

4. ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

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**).

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.

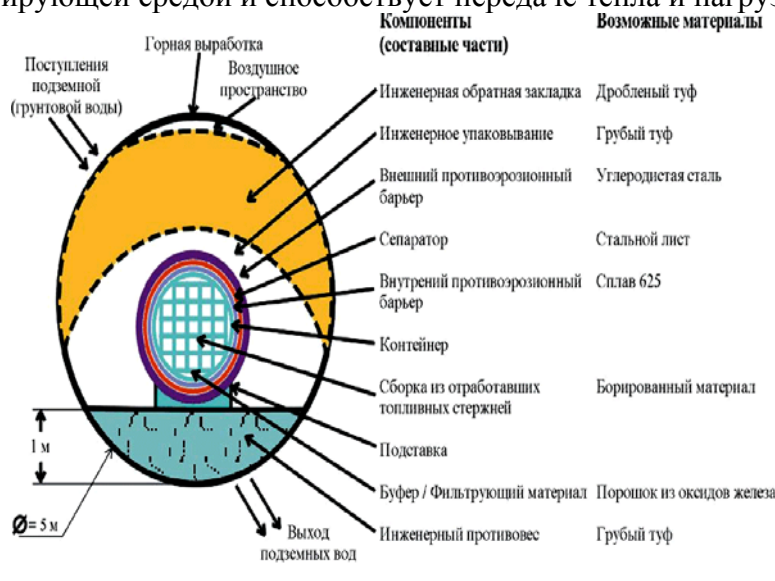


Рис.10. Схема захоронения ОЯТ и высокорadioактивных РАО.



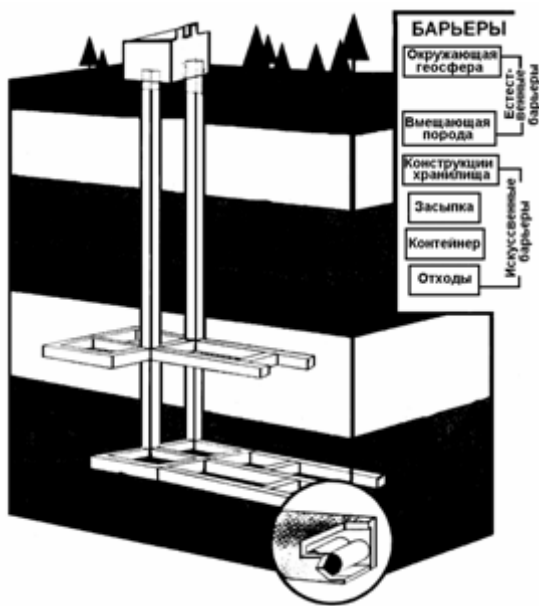
Рис.11. Многобарьерная система изоляции радиоактивных отходов

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)
- 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. 12. Многобарьерная концепция глубинного захоронения.

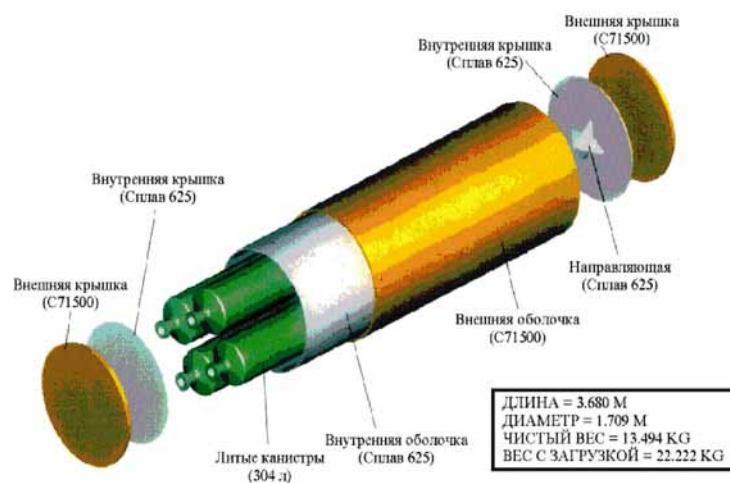


Рис.13. Контейнер для высокоактивных отходов

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, непутия-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.

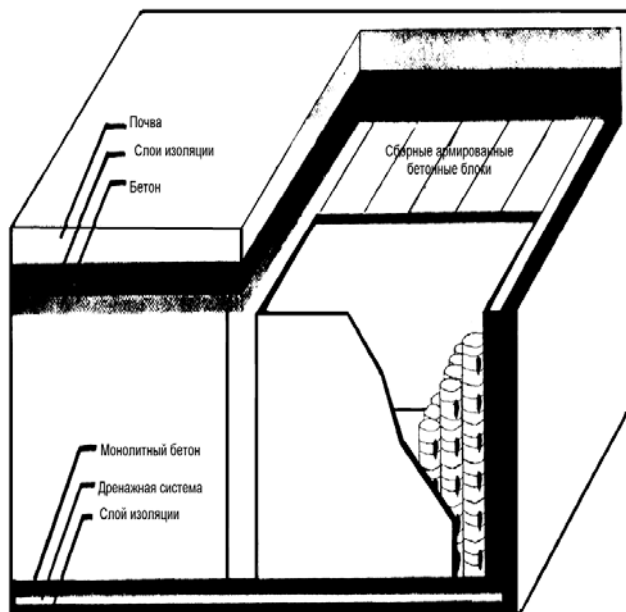
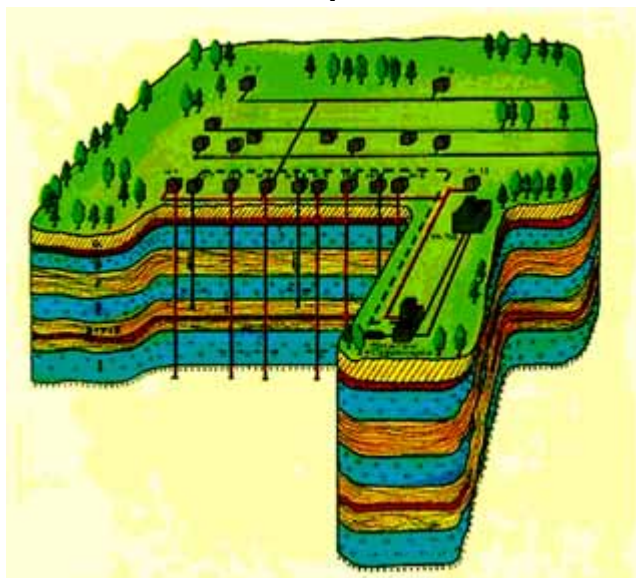


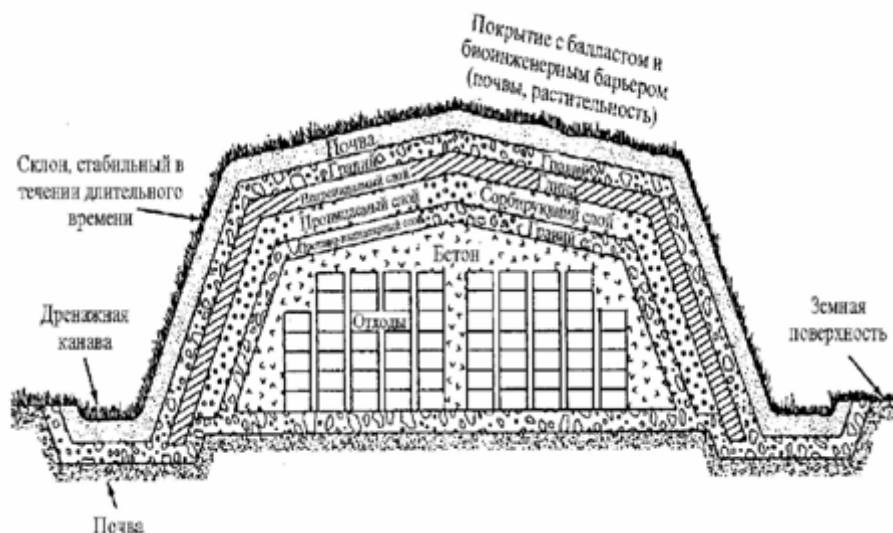
Рис. 14. Разрез установки для захоронения отходов низкого уровня в Дуковани, Чешская Республика

4.2 Подземное захоронение жидких РАО



В России в трех местах продолжается закачка жидких РАО под землю. Это происходит на производственных площадках Красноярск-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 хранилища ЖРО в I и II горизонтах от русла Енисея на протяжении 20-25 км.

Рис.16. Схема курганного могильника РАО. Инженерные сорбирующие водоотводящие барьеры в разрезе курганного могильника низко-средне активных отходов.

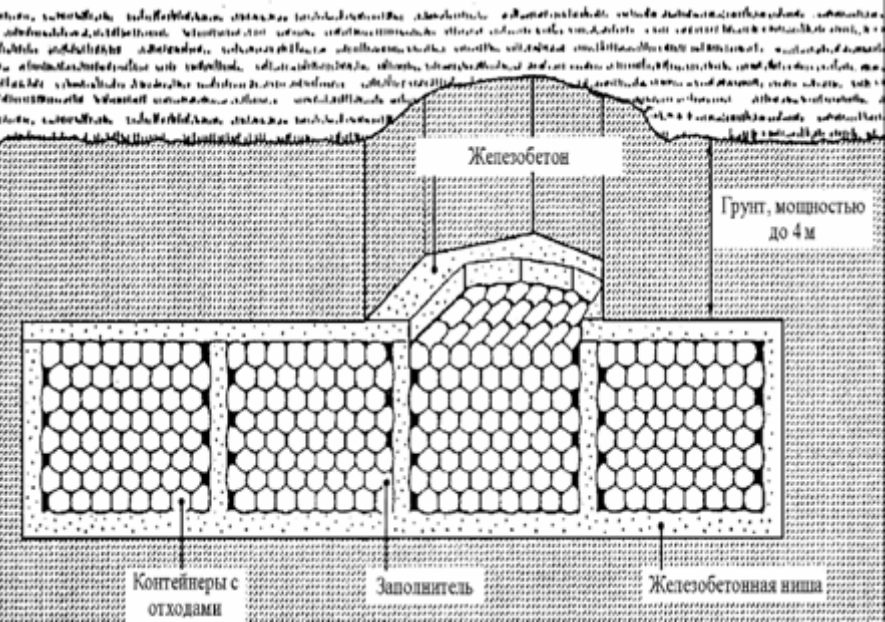
Средне- и высокоактивные РАО, а также отработанные органические вещества (радионуклидный состав жидких отходов ГХК представлен в Табл.2), подаются на полигон глубинного удаления через станцию подготовки. При этом жидкие отходы закачиваются в несколько десятков скважин. В большинстве скважин после закачки отходов наблюдается значительное повышение температуры (до 160°С), 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°С.

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 10 ⁷ (5 10 ⁻⁴)	1,1 10 ⁵ (3 10 ⁻⁶)
Cs-137	1,1 10 ¹⁰ (0,3)	(0,37-1,48) 10 ¹⁰ (0,1-0,4)	1,5 10 ⁵ (4 10 ⁻⁶)
Ce-144	2,8 10 ¹¹ (7,5)	3,7 10 ⁹ -	3,7 10 ⁴ (10 ⁻⁶)
Ru-106	3,7 10 ¹⁰ (1,0)	3,7 10 ⁴ (0,1)	10 ⁻⁶
Суммарная бета-активность	(11-78) 10 ¹⁰ (3-21)	3,7 10 ⁸ -2 10 ¹⁰ (0,01-0,5)	7 10 ⁴ -1,8 10 ⁶ (2 10 ⁻⁶ -5 10 ⁻⁵)
Трансурановые элементы , мкг/л			
Pu-239	100-500	10-30	<1
Am-241	170	-	-
Np-237	400	-	-
Th-232	200-300	-	-

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".

Рис.17. Усиленный траншейный могильник для низко- и средне активных отходов

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

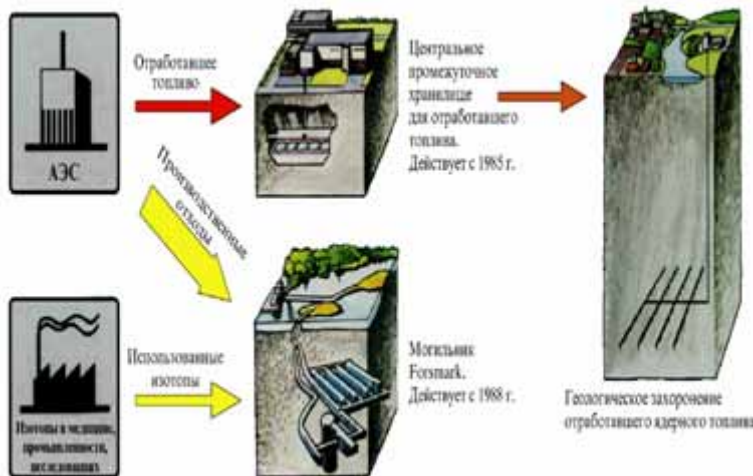
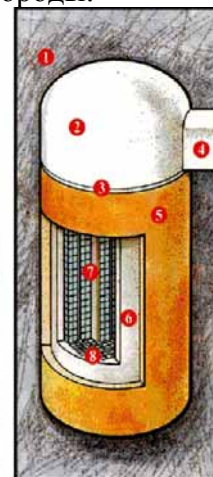
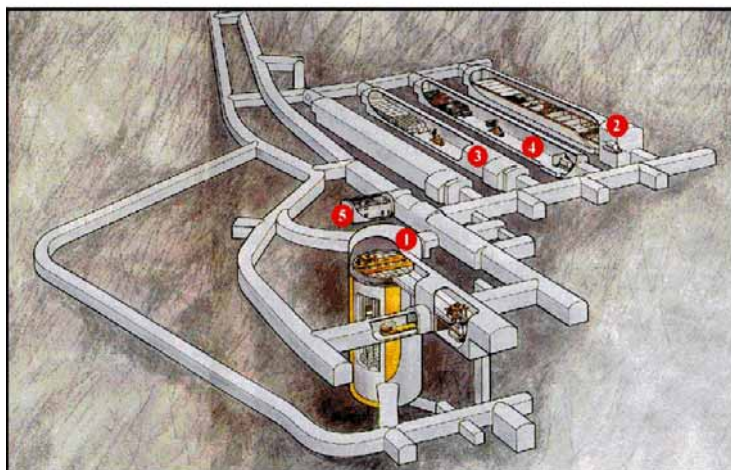


Рис.18. Схема захоронения и хранения РАО в Швеции

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.



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.

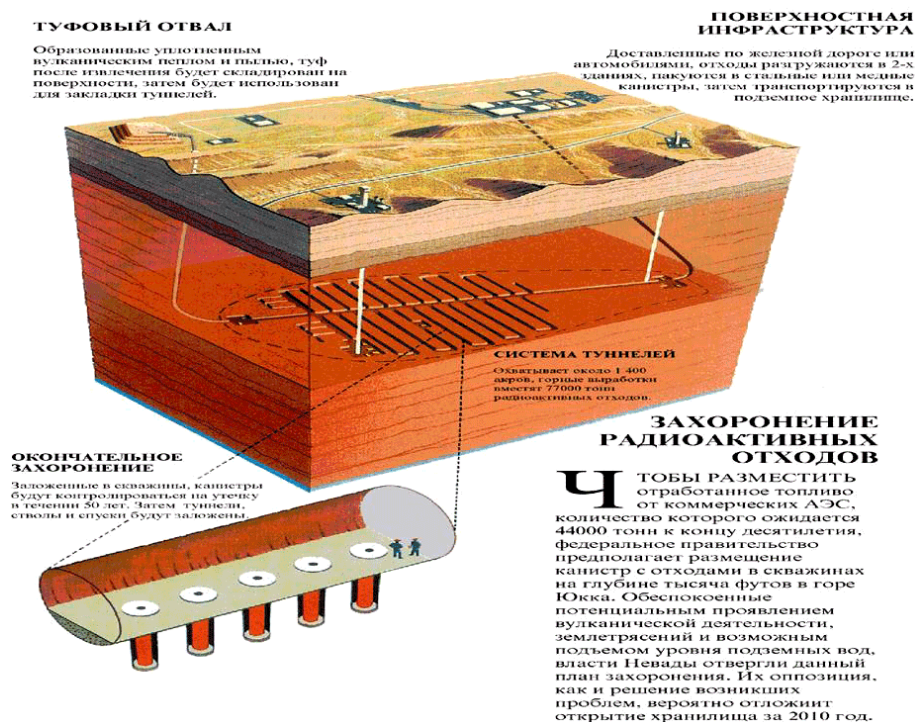


Рис.20. Геологический могильник РАО в США (Юкка).

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 деллокализации 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.

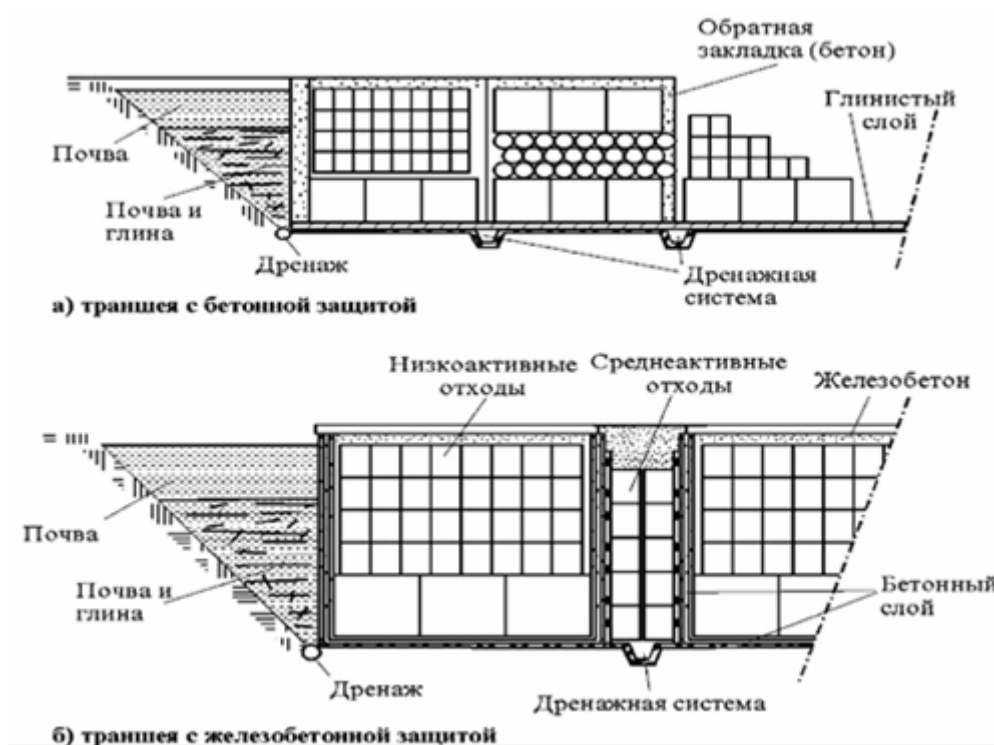


Рис.21. Пункт захоронения РАО во Франции (Ла-Манш).

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 коррозионо-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 адсорбционноактивных 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	Кальцина т в графитов ой 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, °C	~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, прокорродировавшего 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.

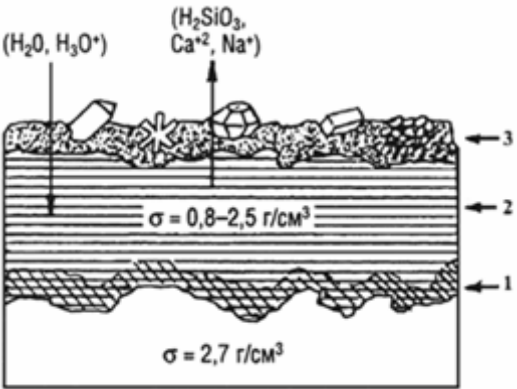


Рис. 22. Поверхностные слои выщелоченного стекла:
1, 2, 3 – диффузионный, гелевый и осадочный слои с аморфными и кристаллическими частицами соответственно

Известны следующие механизмы коррозии стекла.
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, B) 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 CO₂, 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.
- 9) На сохранность застеклованных отходов влияют такие факторы, как
- 10) 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.

1) 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).

2) 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.

3) 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.

4) 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.

5) 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.

6) 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.

7) 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.

8) 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/м^2) 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.