

В некотором смысле обратная ситуация наблюдается в случае действия излучения на коэффициент распределения плутония при радиационном накоплении кислых эфиров (см. рис. 3, б). Сопоставление данных по зависимости коэффициента распределения плутония от радиационно-химического накопления ДБФ с данными модельных опытов со специально вводимым ДБФ [12] в растворах алифатических углеводов дает достаточно хорошее совпадение результатов не только по характеру изменения, но и по абсолютным значениям коэффициентов распределения плутония.

В случае ароматического разбавителя коэффициенты распределения плутония, измеренные в системах, содержащих алифатический и ароматические углеводороды, не совпадают при одинаковой концентрации радиолитически образовавшихся кислых эфиров. Между тем переход к ароматическому разбавителю в модельных опытах [11] не уменьшает, а увеличивает коэффициент распределения плутония.

Поступила в Редакцию 16/IV 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Burger, E. Mac-Clanahan. *Industr. and Engng Chem.*, **50**, 153 (1958).
2. R. Wagner, E. Kunderman, L. Taule. *Industr. and Engng Chem.*, **51**, 45 (1959).
3. J. Burr. *Rad. Res.*, **8**, 214 (1958).
4. F. Williams, K. Wilkinson. *Nature*, **179**, 540 (1957).
5. K. Wilkinson, F. Williams. *J. Chem. Soc.*, 4098 (1961).
6. В. П. Шведов, С. П. Росянов. *Ж. физ. хим.*, **35**, 561 (1961).
7. J. Canva, M. Pages. *Bull. Soc. chim. France*, **5**, 909 (1964).
8. В. Купер, М. Уоллинг, мл. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958)». Избр. докл. иностр. ученых. Т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 103.
9. Mac Lafferty. *Analyt. Chem.*, **28**, 306 (1956).
10. В. Б. Шевченко, В. С. Смилов. *Экстракция*. Сборник. Вып. 2. М., Госатомиздат, 1962, стр. 257.
11. В. Б. Шевченко и др. «Радиохимия», № 3, 281 (1960).
12. В. Б. Шевченко, В. С. Смилов. «Атомная энергия», **5**, 542 (1958).

Отверждение радиоактивных отходов путем плавления в базальт*

ЯРОСЛАВ САНДЛ, ЯРМИЛА РАЛКОВА

(Институт ядерных исследований Чехословацкой академии наук, Ржеж под Прагой, Чехословакия)

УДК 621.039.7

Показано, что плавленый базальт пригоден для фиксации радиоактивных отходов с высокой удельной активностью. Найдено, что перекристаллизация стеклообразной фазы расплавленного базальта улучшает его свойства, главным образом механическую и химическую стойкости. Вычисленные коэффициенты диффузии колеблются в пределах 10^{-15} — 10^{-17} см²/сек при температурах 30—70°С.

В проблеме удаления радиоактивных отходов особое место занимает удаление отходов высокой удельной активности, образующихся в процессе переработки облученного ядерного горючего. Речь идет о манипуляции с большими количествами радиоактивных веществ, которые в виде «открытых излучателей» встречаются весьма редко. Излучение этих веществ даже за небольшое время уничтожает все высокоразвитые организмы, большинство низкоразвитых и способно вызвать необратимые изменения

даже в неорганических веществах. Поэтому отходы с высокой удельной активностью в любом случае необходимо строго изолировать от биосферы. Осуществить это можно в принципе двумя способами — захоронением отходов в геологические формации, которые не контактируют с биосферой, или переводом в химически устойчивые формы с последующим захоронением на контролируемом участке. Первый способ прост с точки зрения химической обработки, но пригоден только для стран, имеющих значительные пустынные или неиспользуемые области, и, вероятно, связан с большими транспортными расходами. Второй способ весьма эффективен и применим для всех стран, но требует больших затрат.

В течение последних десяти лет было проведено несколько экспериментальных работ по фиксации смеси продуктов деления в различных материалах на базе кремния [1—4]. В работе [5] эти исследования впервые доведены до технологических масштабов.

* Научно-исследовательская работа по этой теме проводится по договору с МАГАТЭ.

В условиях Чехословакии, страны с высокой плотностью населения, нельзя удалять высокоактивные отходы в почву без какой-либо обработки. Поэтому нами исследован второй способ с целью подбора подходящего сырья на основе многолетних традиций и опыта стеклоплавильной и керамической промышленности Чехословакии. После тщательного отбора и классификации силикатного сырья было принято изучение тех видов, которые используются для производства химически очень стойких материалов.

Прежде всего исследовались некоторые сорта керамических материалов. Вещества, полученные после их плавления, обладали удовлетворительными свойствами, но из-за сложности температурной обработки пришлось отказаться от их применения. Лучшие результаты были достигнуты при использовании простого способа изготовления технических стекол [6]. Однако присущая им высокая химическая стойкость ухудшалась под влиянием длительного облучения и повышения температуры, обусловленного распадом включенных изотопов.

Наконец, внимание сосредоточилось на плавящихся минералах типа базальта, отличающихся химической стойкостью и механической прочностью. Сведения о промышленной плавке базальта содержатся в работах [7, 8].

Критерием при выборе сырья в наших исследованиях были гидролитическая устойчивость и температура плавления [9]. Доступность сырья не является проблемой, так как запасы базальта в Чехословакии практически неисчерпаемы. Из 14 видов наиболее подходящими оказались три сорта базальта из месторождений в Гёлберге, Тешетице и Огаржице и оливинный базальт из Слапаны*, которые были детально изучены. Прежде всего исследовалась способность образцов этих сортов удерживать в твердом состоянии введенный радиоактивный изотоп. Для оценки химической устойчивости систематически наблюдалось выщелачивание фиксированного радиоактивного (относительно низкой удельной активности) изотопа водой и определялся его коэффициент диффузии в твердом теле в зависимости от температуры [10—14]. Было найдено, что перекристаллизация стеклообразной фазы расплавленного базальта приводит к повышению его механической прочности, гидролитическая стойкость материала при этом

увеличивается и движение ионов замедляется во много раз. Значения кажущихся коэффициентов диффузии, рассчитанных на основании опытов по выщелачиванию, хорошо согласуются с измеренными коэффициентами диффузии в твердом теле. Их низкие значения для цезия и стронция (менее 10^{-16} см²/сек при 30°С) соответствуют требованиям безопасности при длительном хранении.

Влияние балластных примесей

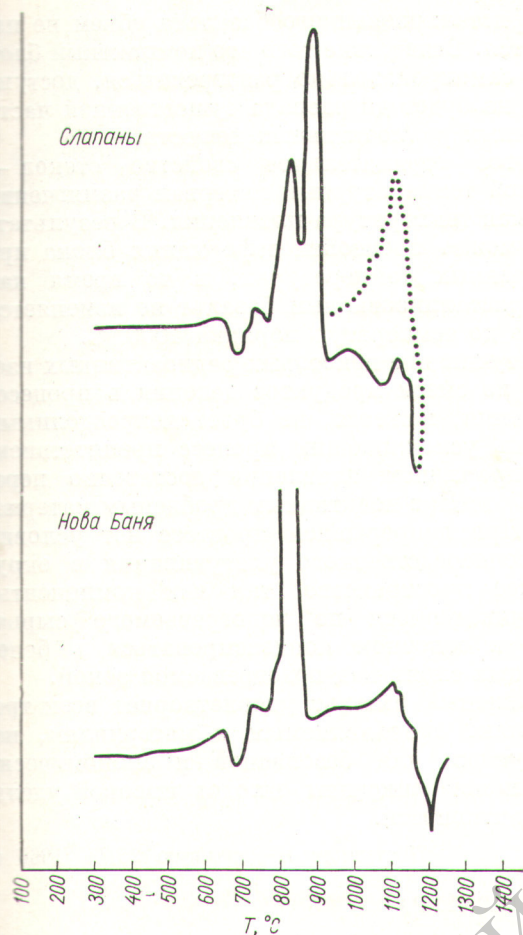
При моделировании балластных компонентов мы основывались на наиболее распространенном способе обработки облученного горючего путем растворения его в многомолярной азотной кислоте. Прежде всего следует учитывать катионы нейтрализующего агента (Na⁺), материал покрытия (Al³⁺) и продукты коррозии (Fe³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺). Кроме того, предполагалось присутствие большого количества свободной азотной кислоты и избытка аниона NO₃⁻.

Было приготовлено несколько типов растворов, содержащих отдельные указанные ионы или их смеси в разных отношениях. Ниже приводится химический состав модельных растворов, моль/л:

1. NaNO ₃	4,0	9. Пулекс-процесс (концентрированные отходы):	
2. Al(NO ₃) ₃	2,0	Na ⁺	0,5
3. Fe(NO ₃) ₃	2,0	Al ³⁺	0,1
4. HNO ₃	5,0	Fe ³⁺	0,3
5. NaNO ₃	2,0	H ⁺	5,6
Fe(NO ₃) ₃	0,85	OH ⁻	—
Al(NO ₃) ₃	0,25	NO ₃ ⁻	5,8
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,03	SO ₄ ²⁻	0,75
Ni(NO ₃) ₂	0,03	Si	0,2
6. NaNO ₃	3,0		
Al(NO ₃) ₃	0,25	10. Пулекс-процесс (нейтральные отходы):	
Fe(NO ₃) ₃	0,25	Na ⁺	5,1
7. Растворение алюминиевой оболочки:		Al ³⁺	0,08
NaAlO ₂	1,2	Fe ³⁺	0,2
NaOH	1,0	H ⁺	—
NaNO ₃	0,6	OH ⁻	0,1
NaNO ₂	0,9	NO ₃ ⁻	5,7
Na ₂ SiO ₃	0,02	SO ₄ ²⁻	0,56
8. Растворение оболочки из нержавеющей стали:		Si	0,15
Na ⁺	5,3		
Fe, Cr, Al	0,72		
SO ₄ ²⁻	3,4		
OH ⁻	0,5		

Раствор смешивали с раздробленным переплавленным базальтом из залежей в Огаржице (диаметр зерна >0,1 мм). После добавления известного количества Cs¹³⁷ с носителем образцы гомогенизировали, высушивали (110—220°С) и плавил в электрической печи Суперкантал

* Оливинный базальт из Слапаны используется для производства промышленных изделий. При этом образуется большое количество отходов в виде однократно переплавленного базальта.



Термограмма базальта (вертикальная ось — величина экзотермического или эндотермического эффекта, отн. ед.)

SM-10 при 1250°C . После полного расплавления образцы оставляли на 24 ч в выключенной печи. Из сравнения данных по выщелачиванию Cs^{137} водой в течение длительного времени с результатами ранее выполненных опытов, которые проводились без балластных примесей, следует, что ни в одном случае скорость выщелачивания цезия из твердой фазы в жидкую заметно не увеличилась. Это одновременно доказывает, что основные свойства базальтовой массы не ухудшаются. Рентгеноструктурный анализ также подтвердил, что балластные примеси в принципе не влияют на кристаллическую структуру базальта.

Улетучивание радиоактивных изотопов

Уже в первых опытах по вплавлению Cs^{137} в базальт наблюдалось заметное улетучивание

цезия, которое в некоторых случаях достигало более 30% исходного количества. Поэтому в последующих опытах исследовалась летучесть различных соединений цезия с различных поверхностей. Максимальное улетучивание отмечено при 600°C , после чего унос цезия уменьшился. Если цезий введен в расплав, дальнейшее улетучивание прекращается, так же как при покрытии образца слоем неактивного раздробленного базальта.

С радиоактивным рутением в растворах с носителем пока были выполнены только ориентировочные опыты. Улетучивание рутения при плавлении раздробленного базальта изменяется в широких пределах в зависимости от условий плавления.

Радиационная стойкость

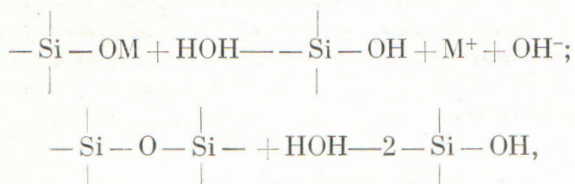
Как известно, под действием облучения стекло и ионные кристаллы окрашиваются и появляются эффекты Шоттки и Фрекеля. При больших поглощенных дозах может измениться также структура кристаллических веществ; в аморфных веществах, наоборот, могут возникнуть зародыши кристаллов и перекристаллизация; в некоторых стеклах происходит макроскопическое расстеклование [15].

Для исследования влияния облучения на структуру базальта стекловидные и перекристаллизованные образцы на 300—1500 ч помещали в поле с мощностью экспозиционной дозы $2 \cdot 10^5$ p/ч при повышенных температурах. У стекловидных образцов в диапазоне 450 — 650°C не было обнаружено заметных изменений физических свойств (см. рис.). При температурах около 700°C , когда начинается перекристаллизация стеклообразной фазы, происходит обратимое изменение свойств образцов и они распадаются на куски неправильной формы. Однако, если образец перекристаллизовывался из расплава путем постепенного охлаждения и после перекристаллизации был подвергнут облучению при повышенных температурах, он сохранял свой объем и механическую прочность. Рентгеновские измерения показали, что облучение не оказало влияния на структуру перекристаллизованного базальта.

Одновременно выполняются эксперименты по изучению влияния больших поглощенных доз на диффузию радиоактивных изотопов в базальте. Из полученных к настоящему времени данных следует, что при температурах 450 — 850°C облучение мало влияет на ионную диффузию стеклообразного и кристаллического базальта.

Обсуждение

Полученные результаты показывают, что плавеный базальт — подходящая среда для фиксации высокоактивных отходов. Его большая гидролитическая устойчивость не изменяется даже тогда, когда к исходному веществу добавляют балластные примеси в относительно большом количестве. Это полностью подтверждает теорию Шарлеса о воздействии воды на строение силикатов [16]. Из двух реакций



которые могут участвовать в этом процессе, преобладающее значение имеет первая реакция, являющаяся общей схемой обмена щелочного иона на водород на границе стекло — вода. Поскольку щелочные ионы слабо связаны с поверхностью, реакция произойдет в самом начале процесса выщелачивания. Большому выщелачиванию в начале процесса способствует то, что поверхность плотнее занята щелочью, чем внутренние слои твердой фазы, так как ионы щелочи уже в процессе плавления проникают в поверхность, пытаясь снизить поверхностное напряжение расплава. Вторая реакция протекает очень медленно, на что указывает небольшая растворимость кремния в воде [7]. Поэтому вероятно, что из упомянутых балластных катионов в выщелачивание будет вносить вклад только натрий. Остальные катионы, особенно с более высоким зарядом, в большинстве случаев принимают участие в строении решетки силиката, и поэтому их связи гораздо прочнее. Процесс выщелачивания, который может протекать только на границе между твердой и водной фазами, после первой быстрой реакции будет поэтому регулироваться скоростью движения подвижных ионов по направлению к границе фаз, т. е. диффузией в твердой фазе.

Выщелачивание может возрасти только в случаях резкого увеличения поверхности, соприкасающейся с водой. Это имеет место в некоторых стеклах под воздействием облучения. В результате растрескивания вещество распадается на микроскопические частицы, которые легко охлаждаются, и их многократно увеличенная поверхность может подвергаться коррозии под влиянием атмосферной влаги. В случае

перекристаллизованного базальта объем не изменяется. Вследствие того что компактный блок будет самопроизвольно разогреваться, доступа влаги не будет до распада существенной части введенных радиоактивных веществ.

Другое отрицательное свойство стекол — большой температурный интервал размягчения и низкая температура плавления. В результате этого может произойти деформация блока при повышенных температурах, в то время как перекристаллизованный базальт не изменяется вплоть до температур порядка 1000° С.

Улетучивание некоторых радиоактивных изотопов из смеси продуктов деления в процессе плавления, кажется, не будет непреодолимым и очень усложняющим процесс препятствием. При прерывном плавлении достаточно перекрыть расплав неактивным дробленным материалом. При непрерывном процессе нет условий для непосредственного улетучивания в окружающее пространство, так как компоненты, улетучивающиеся из подогреваемого сырья, будут в основном конденсироваться в более холодных слоях над подогреваемой зоной.

Плавеный базальт удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к материалам, используемым для безопасной и экономически приемлемой фиксации отходов высокой удельной активности.

Поступила в Редакцию 25/IV 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Goldman et al. Доклад № 388, представленный США на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958).
2. R. Bonniaud. In book «Treatment and Storage of High Level Radioactive Wastes». IAEA, Vienna, 1963, p. 355.
3. Н. И. Богданов и др. Доклад № 587, представленный СССР на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
4. K. Johnson et al. Доклад № 188, представленный Великобританией на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
5. Уотсон и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Избр. докл. иностр. ученых. Т. 9. М., Атомиздат, 1959, стр. 187.
6. J. Saidl. Jaderná energie, 7, 181 (1961); 8, 314 (1962).
7. A. Pelikán. Tavené horniny. Praha, «Práce», 1955.
8. L. Kopecký, J. Voldán. Krystalisace tavených hornin. ČSAV, Praha, 1959.
9. Z. Škraněk. Fixace radioaktivních odpadů do skel. Report St. výzkum. ústavu sklář. Hradec Králové, 1963.

10. J. Rálková, J. Saidl. In book «Treatment and Storage of High Level Radioactive Wastes». IAEA, Vienna, 1963, p. 314.
11. J. Saidl. Kandidát. dissertace. VŠCHT, Praha, 1965.
12. J. Saidl, J. Rálková. Technical Digest, 7, 483 (1965).
13. J. Rálková. Kandidát. dissertace. ÚJV ČSAV, Praha, 1963.
14. J. Rálková. Glass Technology, 6, 40 (1965).
15. J. Kircher, R. Bowmann. Effect of Radiation on Materials and Compounds. Reinhold Publ., N.Y., 1964.
16. J. Burke. Progress in Ceramic Science. Vol. 1. Pergamon Press, 1961, p. 1.
17. J. Van Lier. Thesis Univ. Utrecht., 1959.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ

Атомиздат выпустил в свет справочник

Критические параметры систем с делящимися веществами и ядерная безопасность. Коллектив авторов. 1966, 226 стр., 1 р. 20 к.

В книге рассматриваются проблема ядерной безопасности и методы ее решения при производстве, хранении и транспортировке делящихся веществ. Приводятся экспериментально полученные критические массы и объемы урана и плутония при различных концентрациях, обогащении, плотностях и геометрии активной зоны с отражателями и без них. Обсуждаются методы обеспечения ядерной безопасности: контроль по массе, размерам и объемам систем с делящимися веществами, по содержанию делящихся веществ в растворах, применение поглотителей нейтронов.

Приведены методы расчета критических параметров систем с делящимися веществами, а также основные нормы ядерной безопасности для решения типичных задач.

Книга полезна читателям, занимающимся вопросами ядерной безопасности при переработке делящихся веществ, экспериментальной и теоретической физикой реакторов, проектированием ядерных реакторов и заводов по переработке тепловыделяющих элементов, а также студентам соответствующих специальностей.

Заказы на книгу направляйте по адресу: Москва, В-71, Ленинский проспект, 15, Союзкнига, отдел научно-технической литературы, или в Атомиздат по адресу: Москва, К-31, ул. Жданова, 5/7.