

3. Koyama T., Iizuka M., Shoji Y. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode for development of pyrometallurgical reprocessing. — J. Nucl. Sci. Technol., 1997, v. 34, № 4, p. 384—393.
4. Kobajashi T., Fujita R., Nakamura H. Electrorefining experiments to recover uranium with a cadmium-lithium anode and their theoretical evaluation. — Ibid., 1999, v. 36, № 3, p. 288—296.
5. Uozumi K., Kinoshita K., Inoue T. Pyrometallurgical partitioning of uranium and transuranic elements from rare earth elements by electrorefining and reductive extraction. — Ibid., 2001, v. 38, № 1, p. 36—44.
6. Kinoshita K., Inoue T., Fusselman S. Electrodeposition of uranium and transuranic elements onto solid cathode in LiCl—KCl/Cd system for pyrometallurgical partitioning. — Ibid., 2003, v. 40, № 7, p. 524—530.

Поступила в Редакцию 5.08.04

УДК 621.039.736

РЕЗУЛЬТАТЫ 16-ЛЕТНИХ ИСПЫТАНИЙ ОСТЕКЛОВАННЫХ СРЕДНЕАКТИВНЫХ ОТХОДОВ КУРСКОЙ АЭС

*Дмитриев С.А., Баринев А.С., Ожован Н.В., Старцева И.В., Голубева З.И.,
Соболев И.А., Ожован М.И. (МосНПО «Радон»)*

В последнее время большой интерес вызывает остекловывание средне- и низкоактивных отходов [1—3]. Так, в США реализуется программа по остекловыванию низкоактивных отходов с предполагаемым объемом полученного стекла более 160 тыс. м³ [1], в Южной Корее вводится в эксплуатацию завод по остекловыванию эксплуатационных отходов АЭС [2]. Наша страна также занимает лидирующие позиции в применении стекла для иммобилизации радиоактивных отходов, в том числе низко- и среднеактивных [3]. Масштабы применения стекла значительны, соответственно возрастает интерес к оценке стекла в качестве иммобилизующей матрицы для радионуклидов. Настоящая работа анализирует данные 16-летних натурных испытаний по изучению боросиликатного стекла К-26 [4]. Это стекло содержит значительное количество натрия, что привлекает особый интерес к нему при анализе безопасности приповерхностного захоронения [1, 5].

Натурные испытания. Боросиликатное стекло К-26 было разработано для иммобилизации среднеактивных отходов, не содержащих бора, т.е. отходов АЭС с РБМК [6]. Состав стекла, % по массе: SiO₂ 48,2, B₂O₃ 7,5, Al₂O₃ 2,5, CaO 15,5, Na₂O 16,1, Fe₂O₃ 1,7, NaCl 1,2, Na₂SO₄ 1,1, другие оксиды 6,2, плотность 2,46 г/см³. Несколько тонн этого стекла было изготовлено для иммобилизации отходов Курской АЭС [3, 6]. Концентрация основного радионуклида отходов ¹³⁷Cs в полученном стекле составила 3,73·10⁶ Бк/кг [6]. Натурные испытания начаты в 1987 г., когда шесть стекловых блоков общей массой 190 кг были захоронены в экспериментальном хранилище на глубину 1,7 м ниже глубины сезонного замораживания 0,7 м [7]. Блоки стекла высотой 30 см были расположены внутри поддона из нержавеющей стали глубиной 40 см, снабженного ловушкой для грунтовых вод. Промежутки между блоками заполнены речным песком для изоляции от прямого контакта с окружающим суглинком и облегчения инфильтрации грунтовой воды, которая накапливалась в ловушке. Условия испытаний характеризуются водонасыщенным грунтом с pH воды 7,6—7,7 и минерализацией 600 мг/л (см. таблицу) [7]. Грунтовую

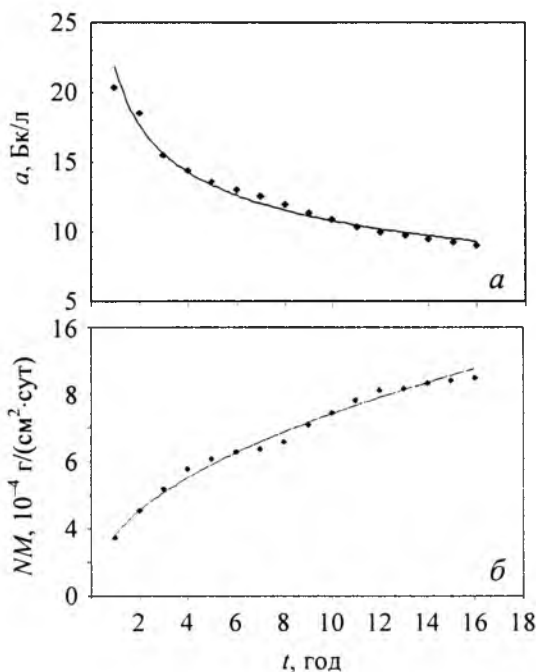
Состав грунтовой воды, проконтактировавшей с радиоактивным стеклом К-26, мг/л

Ион	Продолжительность контакта, год			
	1	8	12	Фон
pH	7,5	7,8	7,9	7,6—7,7
Na ⁺	34,64	54,55	63,4	13,11
K ⁺	3,70	3,82	3,72	1,26
Ca ²⁺	78,93	54,26	46,3	48,74
Mg ²⁺	32,30	30,26	27,75	20,91
Fe	9,33	2,64	2,02	1,16
Cl ⁻	33,11	26,49	24,08	13,17
NO ₃ ⁻	2,22	4,18	4,23	2,3
HCO ₃ ⁻	435	390	373	258,03
SO ₄ ²⁻	13,93	12,45	10,62	4,73
B	Не измеряли	24,75	27,72	Не измеряли
Минерализация	710	830	810	600

воду откачивали для радиометрического, радиохимического и химического анализов. Отбор проводили периодически, обычно дважды в месяц. Объем отбираемой воды v_j и удельную активность a_{ij} учитывали при расчете суммарного количества выщелоченных радионуклидов [7]. Общий объем грунтовой воды, проконтактировавшей со стеклом, рассчитывали как сумму отобранных проб j за время t : $V(t) = \sum_j v_j$. Ежегодно собирали ~68,6 л грунтовой воды, суммарный объем воды за

16 лет составил 1097,7 л. Количество радионуклидов, выщелоченных из стекла, вычисляли по формуле $A_i(t) = \sum_j a_{ij} v_j$, нормализованные массовые потери — по формуле $NM_i = A_i(t) / q_i S$, где $S = 2052 \text{ см}^2$ — общая поверхность контакта стекла с водой; $q_i = 3,73 \cdot 10^3 \text{ Бк/г}$ — удельное содержание ^{137}Cs в стекле. Фракцию выщелоченных радионуклидов находили по соотношению $\phi_i = A_i(t) / A_i(0)$, где $A_i(0) = 7,09 \cdot 10^8 \text{ Бк}$ — суммарная активность испытуемого стекла (рис. 1). Среднюю скорость выщелачивания за данное время испытаний вычисляли по формуле $NR_i = NM_i / t$, где продолжительность испытаний выражается в сут.

За время испытаний минерализация грунтовой воды незначительно изменилась с гидрокарбонатно-кальциевого к



Р и с. 1. Удельная радиоактивность грунтовой воды, проконтактировавшей со стеклом (а), и нормализованные потери цезия из стекла (б)

более сложному типу — $\text{HCO}_3^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$. Концентрация Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe, Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} уменьшалась, в то время как pH воды, содержание бора, Na^+ и NO_3^- немного увеличивалось.

Анализ эксперимента. Для обработки полученных данных учитывали, что радионуклиды из стеклянной матрицы выносятся по механизму ионного обмена, облегченного гидролизом каркаса стекла [8]. Нормализованная скорость выщелачивания радионуклидов представлена в виде суммы трех составляющих

$$R_i = R_{si} + R_{xi} + R_{hi}. \quad (1)$$

Первый член этого выражения обусловлен растворением поверхностных загрязнений и приповерхностных слоев стекла, которые имеют иную структуру и состав по сравнению с объемом [9]. Поверхностное растворение является переходным начальным процессом растворения стекол, его вклад учитывается выражением вида [10]

$$R_{si} = n_{si} k_i \exp(-k_i t) / f_i,$$

где n_{si} — поверхностная концентрация радионуклидов, г/см²; k_i — скорость растворения поверхностных слоев, 1/сут; f_i — массовая фракция данного радионуклида в стекле $f_i = C_i / \rho$; ρ — плотность стекла; C_i — концентрация радионуклидов в стекле, г/см³.

Второй член в уравнении (1) обусловлен процессом ионного обмена, выражаемого уравнением $(\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{катион})_{\text{стекло}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H})_{\text{стекло}} + \text{катион}-\text{OH}$, вклад которого в скорость выщелачивания учитывается по теории взаимодиффузии, причем в силикатных стеклах протон является самым медленным диффундирующим катионом во взаимодиффузии [8]. Нормализованная скорость выщелачивания по механизму ионного обмена задается выражением

$$R_{xi} = \rho (D_i / \pi t)^{1/2} = \rho 10^{-\text{pH}/2} [k D_{\text{OH}}^* / C_i(0) \pi t]^{1/2} \exp(-E_{di} / 2RT),$$

где D_i — эффективный коэффициент взаимодиффузии радионуклидов; $E_{di} = H_{mH} + H_{j\text{NBO}}$ — энергия активации взаимодиффузии, совпадающая с энергией активации диффузии протонов в стекле; H_{mH} — энтальпия движения протонов; $H_{j\text{NBO}}$ — энтальпия образования немостиковых атомов кислорода; D_{OH} — предэкспоненциальный множитель в коэффициенте диффузии протонов в стекле; $C_i(0)$ — концентрация катионов на границе стекла; k — множитель, связывающий концентрацию протонов в стекле с их концентрацией в воде, т.е. pH воды.

Третий член в уравнении (1) обусловлен гидролизом каркаса стекла, выражаемым реакцией $(\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv)_{\text{стекло}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2(\equiv \text{SiOH})_{\text{стекло}}$ и приводящим к конгруэнтному растворению стекла с нормализованной скоростью:

$$R_{hi} = \rho k a_{\text{H}^+}^{-\eta} (1 - (Q/K)^\sigma) \exp(-E_a / RT),$$

где k — характерная константа скорости; a_{H^+} — активность протонов; η — показатель степени; E_a — энергия активации; Q — произведение ионной активности в реакции гидролиза; K — константа равновесия реакции; σ — порядок реакции.

Фактор сродства $1 - (Q/K)^{\sigma}$ определяет коррозионную агрессивность раствора к каркасу стекла и становится все меньше при насыщении раствора, когда произведение ионной активности в реакции гидролиза приближается к константе равновесия реакции. Энергия активации растворения каркаса вычисляется по модели Янсен—Плодинека, для стекла К-26 $E_a = 68$ кДж/моль [5]. Суммарное нормализованное количество выщелоченных радионуклидов находим с учетом распада как

$$NM_i = \int_0^t R_i \exp(-\lambda_i t) dt,$$

где λ_i — константа распада.

Отсюда получаем известное выражение [4, 7]

$$NM_i = NM_{st} + \rho \sqrt{\frac{D_i}{\lambda_i}} \operatorname{erf}(\sqrt{\lambda_i t}) + \frac{r_h \rho}{\lambda_i} [1 - \exp(-\lambda_i t)], \quad (2)$$

где NM_{st} — константа, учитывающая поверхностное растворение; $\operatorname{erf}(z) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^z \exp(-x^2) dx$ — интеграл ошибок.

По уравнению (2) находим среднюю скорость выщелачивания и фракцию выщелоченных радионуклидов:

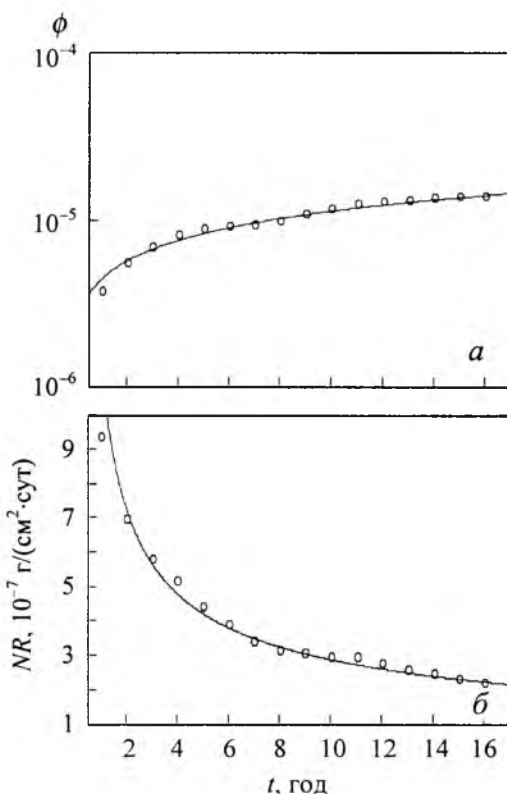
$$NR_i = NM_i/t;$$

$$\phi_i = \frac{S}{\rho V} NM_{st} + \frac{S}{V} \sqrt{\frac{D_i}{\lambda_i}} \operatorname{erf}(\sqrt{\lambda_i t}) + \frac{S}{V} \frac{r_h}{\lambda_i} [1 - \exp(-\lambda_i t)], \quad (3)$$

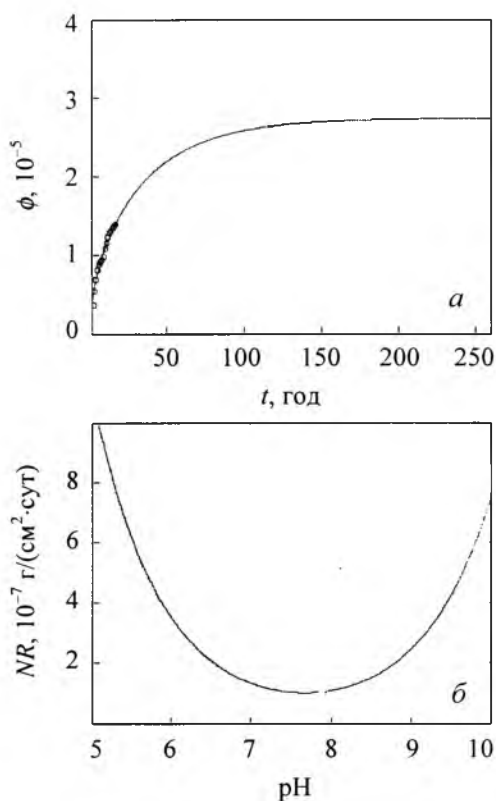
где V — объем испытуемого стекла.

На рис. 2 показаны экспериментальные данные для стекла К-26, аппроксимированные методом наименьших квадратов с помощью уравнения (3).

Наилучшее соответствие получено при эффективном коэффициенте взаимодиффузии $D_{Cs} = 4,5 \cdot 10^{-12}$ см²/сут ($5 \cdot 10^{-21}$ м²/с) и скорости гидролиза $r_h = 0,1$ мкм/год. Эти данные согласуются с аналогичными [11]. Кроме того, полученные данные хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования [5]. Уравнение (3) может быть использовано для прогнозирования ожидаемого выноса радионуклидов из стекла (рис. 3). Видно, что общая фракция выщелоченных радионуклидов стремится к некоторому максимально возможному



Р и с. 2. Экспериментальная (○) и расчетная зависимость (—) нормализованной скорости выщелачивания (а) и фракции выщелоченных радионуклидов (б) для стекла К-26 от времени



Р и с. 3. Прогнозируемый вынос радионуклидов из стекла К-26 (а) и зависимость нормализованной скорости выщелачивания цезия 16-летнего стекла К-26 от рН контактирующей воды (б)

Таким образом, анализ коррозии боросиликатного стекла К-26, иммобилизующего радиоактивные отходы Курской АЭС, показывает, что процессы коррозии в грунтовой воде приводят к малому выносу радионуклидов преимущественно по механизму ионного обмена, о чем свидетельствует постепенно уменьшающаяся со временем скорость выщелачивания. Суммарное ожидаемое количество выщелоченных радионуклидов не превысит 20 кБк за 300 лет хранения.

Авторы выражают благодарность А.В. Тимофеевой, В.И. Пантелееву, Е.М. Тимофееву, Р.М. Минигалиеву, А.И. Соболеву, С.М. Парамыгину за помощь в работе, П.П. Полуэктову, У. Ли, Р. Хэнду, Р. Бурсилу, К. Хану, Р. Даялу, Д. Бэйкон, П. Мак Грейлу, Дж. Виенна, Б. Хольцшайтеру, Д. Стракану, П. Ван Изегхему и Р. Доремусу за полезные дискуссии и замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McGrail P., Bacon D., Meyer P. e.a. New developments in field studies of low activity waste glass corrosion and contaminant transport. — In: Res. Soc. Symp. Proc., 2003, v. 757, p. 211—213.
2. Sheng J., Choi K., Song M.-J. Vitrification of liquid waste from nuclear power plants. — J. Nucl. Mat., 2001, v. 297, p. 7—13.
3. Lifanov F., Sobolev I., Dmitriev S. e.a. Vitrification of low and intermediate level waste: technology and glass performance. — In: Proc. WM'04 Conf. Tucson, Arizona, 2004, p. 10.

значению и не превысит $2,75 \cdot 10^{-5}$ за все время хранения, т.е. суммарное количество выщелоченных радионуклидов из стекла не превысит 20 кБк. Рис. 1 показывает, что грунтовая вода при этом загрязняется радионуклидами незначительно. Таблица показывает некоторые изменения химического состава воды, контактирующей со стеклом, в частности, смещение рН в сторону более щелочного раствора, хотя эти изменения малы. Тем не менее важно оценить, насколько стекло окажется чувствительным к таким изменениям. Увеличение рН, в частности, может усилить скорость коррозии каркаса стекла по механизму гидролиза, хотя одновременно уменьшит скорость ионного обмена. На рис. 3 показана нормализованная скорость выщелачивания цезия из стекла К-26 как функция рН раствора для $\eta = 0,5$ [12]. Видно, что непредвиденные изменения рН среды в сторону кислой до 6,5 и в сторону щелочной до 9,5 не смогут существенно изменить характер потерь, которые, как было показано, малы. Значит, стекломатрица в качестве одного из основных барьеров в многобарьерной системе изоляции отходов надежно удерживает радионуклиды.

4. Соболев И.А., Батюхнова О.Г., Щербатова Т.Д. и др. Коррозия остеклованных среднеактивных отходов в условиях открытого хранения. — Атомная энергия, 1996, т. 81, вып. 5, с. 353—364.
5. Bacon D., Ojovan M., McGrail P. e.a. Vitrified waste corrosion rates from field experiment and reactive transport modelling. — In: Proc. ICEM'03. Oxford, England, 2003. p. 7.
6. Соболев И.А., Лифанов Ф.А., Стефановский С.В. и др. Переработка радиоактивных отходов АЭС на пилотной установке с электрической ванной печью. — Атомная энергия, 1990, т. 69, вып. 4, с. 233—236.
7. Ojovan M., Ojovan N., Startceva I. e.a. Waste glass behaviour in a loamy soil of a wet repository site. — J. Nucl. Mat., 2001, v. 298, p. 174—179.
8. Беляustin А.А., Шульц М.М. Интердиффузия катионов и сопутствующие процессы в поверхностных слоях щелочносиликатных стекол, обработанных водными растворами. — Физика и химия стекла, 1983, т. 9, с. 3—26.
9. Richter T., Frischat G., Borchart G., Scherer S. Short time leaching of a soda-lime glass in H_2O and D_2O . — Phys. Chem. Glasses, 1985, v. 26, p. 208—212.
10. Анисимова Л.И., Куличенко В.В., Крылова Н.В. и др. Оценка степени загрязнения воды при захоронении остеклованных радиоактивных отходов в геологические формации. — Атомная энергия, 1980, т. 60, вып. 6, с. 413—414.
11. Aertensen M., Lemmens K., van Iseghem P. Fitting elemental profiles for predicting glass dissolution rates in synthetic interstitial clay water. — In: Res. Soc. Symp. Proc., 2003, v. 757, p. 581—588.
12. Knauss K., Bourcier W., McKeegan K. e.a. Dissolution of a simple analogue nuclear waste glass as a function of pH, time and temperature. — Ibid., 1997, v. 176, p. 371—381.

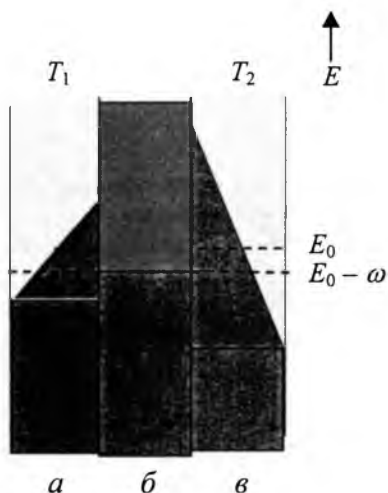
Поступила в Редакцию 15.09.04

УДК 621.362

ТЕРМОЭМИССИОННЫЙ ПРОМЕЖУТОК С p -ПОЛУПРОВОДНИКОМ

Казачковский О.Д. (ГНЦ РФ — ФЭИ им. А.И. Лейпунского)

В работе [1] была рассмотрена задача о генерации тока в термоэмиссионном промежутке с диэлектрической (полупроводниковой) прослойкой между электродами. В качестве примера исследовался термоэмиссионный промежуток с n -полупроводником, где уровень Ферми смещен от центра вверх и электроны проходят с эмиттера к коллектору выше запрещенной зоны. Представляет интерес исследовать и случай p -полупроводника, когда уровень Ферми смещен вниз и электроны идут



под запрещенной зоной в противоположном направлении. Соответствующая схема уровней изображена на рис. 1. Здесь по горизонтальной оси отложена пространственная координата, которая соответствует выделенному направлению, перпендикулярному границам раздела сред, по вертикальной — компонент энергии E , отвечающий этой оси.

Р и с. 1. Схема электронных уровней в системе термоэмиссионного промежутка с p -полупроводником: a — коллектор температурой T_1 ; $б$ — полупроводниковый слой (снизу валентная зона, сверху запрещенная зона); $в$ — эмиттер температурой T_2 ; E_0 — энергия Ферми; ω — превышение уровня Ферми над нижней границей запрещенной зоны