

УДК 621.039.7

Ю. А. Ольховик

ГУ "Институт геохимии окружающей среды" НАН Украины, г. Киев

О КОНДИЦИОНИРОВАНИИ ЛАВОВЫХ ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАСС
ОБЪЕКТА "УКРЫТИЕ"

Рассмотрен химический состав и свойства лавовых топливосодержащих масс (ЛТСМ) объекта "Укрытие". Отмечена необходимость их дальнейшего кондиционирования для обеспечения безопасности длительного хранения и захоронения в геологическом хранилище. В качестве оптимального метода кондиционирования предложено совместное остекловывание ЛТСМ и борсодержащих жидких радиоактивных отходов (ЖРО) АЭС с использованием индукционного плавителя "холодный тигель" (ИПХТ).

Ключевые слова: боросиликатное стекло, остекловывание, лавовые топливосодержащие массы, жидкие радиоактивные отходы, высокоактивные отходы.

Согласно утвержденной в 2001 году Стратегии преобразования объекта "Укрытие" [1] преобразование объекта "Укрытие" (ОУ) в экологически безопасную систему предусматривает в будущем извлечение ЛТСМ из ОУ и перевод их в контролируемое безопасное состояние.

В составе ЛТСМ находится около 90 тонн облученного ядерного топлива, т. е. около половины радионуклидов, накопленных в активной зоне энергоблока № 4 к моменту Чернобыльской аварии [2]. Химический состав ЛТСМ, в отличие от известных матриц остеклованных высокоактивных отходов, характеризуется высоким содержанием SiO_2 , низким содержанием Al_2O_3 , отсутствием бора, фосфора, редкоземельных элементов. Относительно высокое содержание MgO однозначно связано с участием минералов группы серпентина $\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ в формировании ЛТСМ. В качестве примера на рис. 1 приведены усредненные данные по 18 образцам коричневой керамики из парораспределительного коридора (ПРК). Данные получены по результатам эмиссионного спектрального анализа с относительной точностью до 20%. Пересчет данных спектрального анализа в традиционную форму химического состава в окислах представлен в табл. 1.

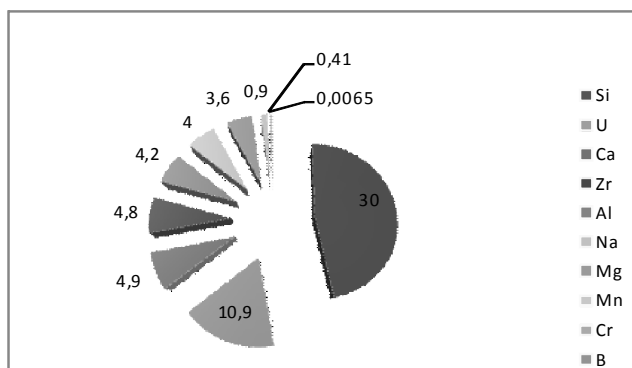


Рис. 1. Элементный состав коричневой керамики из ПРК [2]

Современные представления о формировании ЛТСМ предполагают, что химический состав лав сформирован, главным образом, при взаимодействии высокотемпературного расплава, состоящего из UO_2 и ZrO_2 , с бетоном реакторных конструкций и с серпентинитом из основания реактора. Это находит подтверждение при вычитании из валового состава ЛТСМ топливных (U, Zr) и серпентинитовых (Mg, Si) компонентов. Расчеты дают результат, близкий к валовому составу строительного бетона, обычно применяемого в бывшем СССР при строительстве бетонных конструкций реакторов, но с несколько повышенным содержанием Na_2O . Возможно, это связано с особенностями состава строительных материалов, использованных при сооружении реакторных помещений Чернобыльской АЭС.

Фактически, ЛТСМ представляют собой застывшую суспензию, дисперсионной средой которой является стекловидная силикатная матрица, а твердая дисперсная фаза представлена большим количеством разнообразных включений, среди которых установлены оксиды урана, уран-цирконий-кислородная фаза $\text{U}_3\text{Zr}_7\text{O}_{22}$, циркон ("чернобылит") и металлические глобулы [2].

Таблица 1. Химический состав ЛТСМ и конструкционных материалов ОУ, мас. %

Оксид	Кер-ка из пом. 304/3 [2]	Кер-ка из пом. ББ-2 [2]	Коричневая кер-ка [3]	Черная кер-ка [3]	Строительный бетон* АЭС [4]	Серпентин (без летучих компонентов) [5]
SiO_2	65,2	66,9	58,5	63,2	73,6	51,6
CaO	6,2	4,8	6,1	6,6	11,5	—
ZrO_2	5,4	5,1	6,0	5,7	—	—
Na_2O	5,7	2,0	4,9	5,5	2,9	—
BaO	0,1	0,1	0,2	0,2	—	—
Al_2O_3	6,9	—	6,3	8,1	9,4	—
MnO	1,8	0,3	0,5	0,4	0,1	—
Fe_2O_3	0,5	1,8	1,2	—	1,8	—
MgO	3,5	8,9	6,4	5,3	0,7	48,4
UO_2	4,7	10,0	10,0	5,0	—	—

* — макрокомпоненты

Основная часть активности в ЛТСМ сосредоточена в микровключениях размером 10—25 мкм, что совпадает с размерами зерен 20 мкм диоксида урана, спрессованных в топливную таблетку тепловыделяющего элемента реактора РБМК. По экспериментальным оценкам массовая доля урана в микровключениях составляет 60—70 % [2]. Микровключения занимают сравнительно малый объем (около 5 %) ЛТСМ, но содержат значительную часть (порядка 70 %) общей активности.

По-видимому, сохранение зерен UO_2 в расплаве с высоким содержанием кремнезема при температурах более 1600 °C связано с особенностями поведения диоксида урана в силикатных системах. Так, в системе $UO_2-SiO_2-Na_2SiO_3$, где нет избытка SiO_2 , растворимость UO_2 не наблюдается и UO_2 не реагирует с SiO_2 при температурах 1750—1800 °C [6].

В 1986 году в Институте металлофизики АН УССР была выполнена оценка энергии активации E_a процесса растворения UO_2 в чистом SiO_2 . Экспериментальным путем установлено значение $E_a=(5\pm 0,5)$ эВ, что означает крайне медленную скорость процесса при температуре ниже 2000 °C. Однако добавление к расплаву 10 % Al_2O_3 , равно как и ZrO_2 , приводит к заметному ускорению скорости растворения [4].

По-видимому, сохранность зерен UO_2 в ЛТСМ, несмотря на присутствие в них заметных количеств Al_2O_3 и ZrO_2 (табл. 1), может быть связана с высокой скоростью остывания лав в условиях значительных температурных градиентов и интенсивного газовойделения, что привело к наличию в матрице ЛТСМ внутренних напряжений, пористости и значительной неоднородности. Вследствие воздействия указанных факторов ЛТСМ представляют собой хрупкое пористое вещество, для которого характерны невысокая механическая прочность, эрозия поверхности (пылеобразование), высокая скорость выщелачивания урана и радиоизотопов цезия, неустойчивость в условиях прямого контакта с водой, что однозначно приводит к выводу о необходимости кондиционирования ЛТСМ для обеспечения безопасности последующего захоронения. Дополнительным аргументом в пользу кондиционирования служит неопределенность оценок относительно возможности разрушения материала лавы с появлением пылеватых частиц из-за распухания высокоактивных микровключений в результате концентрированного самооблучения. До настоящего времени нет единой точки зрения о характере долговременного (около 100 лет) поведения лавы.

Поэтому основной задачей кондиционирования ЛТСМ можно считать их преобразование до состояния гомогенного и устойчивого к воздействию природных факторов материала, приемлемого для безопасного длительного хранения и последующего захоронения в геологическом хранилище. Этот

процесс преобразования ЛТСМ должен обеспечить растворение зерен UO_2 и равномерное распределение урана и наработанных изотопов трансурановых элементов (в первую очередь изотопов плутония) в матрице, свойства которой смогут на длительный период обеспечить изоляцию долгоживущих радионуклидов от окружающей среды. При этом матрица должна быть устойчивой к радиационному воздействию, прежде всего к α -распаду содержащихся в ней трансурановых элементов, поскольку за 100 лет в ЛТСМ дозы от α -излучения составят при наиболее консервативном рассмотрении приблизительно $1,5 \cdot 10^{16}$ α -распадов/г (10^9 рад).

В настоящее время основными матричными композициями для промышленной иммобилизации ВАО являются неорганические стекла. Выбор стекол обусловлен их свойствами — полимерной структурой и нестехиометричностью, что позволяет включать в них в определенных пределах, почти все элементы периодической системы, в том числе значительные количества оксидов компонентов ВАО.

По убеждению автора, задачи кондиционирования ЛТСМ могут быть решены путем преобразования ЛТСМ в боросиликатное стекло, известное высокой стойкостью к коррозии в водных средах, обладающее малой восприимчивостью к действию радиации и низкой чувствительностью к изменениям химического состава иммобилизуемых материалов. В связи с этим боросиликатное стекло в настоящее время является наиболее распространенной матрицей для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО). Их состав в различных странах варьируется и определяется, главным образом, различием в составе отходов (табл. 2).

При переработке ЛТСМ в боросиликатное стекло в качестве добавки могут быть применены накопленные на АЭС Украины борсодержащие среднеактивные ЖРО, представленные так называемым “солевым плавом” (кристаллогидрат нитрата, боратов и гидроксида натрия) и кубовым остатком — концентрированным раствором того же состава.

Таблица 2. Состав боросиликатных стекол с радиоактивными отходами (РАО), мас. % [7].

Стекло, страна	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Другие компоненты*
R7/T7, Франция	47,2	14,9	4,4	4,1	—	10,6	18,8
DWPF, США	49,8	8,0	4,0	1,0	1,4	8,7	27,1
Отходы Магnox, Великобритания	47,2	16,9	4,8	—	5,3	8,4	17,4
РАМЕЛА, Германия—Бельгия	52,7	13,2	2,7	4,6	2,2	5,9	18,7
Красноярск-26, Россия	48,2	7,5	2,5	15,5	—	16,1	10,2

* — включая продукты деления и актиниды

Принимается, что средний химический состав солевого плава украинских АЭС соответствует следующим значениям, г/кг: H_3BO_3 — 310; Na^+ — 180...220; K^+ — 55; Cl^- — 5; Fe^{2+} — 0,02; SO_4^{2-} — 25...95. Содержание Na_2O и B_2O_3 в солевом плаве, в пересчете на окислы, составляет 30 % и 48 %, соответственно, а их соотношение $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3=1,6$ не будет изменяться при потере летучих компонентов.

В результате совместной переплавки ЛТСМ усредненного состава (табл. 1) и “солевого плава” в соотношении 3:1 возможно формирование боросиликатного стекла с составом, %: SiO_2 — 47,6; B_2O_3 — 9,5; CaO — 4,4; ZrO_2 — 4,2; Na_2O — 18,8; Al_2O_3 — 4,0; MgO — 4,5; UO_2 — 5,6, близким по основным компонентам к стеклам, применяемым за рубежом для иммобилизации высокоактивных отходов (табл. 2).

Наиболее оптимальным методом получения боросиликатных стекол на основе ЛТСМ, по мнению автора, является ИПХТ. Плавка в “холодном” тигле позволяет проводить синтез иммобилизованных форм РАО при температурах <1800 °С с получением материалов самого разнообразного состава — от остеклованных ВАО до различных минералоподобных и кристаллических материалов, включающих ВАО. Экспериментально установлено, что при использовании метода ИПХТ для локализации оксида урана в боросиликатных стеклах полное взаимодействие расплава с иммобилизуемым компонентом происходит за более короткое время. За счет наличия в расплаве, находящемся в “холодном” тигле, местных зон перегрева и конвективного перемешивания достигается быстрое максимальное растворение оксида урана и его равномерное распределение в объеме стекломассы, чего не удастся достичь при использовании плавления в муфельной печи из-за седиментации урансодержащей фазы в донную часть стекломассы [8]. В расплавах, получаемых в ИПХТ, возможно наличие зон их перегрева с температурой до 1400...1450 °С, что в свою очередь приводит к увеличению в расплавах содержания урана в низших степенях окисления. Отмечено, что выщелачиваемость химических элементов из стекол, полученных методом ИПХТ, примерно в два раза ниже по сравнению со стеклами, изготовленными в печи сопротивления [9]. Ионы U^{4+} , как и четырехвалентные ионы других актинидов, располагаются в пустотах структурной сетки стекла между слоями. Они прочно связаны с ионами кислорода кремнекислородных тетраэдров вплоть до образования поперечных связей, “сшивающих” эти тетраэдры. Поэтому ионы U^{4+} вносят незначительный вклад в общую скорость выщелачивания урана. Напротив, ионы U^{6+} в виде уранильных комплексов, образующих цепочки, расположенные между слоями кремнекислородных тетраэдров, значительно слабее связаны с кремнекислородным каркасом стекла и дают основной вклад в выщелачивание урана [10].

Распад заключенных в боросиликатную матрицу осколочных и трансурановых радионуклидов, а также изотопов урана способен воздействовать на матрицу и вызвать снижение ее изолирующих свойств. Одним из эффектов радиационного воздействия является саморазогрев вследствие поглощения энергии радиоактивного излучения внутри матрицы. Известно, что стеклам присуще свойство увеличения растворимости при повышении температуры, что может стать причиной миграции радионуклидов из горячей матрицы в окружающую среду. Однако в случае остекловывания ЛТСМ этим фактором можно пренебречь ввиду низкого тепловыделения топлива энергоблока № 4 ЧАЭС. Проведенный в Институте проблем безопасности АЭС НАН Украины расчет (табл. 3) показал, что на текущий момент энерговыделение этого топлива незначительно, а через 100 лет составит лишь 0,04 Вт/кг U. Учитывая, что содержание урана в ЛТСМ не превышает 10 %, радиоактивный распад осколочных и трансурановых радионуклидов может быть исключен в качестве источника нагрева боросиликатной матрицы.

Еще одним фактором радиационного воздействия может быть накопление в боросиликатной матрице радиационных дефектов вследствие α -распада трансурановых элементов. Радиационное воздействие приводит к изменению объема стекла, причем, в зависимости от состава стекла, он может как увеличиваться, так и уменьшаться. Для гомогенных боросиликатных стекол доза насыщения, выше которой объем стекла остается практически постоянным, составляет около 10^{18} α -распадов/г (10^{11} рад). Максимальная степень изменения объема стекла под воздействием радиации находится в пределах $\pm 1,2$ % [11]. Следует подчеркнуть, что при соотношении щелочей к кремнию на уровне 0,3...0,4 (как в потенциальном боросиликатном стекле на основе ЛТСМ) объем стекол при радиационном воздействии остается постоянным.

Таким образом, преобразование ЛТСМ в боросиликатную, гомогенную, устойчивую к внутреннему радиационному облучению и стойкую к воздействиям

Таблица 3. Расчетное удельное энерговыделение топлива энергоблока № 4, Вт/кг U

Радионуклид	2015 г.	2060 г.	2090 г.	2120 г.
^{241}Am	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$2,55 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-5}$
^{238}Pu	$4,20 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
^{239}Pu	$3,78 \cdot 10^{-3}$	$3,71 \cdot 10^{-3}$	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$3,70 \cdot 10^{-3}$
^{240}Pu	$5,25 \cdot 10^{-3}$	$5,13 \cdot 10^{-3}$	$5,11 \cdot 10^{-3}$	$5,09 \cdot 10^{-3}$
^{137}Cs	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$8,33 \cdot 10^{-3}$	$4,18 \cdot 10^{-3}$
^{90}Sr	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$8,89 \cdot 10^{-3}$	$4,28 \cdot 10^{-3}$
^{241}Pu	$6,11 \cdot 10^{-4}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$3,90 \cdot 10^{-6}$
^{147}Pm	$9,09 \cdot 10^{-5}$	0	0	0
^{90}Y	$2,30 \cdot 10^{-1}$	$7,70 \cdot 10^{-2}$	$3,71 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$
В с е г о	0,47	0,12	0,07	0,04

факторов окружающей среды матрицу может рассматриваться как одно из возможных решений сформулированной в Стратегии преобразования объекта “Укрытие” задачи перевода топливосодержащих масс в контролируемое безопасное состояние.

Использование серийно выпускаемого высокочастотного генератора мощностью 300 кВт и с частотой 0,44 МГц способно обеспечить формирование в ИПХТ производительности по расплаву около 40 кг/ч. Такой производительности плавителя

достаточно, чтобы переработать в боросиликатное стекло находящиеся в объекте “Укрытие” 1200 тонн ЛТСМ за достаточно ограниченный период. Однако предварительно должны быть проведены масштабные научно-исследовательские работы для определения оптимальных соотношений материалов ЛТСМ, с присущими им вариациями химического состава, и боросодержащих ЖРО с тем, чтобы получаемая матрица обладала высокой гидrolитической устойчивостью и гомогенностью.

Автор выражает благодарность В. М. Рудько за помощь при подготовке статьи.

Список использованной литературы

1. Стратегия преобразования объекта “Укрытие” : Утверждена решением межведомственной комиссии по комплексному решению проблем Чернобыльской АЭС. Протокол № 2 от 12 марта 2001 г.
2. Ядерное топливо в объекте “Укрытие” Чернобыльской АЭС / Р. В. Арутюнян, Л. А. Большов, А. А. Боровой, Е. П. Велихов, А. А. Ключников. — М. : Наука, 2010. — 240 с.
3. Отчет о состоянии безопасности объекта “Укрытие”. Т. 1. [Электронный ресурс]. — Режим доступа : http://www.chnpp.gov.ua/index.php?option=com_content&view=article&id=157&lang=ru
4. Арутюнян Р. В. Физические модели тяжелых аварий на АЭС / Р. В. Арутюнян, Л. А. Большов, А. Д. Васильев, В. Ф. Стрижов. — М. : Наука, 1992. — 232 с.
5. Геологический словарь. Том 2. — М. : 1978. — 455 с.
6. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып. 5. — Л. : Наука, 1991. — 416 с.
7. Ожован М. И. Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов / М. И. Ожован, П. П. Полужков // Безопасность окружающей среды. — 2010. — № 1. — С. 112—115.
8. Матюнин Ю. И. Исследование урансодержащих боросиликатных стекол, синтезированных в индукционном плавителе с холодным тиглем (ИПХТ) / Ю. И. Матюнин, С. В. Юдинцев // Вопросы радиационной безопасности. — 2000. — № 1. — С. 15—23.
9. Стекла для иммобилизации отходов низкого и среднего уровней радиоактивности / Н. П. Лаверов, Б. И. Омеляненко, С. В. Юдинцев, С. В. Стефановский, Б. С. Никоненко // Геология рудных месторождений. — 2013. — Т. 55, № 2. — С. 87—113.
10. Veal B. W. Actinides in silicate glasses / B. W. Veal, J. N. Mundy, D. J. Lam // Handbook of the physics and chemistry of actinides. — Petterdam : Elsevier, 1987. — P. 271—309.
11. Ewing R. C. Radiation effects in nuclear waste forms for high level radioactive waste // R. C. Ewing, W. J. Weber, F. W. Clinard // Progress in Nuclear Energy. — 1995. — V. 29, № 2. — P. 63—127.

Получено 20.11.2014