразивные компоненты.
- 8) Выветривание. При воздействии на стекло среды, содержащей пар или радиоактивные газы, такие, как CO_2 , или при непостоянном (прерывистом) контакте с водой, говорят о механизме выветривания. Этот вид коррозии стекла характерен для природных и старинных стекол, а также для остеклованных отходов открытого хранения. На сохранность застеклованных отходов влияют такие факторы, как
- 1) Время. Кинетику коррозии стекол можно описать уравнением:

$$Q = at^{1/2} + bt,$$

где Q – количество щелочного компонента, экстрагированного из стекла; t – время реакции; a , b – эмпирически определяемые константы, зависящие от состава стекла. Первый член учитывает вклад диффузии в высвобождение щелочных ионов в процессе ионного обмена, второй – вклад растворения решетки стекла в экстракцию щелочных ионов и кремнезема.

- 2) Температура. Поскольку хранилище радиоактивных отходов является термоизолятором, теплота, генерируемая ими в результате радиоактивного распада, ведет к росту температуры канистры. Равновесная температура в хранилище зависит от загрузки отходами, их возраста и теплового содержания, параметров канистр, используемых компонентов системы изоляции, геологии места и времени после захоронения. В течение термального периода, длящегося 300 - 500 лет, температура канистр с отходами может быть достаточно высока: 90 – 250°C. Считается, что 90°C – это максимальная температура на поверхности канистры, содержащей отходы оборонной промышленности. Скорость выноса всех элементов увеличивается с повышением температуры раствора. Так, скорость выщелачивания натрия из боросиликатного стекла при повышении температуры от комнатной, до 280°C увеличивается от 10^{-7} до 10^{-1} г/(см².сут).
- 3) pH – раствора играет критическую роль в определении химической прочности стекол. Между коррозией боросиликатного стекла и pH раствора имеется параболическая зависимость. Минимальное изменение стекла происходит в растворах с pH в интервале 6-8,5, где коррозия контролируется диффузией компонентов. Этот интервал pH свойственен многим грунтовым водам.
- 4) Состав раствора Наиболее вероятными коррозионно-активными флюидами в захоронении являются грунтовые воды, состав которых связан с геологией места захоронения. Изучение выщелачивания остеклованных отходов в силикатном растворе, имитирующем грунтовую воду потенциального хранилища и содержащем силикаты и гидроксиды железа показало, что образованные в нем поверхностные слои имеют большую склонность к растворению по сравнению со слоями, образованными в деионизированной воде.
- 5) Геология захоронения. Глубина выщелачивания стекол, после выдержки в течение года при 90°C в гранитной среде в присутствии бентонита, увеличивается в 5 раз, а в присутствии гранита уменьшается в 2 раза. Ускоряющее воздействие глины ослабевает со временем, приближаясь к значениям для чистой воды. Наличие кальция в грунтовой воде уменьшает вынос многих радионуклидов из стекла из-за замещения кальцием щелочных элементов в структуре стекла.
- 6) Материал упаковки. Металлический контейнер, в который упакована форма отходов, обеспечивает герметичность в течение длительного времени и контролируемое высвобождение радионуклидов после его разрушения, т.е. контейнер является следующим после стекла барьером для выноса радионуклидов в окружающую среду. Такие металлы, как Cu, Sn, Ti не влияют на выщелачиваемость стекла, Al и Pb значительно уменьшают скорость выщелачивания благодаря образованию в поверхностном слое стойких фаз.
- 7) Скорость течения потока. При разработке сценариев хранения в геологическом могильнике радиоактивных отходов нельзя игнорировать вероятность их взаимодействия с протекающей грунтовой водой. Скорость выщелачивания элементов или потери массы стекла в проточных

условиях выше, чем в статических условиях. Увеличение скорости выщелачивания с повышением скорости течения потока имеет тенденцию к снижению и, при высоких скоростях потока становится независимой от скорости течения воды.

- 8) Отношение площади поверхности стекла к объему выщелачивателя, SA/V. На отношение SA/V в хранилище влияют свойства всех элементов системы изоляции отходов по удержанию воды от контакта со стеклом. Геология захоронения также определяет величину этого параметра: хранилище в солевых формациях более сухое по сравнению с хранилищем в гранитах. Обычно чем выше значение SA/V, тем выше скорость выщелачивания.

- 9) Давление. Давление на форму отходов является функцией глубины хранения и геологии среды. Его может оказывать как горная порода, так и гидросфера. В этих условиях важную роль играют механические характеристики отвержденных отходов, в частности, прочность на сжатие. На ранней стадии (до 1 мес.) при температуре 90°C давление вплоть до 10 Мпа (около 10^7 Н/м²) не оказывает заметного влияния на стойкость боросиликатного стекла и механизм его выщелачивания. Давление 10 Мпа соответствует гидростатическому давлению, действующему на глубине 100 м, кроме того, это давление соответствует верхнему пределу давления, при котором сохраняется целостность оборудования хранилища.

Важной задачей является прогнозирование поведения остеклованных отходов в условиях реального захоронения в течение большого периода времени (10^3 - 10^5 лет), по истечении которого форма отходов становится безопасной. Для экстраполяции результатов экспериментов, длящихся от нескольких часов до нескольких лет, на такой длительный период времени используются термодинамические и кинетические модели поведения стекла. Один из подходов к долгосрочному прогнозированию коррозионного поведения остеклованных отходов состоит в изучении природных аналогов. Возраст природных стекол – от сотен тысячелетий до миллионов лет, в течение которых они выдерживали перепады температуры и воздействие окружающей среды. При неопределенности многих деталей истории, само длительное существование и обширное распространение говорит об их высокой стойкости.

Важное место в процессе старения остеклованных отходов занимают девитрификация (расстекловывание) отходов и радиационное повреждение, вносящее свой вклад в физические и химические аспекты стойкости этих материалов. Введение в расплав стекла оксидов отходов может сдвигать области стеклообразования, границы стабильных и метастабильных фаз на диаграмме состояния системы, изменять параметры кристаллизационной способности стекол (температурный интервал кристаллизации, ее верхнюю температуру, скорость роста кристаллов). Самопроизвольная кристаллизация в стеклах считается нежелательным процессом. Она возникает при введении оксидов отходов в количествах, превышающих пределы их растворимости. Кроме того, кристаллизация стекла может произойти, если стекла не закаляются или при закалке стекла происходит медленное охлаждение в его толще. Девитрификация может происходить и в процессе хранения остеклованных отходов. Свойства отвержденных отходов при их хранении изменяются и под воздействием теплоты, возникающей при ядерном распаде, радиационном повреждении, причем эти процессы по-разному протекают в гомогенных и негомогенных материалах.

Негомогенность в стеклах на микроструктурном уровне реально существует всегда. Дисперсия фазы с размером зерен 0,5 – 5 мкм, образующиеся на стадии кальцинации и плавления стекла с радиоактивными отходами, в процессе варки стекла укрупняются и осаждаются, причем образующийся осадок по своим свойствам заметно отличается от массы расплава. Эта седиментация дисперсных фаз изменяет физические свойства расплава, что осложняет технологический процесс остекловывания отходов.

Скорость выщелачивания элементов из частично девитрифицированных боросиликатных стекол по сравнению с гомогенными увеличивается в 3 - 5 раз. Общее количество закристаллизованного материала в остеклованных отходах после длительного хранения будет небольшим, в наихудшем случае даст 5 - 10 кратное увеличение скорости выщелачивания. Ускоренная коррозия идет по границам зерен (на границе раздела кристалл/аморфная фаза).

Весьма важна проблема влияния внутренней радиоактивности материалов на их долговременные характеристики ядерных отходов, т.к. в течение нескольких сотен лет после захоронения остеклованные отходы будут подвержены воздействию спектра радиации. Радиация может воздействовать на стабильность стекол посредством индуцированного повреждения твердого тела и образования новых фаз в структуре стекла, что увеличивает подвергаемую воздействию эффективную площадь поверхности. Переданная твердому телу энергия расходуется на разрыв межмолекулярных связей и смещение атомов, в результате возникают вакансии, междоузельные атомы, свободные электроны, дырки и валентно ненасыщенные координационные группы. Радиация также воздействует на воду, воздух и водяной пар, окружающие захороненное стекло, приводя к образованию разнообразных коррозионных радиолитических продуктов, включая азотную и карбоксильную кислоты, перекись водорода и радикалы типа $\text{HO}_2^\cdot$ и $\text{O}_2^\cdot$. Эти радиолитические продукты влияют на стабильность стекла. Аккумулирующиеся в остеклованных отходах радиационные эффекты, приводящие к структурным и химическим изменениям на атомном уровне, могут стать причиной изменения объема, запасенной энергии, твердости и изломостойкости стекла, а также скорости выщелачивания, что необходимо учитывать при размещении ядерных отходов.

5. УНИЧТОЖЕНИЕ РАО ЯДЕРНЫМ ВЗРЫВОМ

Уничтожение РАО подземными ядерными взрывами не проходит прежде всего по политическим причинам в связи с договором по нераспространению ядерного оружия и запрещением его испытаний. Невозможно доказать, что ядерный взрыв будет использован только в мирных целях. Идея трудно осуществима и по практическим соображениям: из-за сложностей транспортировки заметного количества РАО на единственное сейчас возможное в России место подземных взрывов - на территорию Северного ядерного полигона России (о. Новая земля).

Таким образом, изъятые из обращения радионуклиды можно разделить на два вида: находящиеся на хранении и в захоронениях. Основная идея хранения – радионуклиды должны находиться в форме, удобной для переработки их будущими поколениями. Поэтому они представляют собой ненарушенные сборки (например, отработанные ТВЭЛы ядерных реакторов) либо в легко перерабатываемой отвержденной форме. Основные проблемы здесь – предотвращение перегрева хранимых объектов из-за собственного излучения, разрушения из-за термодинамической нестабильности или коррозии со стороны внешних флюидов. Основная идея захоронения – радионуклиды не должны наносить вред окружающей среде и не должны быть легко извлечены и переработаны в оружейные материалы. В этом случае используется термически стойкие и трудно растворимые отвердители, делящиеся материалы смешиваются с сильными гамма-излучателями (часто – изотопами опасного элемента), что делает сам контакт с ними опасным мероприятием, а переработка возможна только на сложном промышленном оборудовании с применением манипуляторов или роботов.

Теоретически существующая возможность изготовления из отработанного ядерного топлива ядерного оружия создает угрозу его распространения. Поэтому сейчас предлагается прекращения оборота высокообогащенных радиоактивных материалов, для чего необходимо обеспечить его безопасное хранение. На 2000 г. в России хранилось 14000 т отработанного топлива. В США – в пять раз больше. При этом проблему отработанного ядерного топлива увязывают с проблемой нераспространения ядерного оружия и экологической реабилитацией загрязненных регионов. С этой целью с американской организацией «Траст по нераспространению ядерного оружия» (NPT) разработан проект, в соответствии с которым предлагается организовать на территории России временное хранение 10 тысяч тонн иностранного топлива. Эксперты подсчитали: в течение 10 лет будет выручено 15 млрд долларов при себестоимости менее 4 млрд. При этом не менее 20% прибыли пойдет на решение проблем экологии.

6. ВЫВОД ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЯДЕРНЫХ УСТАНОВОК

Заключительная часть ядерного топливного цикла включает в себя такие этапы, как вывод из эксплуатации ядерных установок, демонтаж оборудования, его переработка с рециклированием

материалов и захоронением отходов, дезактивация и рекультивация территории, восстановление биосистемы в окружающей среде и т.п. По мере исчерпания ресурса ядерных установок заключительная стадия ЯТЦ становится все более актуальной, но следует помнить, что консервирование, демонтаж, очистка элементов конструкций АЭС, промышленных реакторов, радиохимического оборудования от радионуклидов, дезактивация деталей конструкций, помещений и окружающей территории, переработка конструкционных материалов (например, переплавка и очистка стали) представляет собой сложную и до сих пор не имеющую адекватного решения задачу. Поэтому реализация концепции «зеленой лужайки», т.е. снос предприятия ядерной индустрии и восстановление на его месте исходной природной среды обитания, потребует существенных усилий ученых и инженеров, а также больших затрат.

Радиационная опасность остановленных промышленных реакторов обусловлена активацией быстрыми нейтронами металлоконструкций (с образованием радиоактивных нуклидов кобальта, железа и марганца), азота (с образованием углерода-14) и лития (с образованием трития). Кроме того, в результате многочисленных аварий, имевших место при эксплуатации первых реакторов, в графитовых кладках находится относительно большое количество продуктов деления урана, попавшего в графитовые кладки при сверлении разрушившихся тепловыделяющих элементов, частично с образованием карбидов. Особую опасность представляют углерод и тритий, которые могут активно участвовать во всех биологических процессах и практически не выводятся из организма человека. Аварии и длительная эксплуатация реакторов привели к накоплению дефектов графитовых кладок реакторов типа РБМК (растрескивание, усадка и распухание блоков, искривление колонн).

К сожалению, в настоящее время отсутствуют способы оценки несущей способности конструкций энергетических атомных реакторов в период 30-50 лет. Следствием этого является невозможность определения срока службы металлоконструкций ввиду неопределенности их состояния и, соответственно, отсутствие оптимальных вариантов укрепления металлоконструкций, что ведет к задержке работ по снятию с эксплуатации. Кроме того, не разработаны способы демонтажа и обращения с образующимися при этом отходами разного уровня и разных видов радиоактивности. При выполнении работ по снятию с эксплуатации промышленных реакторов необходимо учитывать следующие обстоятельства: - все остановленные реакторы расположены в местах с большим количеством грунтовых вод и являются активными их загрязнителями, т.е. необходимо определение требований с последующей разработкой технических решений по предотвращению выноса радиоактивности; - на территории реакторных заводов имеются захоронения и хранилища радиоактивных отходов разных типов; - при разборке графитовых кладок реакторов А, АИ, и АВ-2 (ПО «Маяк») необходимо учитывать, что кладки имеют большие каверны, заделанные пастой на основе бакелитового лака

Серьезную проблему представляет утилизация атомных кораблей (в первую очередь – атомных подводных лодок) и их реакторов.