

УДК 621.039

КОРРОЗИЯ ОСТЕКЛОВАННЫХ СРЕДНЕАКТИВНЫХ ОТХОДОВ
В УСЛОВИЯХ ОТКРЫТОГО ХРАНЕНИЯ

Соболев И.А., Батюхнова О.Г., Щербатова Т.Д., Баринов А.С.,
Ожован М.И., Тиванский В.М. (МосНПО «Радон»)

Стекло является подходящей матрицей для обезвреживания радиоактивных отходов. Большинство компонентов отходов включаются в его структуру, малосовместимые с ним компоненты могут быть включены в стекломатрицу в виде дисперсной фазы [1]. Высокая химическая и механическая стойкость стекла обеспечивает длительное удержание радионуклидов.

Хотя стекло первоначально предлагалось использовать для изоляции высокоактивных отходов, теперь остекловывание рассматривается в качестве перспективного и экономически целесообразного метода обезвреживания и среднеактивных отходов [2]. Оборудование для остекловывания в этом случае не так сложно, а требования к конечному продукту не столь жестки. Связано это с относительно малым временем хранения отходов 500—1000 лет до достижения ими безопасных уровней содержания радиотоксичных компонентов вследствие радиоактивного распада $^{137,134}\text{Cs}$, ^{60}Co , ^{90}Sr . Кроме того, высокая химическая стойкость стекла значительно упрощает требования к условиям захоронения отходов, что позволяет применять наиболее доступный метод захоронения в приповерхностные могильники.

Лабораторные испытания являются неотъемлемой частью программы обезвреживания, в основе которой лежит концепция создания многобарьерной системы изоляции отходов. Они позволяют получить еще до захоронения данные о стойкости матриц как об одном из основных компонентов этой системы. В настоящее время имеется большое число надежных данных о поведении остеклованных высокоактивных отходов (см., например, работы [3, 4]). Большинство этих данных объясняют закономерности поведения и остеклованных среднеактивных отходов, что подтверждено предварительными исследованиями таких отходов Московской станции очистки в условиях открытого хранения с привлечением метода растровой электронной микроскопии [5, 6]. Тем не менее различия в составе, технологии приготовления, физических свойствах и условиях хранения вызывают необходимость тщательного анализа поведения материалов для надежной оценки их удерживающих свойств.

Цель настоящей работы — анализ изменений структуры стекла в условиях открытого хранения по результатам 7—8-летних испытаний стеклоблоков с включенными в них среднеактивными отходами АЭС.

Процессы старения стекла. Наиболее полно процессы коррозии при длительном хранении стекла систематизированы в работах [3, 4]. Выделяют семь основных этапов коррозии [4].

1. На стадии ионного обмена/диффузии вода и ионы (H^+ , H_2O , H_3O^+) диффундируют в стекло и обмениваются с ионами щелочных металлов (Na^+ , Li^+), что приводит к образованию обедненного щелочными металлами слоя (реакционная зона, гель-слой). В некоторых случаях вода может диффундировать в стекло без выщелачивания или других структурных перестановок, приводя к образованию водных включений, как, например, в обсидианах, которые остаются стабильными в течение тысячелетий.

2. На этапе гидролиза структура стекла (Si—O—Si) разрушается под действием иона гидроксид-иона Si—O . Гидролиз может проходить и без выделения кремния в раствор.

3. Растворение матрицы — это интенсивный гидролиз, при котором кремний переходит в раствор. Скорость растворения контролируется его концентрацией. В раст-

ворах, где концентрация кремния мала или он течет, скорость растворения постоянна, если диффузия через поверхностный слой не является лимитирующим процессом. При насыщении раствора кремнием скорость растворения уменьшается. pH среды также влияет на растворение как кремния, так и матрицы.

4. При конденсации происходит перестройка частично гидролизованного Si—OH с образованием Si—O—Si и выделением воды (процесс, обратный гидролизу).

5. Вторичная фаза осаждается при насыщении раствора компонентами растворяющегося стекла, а также при реакции компонентов окружения со стеклом или поверхностным слоем. Влияние слоя осаждения на поведение стекла зависит от физико-химических свойств стекла и окружающей среды. В некоторых случаях слой осадка могут служить барьерами, препятствующими растворению.

6. Процессы сорбции и образования коллоидных частиц, как и при осаждении, могут влиять на химию растворов. Коллоиды, извлекая из раствора другие компоненты, изменяют состояние насыщения и pH, что может ускорить коррозию стекла. Сорбция может приводить к удержанию компонентов стекла в поверхностном слое.

7. Эрозия стекла обусловлена комбинацией химических и механических эффектов, таких, как в случае высокой скорости потока при наличии в нем абразивных материалов. Эрозия маловероятна в условиях захоронения высокоактивного стекла, но она есть в условиях открытого хранения среднеактивных отходов.

Этапы 2, 3 и 4 протекают последовательно, некоторые параллельно — этап 1 первоначально параллелен этапам 2, 3 и 4. В начальном временном интервале (обычно в течение одной-двух недель) происходит поверхностное растворение и вынос в воду радионуклидов. Этот процесс количественно описывается добавлением в формулу расчета к скорости выщелачивания радионуклидов исчезающего со временем множителя [7] $\Delta R = k n \exp(-kt)$, где k — скорость растворения соединений радионуклидов в воде; n — начальная концентрация радионуклидов на поверхности стекла. Хотя для времени хранения остеклованных отходов примерно сотни—тысячи лет этот множитель малозначим, для обработки экспериментальных результатов, учитывающих суммарное количество вынесенных в воду радионуклидов, он может быть существенным. Особенно это касается среднеактивных отходов, где основным является ^{137}Cs . Трещинообразование, которое может привести как к увеличению общей площади контакта с окружающей средой, так и к разрушению целостности блоков, в принципе может быть выделено отдельно. Кроме того, являясь результатом комбинации физико-химических процессов, оно может быть отнесено к этапу 7.

Коррозия стекла может протекать по различным путям в зависимости от многих факторов. Факторы, влияющие на характер изменений в стекле, таковы: исходные материалы (состав, гомогенность, фазы и примеси, продукты отходов), изготовление (обработка материалов, плавление, выгрузка, временное хранение, термический режим), физическое состояние (аморфное или кристаллическое, состав, гомогенность, фазы, примеси, их распределение, поверхностные условия — шероховатости, течения, заряд, предварительные коррозионные процессы), условия хранения (время, температура, атмосфера, содержание влаги, периодичность изменения окружения, pH, Eh, геология, инженерные барьеры, радиация, отношение площади поверхности контакта к объему выщелачивателя SA/V , внешние напряжения, состав и насыщенность растворов, скорость потока, наличие микробов). В настоящее время общепринято, что коррозия стекла приводит к образованию на его поверхности трех слоев:

реакционной, или диффузионной зоны, примыкающей к неизмененному стеклу. Именно здесь протекают основные процессы изменения стекла. Растворимые компоненты, такие, как Li^+ , Na^+ и B^{3+} , перемещаются и замещаются водородом. Этот слой достигает постоянной толщины, когда скорость ионного обмена равна скорости растворения стекла. В равновесии эти два процесса связаны, и лимитирующей является более медленная стадия растворения;

гель-слоя, составляющего главную часть поверхностного слоя. Он контактирует с реакционной зоной. На границе контакта осуществляется перестройка стекла в результате гидролиза и конденсации с образованием кремнегеля. Во время перестройки некоторое количество кремния теряется и попадает через гель-слой в раствор. Гель-слой обеднен подвижными ионами, но в некоторых случаях он может удерживать отдельные нуклиды;

слоя осадка, находящегося на внешней стороне гель-слоя и включающего как аморфные, так и кристаллические фазы, состоящие из компонентов стекла и окружающей среды.

Отмеченные процессы в водной среде наблюдаются и при выветривании стекол. Термин «выветривание» применяется для определения коррозии стекла в ненасыщенных условиях, т.е. при непостоянном контакте с водой, влажным воздухом (с реакционными газами или без них) или водяным паром [8]. В условиях открытого хранения или приповерхностного захоронения этот термин уместен, поскольку контакт образцов с водой непостоянен в результате протекания сезонных циклов и изменения погодных условий. При этом вследствие испарения воды изменяется концентрация растворенных ионов в воде, контактирующей со стеклом, изменяется и pH среды. Если при $\text{pH} < 7$ скорость растворения кремния остается постоянной (и низкой), то при $\text{pH} > 7$ она существенно увеличивается благодаря каталитическому действию OH^- на кремнекислородные связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [9]. Кроме того, под действием солнечных лучей образцы нагреваются, а при попадании на них холодной дождевой воды поверхность получает своеобразный тепловой удар. В зимнее же время вода, проникающая в микротрещины, замерзает, способствуя возникновению дополнительных напряжений и развитию трещин. В работе [10] показано, что старинные стекла, подвергавшиеся воздействию постоянно сухой или постоянно влажной среды, менее склонны к деградации по сравнению с подверженными сезонным увлажнением и высушиванием или циклам замораживание-оттаивание. Поэтому эксперимент можно рассматривать как ускоренный тест долговременного хранения. В принципе в условиях длительного открытого хранения наблюдаются типичные процессы, присущие выветриванию горных пород. Таким образом, несмотря на относительно невысокую удельную радиоактивность, создаются условия, похожие на условия хранения высокоактивных отходов и способствующие выветриванию образцов.

Количественные модели коррозии. Количественные модели коррозии разработаны первоначально для простейших однородных двухкомпонентных стеклянных матриц. Общепринятым стало выражение для скорости выщелачивания, основанное на учете механизмов диффузионно-лимитированного ионного обмена и растворения матрицы. Количество выщелоченного вещества можно определить по формуле

$$Q = at^{1/2} + bt + n[1 - \exp(-kt)], \quad (1)$$

где t — время наблюдения. Данное выражение отличается от приведенного в работе [4] добавлением последнего члена, учитывающего поверхностное растворение нуклидов согласно данным [7]. Константы a , b определяются экспериментально и зависят от состава стекла, pH среды, температуры, выщелачиваемого вещества и условий хранения. Скорость выщелачивания $R = dQ/dt$ с учетом начального этапа поверхностного растворения находится по формуле $R = (a/2t^{1/2}) + b + \Delta R$. Существенно при этом, что скорость выщелачивания при длительном наблюдении (в асимптотическом режиме) стремится к некоторому постоянному значению $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = b$, что связано с образованием на поверхности стекла гель-слоя, медленное растворение которого и обуславливает выход радионуклидов в воду. В начальный же период времени (но позже этапа поверхностного растворения) выход радионуклидов определяется механизмом ионного обмена. Относительный вклад двух механизмов (ионного обмена и растворения) зависит от характеристик стекла и параметров окружающей среды. Так, при изменении pH выщелачивающей среды возможна ситуация, когда выщелачивание все время определяется растворением матричного материала [4]. Здесь уместно отметить

также результаты работы [11], в которой для малых значений pH процесс растворения натриево-боросиликатного стекла описан на основе теории перколяции, позволяющей правильно интерпретировать резкое возрастание скорости растворения при превышении некоторой пороговой концентрации бора.

Для описания коррозии стекла сложного состава сейчас наиболее развитыми считаются модели Уолласа—Уикса, геохимическое приближение Грэмбоу и термодинамическая модель Янсена—Плодинека [4].

Модель Уолласа—Уикса основана на представлении о трехстадийном процессе коррозии. На начальной стадии вода диффундирует в стекло и происходит ионный обмен между ионами-модификаторами стекла и протонами воды. На второй стадии происходит растворение кремния в воду, на третьей стадии образуется гель-пленка на поверхности стекла. Модель исходит из предположения, что кремний растворяется на границе стекла с гель-слоем и поэтому он должен диффундировать сквозь гель-слой, прежде чем попасть в воду. В стационарном режиме скорость растворения кремния на границе гель—стекло равна скорости его прохождения через гель-слой. Количественно скорость растворения кремния выражается формулой $R_{Si} = K(c_{Si} - c)/(1 + Kl/D)$, где K — постоянная скорости; c_{Si} — концентрация насыщения кремния; c — объемная концентрация кремния в воде; l — толщина слоя; D — коэффициент диффузии.

Геохимическая модель Грэмбоу основана на использовании компьютерных программ учета различных путей реакции, включая возможность образования промежуточных метастабильных комплексов. Для скорости растворения матрицы было получено выражение $R_m = K_+ [D/L(K^*a) + R_f] / (K^*D/L + K_+)$, где K_+ — постоянная скорости прямой реакции, зависящая от состава стекла, воды и температуры; D — коэффициент диффузии; L — толщина слоя; K^* — постоянная скорости; a — химическая активность ортокремниевой кислоты; R_f — экспериментально определяемая скорость после достижения насыщения воды кремнием.

Термодинамическая модель Янсена—Плодинека исходит из эмпирической корреляции между термодинамикой и кинетикой коррозии. Структура стекла учитывается через его суммарную энергию гидратации, которая выражается через энергию гидратации силикатов и оксидных компонентов $(\Delta G_{H_{yd}})_i$; $\Delta G_{H_{yd}} = \sum x_i (\Delta G_{H_{yd}})_i$, где x_i — мольная доля компонента i в стекле. Скорость выщелачивания компонента i определяется по формуле $\ln(LR_i) = K_1 \Delta G_{H_{yd}} + K_2$, где K_1, K_2 — постоянные, которые находятся экспериментально.

Как видно, модели требуют знания экспериментальных параметров.

Наконец, следует сделать замечание относительно особенностей обработки результатов длительных испытаний, когда время хранения примерно равно и даже больше периода полураспада характерных радионуклидов остеклованных отходов. Экспериментально измеряется количество радионуклидов, перешедших в воду, а не находящихся в воде. Если для стабильных радионуклидов эти две величины совпадают, то для радиоактивных нуклидов нет. Количество радионуклидов, находящихся в воде, растет за счет их перехода в воду из стекла и одновременно убывает за счет распада. На практике же отбираются пробы воды, контактирующей со стеклом, определяется их удельная радиоактивность и вычисляется суммарное количество радионуклидов, перешедших из стекла в воду. По мере проведения нескольких испытаний данные суммируются. Тем самым ведется учет количества радионуклидов, переходящих из стекла в воду, а не находящихся в воде, что требует непрерывного учета их распада.

Поскольку радионуклиды распадаются в стеклянной матрице, их поток в воду убывает. Таким образом, количество переходящих в воду радионуклидов для времени, значительно больше характерного времени распада, стремится к нулю. Суммарное

же количество перешедших из стекла в воду радионуклидов со временем стремится к некоторому постоянному значению. Формально их количество определяется интегралом по времени от потока через поверхность стекла

$$Q_{tr} = a(\pi/\lambda)^{1/2} \Phi(\sqrt{\lambda t}) + b[1 - \exp(-\lambda t)]/\lambda + nk[1 - \exp(-(k + \lambda)t)]/(k + \lambda). \quad (2)$$

где λ — постоянная распада; $\Phi(\sqrt{\lambda t})$ — интеграл ошибок: $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$.

Для стабильных нуклидов ($\lambda = 0$), а также малого времени наблюдений ($\lambda t \rightarrow 0$) формула (2) совпадает с выражением (1). Для промежуточной области $\lambda t \sim 1$ отличия становятся существенными, поэтому для правильной интерпретации длительных экспериментов вместо формулы (1) следует использовать выражение (2).

В случае большого времени наблюдений, когда $\lambda t \gg 1$, количество радионуклидов, перешедших в воду с единицы поверхности стекла, стремится к некоторому постоянному (максимально возможному) значению $Q_{tr} \rightarrow a(\pi/\lambda)^{1/2} + b/\lambda + nk/(k + \lambda)$. Таким образом, диффузия и растворение могут привести в конечном счете к попаданию в воду только некоторого количества, определяемого суммой радионуклидов, выносимых диффузией из приповерхностного слоя за время, примерно равное периоду полураспада, растворяющихся за это же время вместе со стеклом и в начальное время непосредственно с поверхности стекла. Напомним, что формулы (1), (2) учитывают только два механизма коррозии: диффузию (ионный обмен) и растворение.

Следует также рассмотреть учет изменения площади контакта стекла с водой при длительных испытаниях. Экспериментальные данные для оценки поведения стеклянных матриц и их сравнение получены с учетом начальной площади стеклоблоков. Однако эрозия как один из механизмов коррозии стекла приводит к увеличению общей площади контакта с окружающей средой. Поэтому необходим постоянный учет этого изменения для количественной оценки степени коррозии стеклянной матрицы. Кроме того, образование микротрещин (субмикронного, микронного поперечного размера) также изменяет площадь контакта. Однако эксперименты показывают, что образование и рост трещин на поверхности стекла являются процессом медленным, продолжающимся почти в течение всего времени хранения блоков, а их количественный учет невозможен. Конечно, если в эксперименте наблюдается быстрый рост трещин с разрушением целостности блоков, изменение площади принимается во внимание, однако эти случаи должны оговариваться особо.

Полигонные испытания остеклованных отходов. Образцы остеклованных радиоактивных отходов были получены на опытно-промышленной установке МосНПО «Радон». В стекломатрицу включены реальные среднего уровня активности отходы Курской и Калининской АЭС. Характеристики и данные о химическом составе опытных стеклоблоков приведены в табл. 1, 2. Кроме указанных образцов, в течение 6 лет испытывался стеклоблок БС-8, имеющий аналогичные блоку БС-9 параметры по составу отходов и матричного материала, но из-за нарушений технологического режима, приготовления и условий хранения разрушился и в настоящее время передан на окончательное захоронение.

Т а б л и ц а 1. Характеристики стеклоблоков

Стеклоблок	Источник отходов	Время испытания, мес	Начальная суммарная активность, Бк	Масса, кг	Площадь поверхности контакта, см ²
БС-9	РБМК	96	$1,14 \cdot 10^8$	30	3000
БС-10	РБМК	96	$1,14 \cdot 10^8$	30	1120
БС-11	ВВЭР	84	$6,75 \cdot 10^7$	25	380
БС-12	ВВЭР	84	$6,75 \cdot 10^7$	25	380

Т а б л и ц а 2. Состав остеклованных отходов, % по массе

Компонент	РБМК	ВВЭР
SiO ₂	48,2	46,8
Na ₂ O	16,1	24,0
CaO	15,5	6,2
B ₂ O ₃	7,5	9,0
Na ₂ SO ₄	1,1	0,8
NaCl	1,2	0,9
K ₂ O	0,5	1,9
Fe ₂ O ₃	1,7	1,8
Al ₂ O ₃	2,5	4,3
Прочие	5,7	4,3

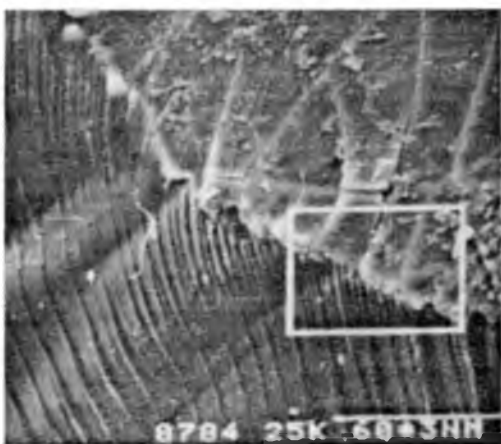
Образцы остеклованных отходов, установленные на специальные поддоны, испытываются в натурных условиях опытного полигона на открытой площадке. Поддоны из нержавеющей стали расположены на высоте 60 см над поверхностью земли. Конструкционно в них предусмотрена возможность сбора в специальную емкость атмосферных осадков, контактирующих со стеклоблоками. Из емкости отбираются жидкие пробы, которые затем подвергаются радиометрическому и химическому анализам.

На опытной площадке изучается поведение стекломатрицы с иммобилизованными реальными отходами в жестких климатических условиях. Стекломатрица подвергается воздействию атмосферных осадков, перепаду температуры, солнечному излучению, эрозии и др. В летнее время основными факторами воздействия являются изменение концентрации ионов, pH среды и осаждение компонентов стекла, в зимнее — напряжения в матрице блока вследствие замерзания воды в трещинах. Весной и осенью частые процессы замерзания и оттаивания ведут к растрескиванию блоков.

Электронно-микроскопическое исследование опытных образцов. Микроструктуру поверхностей стеклоблоков и их матриц анализировали на растровом электронном микроскопе фирмы «Хитачи» (Япония) в режиме вторичных электронов. Образцы для анализа приготавливали по методу намеренного разрушения (изучения сколов) на глубину до 1,5 см.

Электронно-микроскопическое изучение образцов подтверждает наличие поверхностных слоев на всех стеклоблоках. На стеклоблоках с отходами Курской АЭС внешняя поверхность имеет ячеистую структуру с сеткой трещин, наблюдаемую в описанных в литературе экспериментах. Трещины

поверхностного слоя, обедненного щелочными элементами, часто называют дегидратационными, поскольку обнаруживаются на высушенных после выщелачивания образцах [12, 13]. Состояние поверхности контакта одного из стеклоблоков и его матрицы показано на рис. 1. Очевидно хорошее состояние матрицы и наличие на поверхности раздела стекла с окружающей средой слоя, измененного в процессе коррозии стекла. Из рис. 2, а видно, что поверхностный слой толщиной 6 мкм состоит, по крайней мере, из двух подслоев, толщина которых составляет для наружного подслоя, граничащего с окружающей средой, ~ 1,5—2 мкм, внутреннего ~ 4—4,5 мкм. Поперечное сече-



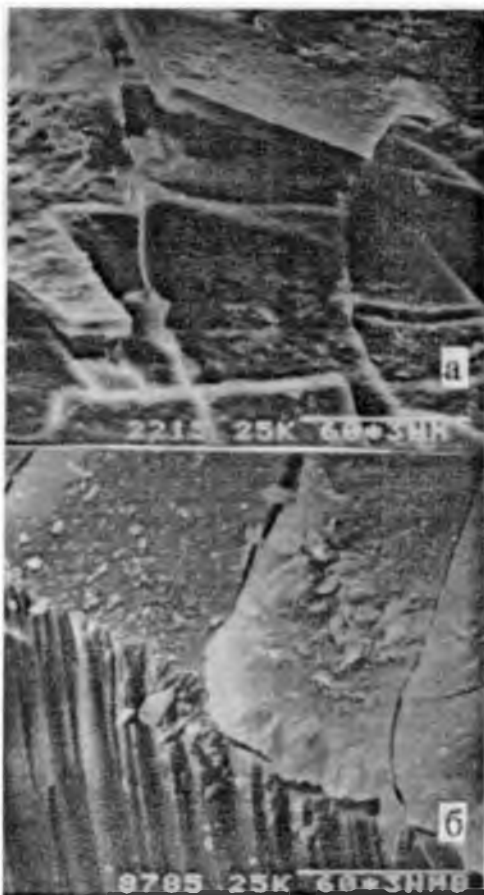
Р и с. 1. Скол/поверхность контакта стеклоблока БС-9 с атмосферой

ние поверхностного слоя толщиной 3 мкм образца БС-9 такого разделения не выявляет, что может быть и результатом условий получения контраста изображения (см. рис. 2, б). На рис. 2, б показано хорошее сцепление поверхностного слоя со стеклом. Толщина поверхностного слоя блока БС-10 составляет менее 3 мкм. Поверхностный слой образца БС-10 однородный (рис. 3), на более шероховатых поверхностях образцов стеклоблоков БС-8 и -9 обнаружены отложения вторичной фазы.

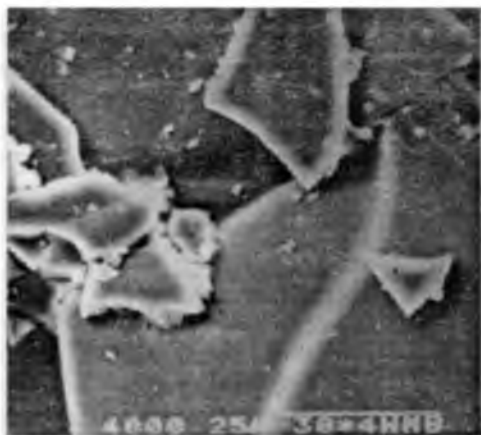
Масс-ионная спектроскопия образца БС-9 показала [14], что глубина изменения состава стекла по Na^+ составляет 15—30 мкм, толщина видимого в электронном микроскопе поверхностного слоя 3 мкм. Авторы работы [15] полагают, что месторасположение начала растворения стекла следует приписать точке, где начинает уменьшаться содержание щелочных элементов (в цитируемой работе Li^+) и увеличиваться содержание железа. Авторы работы [16] полагают, что глубина проникновения, пропорциональная количеству прореагировавшего стекла, должна рассчитываться по анализу выщелачивающего раствора. Так, при коррозии стекла SM513 после 1 года образовался слой до 60 мкм, по расчету глубина проникновения ионов бора в растворе составляет 8 мкм. Скорость коррозии к этому времени составила $0,02 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. В условиях открытого хранения, когда анализ выщелачивающего раствора в известной степени приблизителен, толщина поверхностного слоя несет информацию о степени изменения стекла. Именно такой подход использован авторами работы [8] для сравнения выветривания различных стекол.

Структура поверхностей стеклоблоков БС-11 и -12 с отходами Калининской АЭС отличается от описанной: они рыхлые, с порами и другими нарушениями. Электронно-микроскопические изображения свидетельствуют об образовании поверхностных слоев (рис. 4). При идентичности условий приготовления образцов для анализа растрескивания поверхностного слоя этих образцов в отличие от БС-9, -10 не наблюдается.

Поверхности сколов образцов всех исследованных стеклоблоков типичны, с частицами разного размера (1--20 мкм) в матрице. Выделения вторичных фаз обнаружены лишь на сколе образца БС-9, что видно из рис. 5. Вокруг некоторых частиц в матрице стекла наблюдается область отличного от матрицы состава (трехмерность этих зон очевидна из рис. 6). Режим вторичных электронов, использованный для получения изображений, не позволяет интерпретировать контраст этих зон.



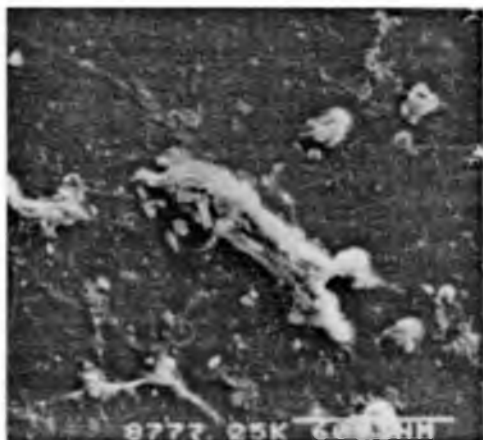
Р и с. 2. Поверхностный слой стеклоблока БС-9 (а) и -9 (б)



Р и с. 3. Поверхностный слой стеклоблока БС-10



Р и с. 4. Поверхностные отложения стеклоблока БС-11 (а) и -12 (б)



Р и с. 5. Скол стеклоблока БС-9



Р и с. 6. Скол стеклоблока БС-8

Анализ результатов полигонных испытаний. *Кинетика изменения стекла.* Конечный продукт коррозионного процесса определяется окружающей средой и термодинамикой реакций. Однако путь и, следовательно, время, приводящее к конечному результату, определяются механизмами коррозии и кинетикой реакций. Выяснению кинетики служат долговременные полигонные испытания остеклованных отходов.

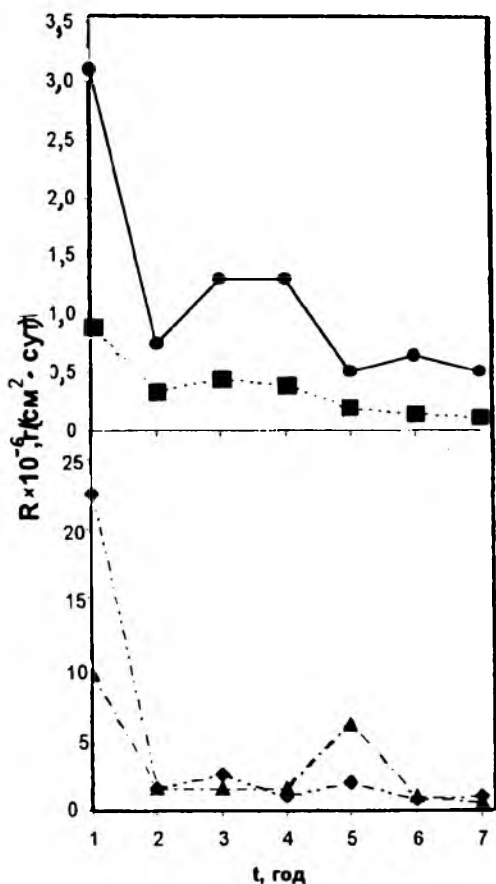
В литературе описаны многочисленные исследования механизмов образования поверхностных слоев на стеклах, контактирующих с разными выщелачивателями, однако данных, касающихся выветривания стекол с радиоактивными отходами, явно недостаточно [8]. Кроме того, в большинстве своем работы касаются стекол с высокоактивными отходами.

Настоящее исследование подтверждает, что начальной стадией коррозии стеклоблоков со среднеактивными отходами Курской АЭС является ионный обмен, в результате которого образуется поверхностный слой с типичной сеткой мелких трещин. Наличие относительно гладкого поверхностного слоя на образцах БС-8, -9, -10 и рыхлого с нарушениями сплошности (в результате протекания процесса растворения стекла) на образцах БС-11, -12 свидетельствует о лучшей коррозионной стойкости стеклоблоков с отходами Курской АЭС. Более того, наблюдаемые отложения на образцах с отходами Калининской АЭС (см. рис. 4, а) служат в качестве «стоков» для щелочных ионов, и продолжающееся выветривание может привести к гидролизу стекла и последующему растрескиванию и отслаиванию поверхностного слоя. Заметим, что стеклоблоки БС-9, -10 подверглись воздействию окружающей среды на 1 год дольше. Относительная стойкость различных стеклоблоков подтверждается сравнением электрон-

но-микроскопических исследований с данными о скорости и факторах выщелачивания. Наиболее быстрая стадия коррозии стекла происходит в начальный период наблюдения (рис. 7), что согласуется с данными [8]. Однако в приведенных зависимостях не наблюдается перехода к постоянной скорости выщелачивания, поскольку реальная скорость выщелачивания сильно флуктуирует, особенно в весенний период времени [5]. Средние факторы выщелачивания для исследуемых стеклоблоков за 7-летний период наблюдения, полученные путем обработки экспериментальных кривых выщелачивания, для образцов БС-9, -10, -11, -12 составляют, 10^{-10} см²/сут: 0,18, 1,9, 3,7, 9,2 соответственно. При длительном контакте с водой вынос в воду ионов может быть приблизительно представлен первым законом Фика, по которому определяется скорость сложного диффузионного процесса выщелачивания радионуклидов из внутренних слоев образца, названная фактором выщелачивания L [6, 17]. Поскольку экспериментальные зависимости скорости выщелачивания от времени помимо гладких участков содержат области, где скорость выщелачивания изменяется скачкообразно, обработка данных дает средние факторы выщелачивания, а не коэффициенты диффузии. Поэтому эффективные коэффициенты диффузии всегда почти в 10 раз меньше факторов выщелачивания [18].

Толщина слоев. Толщина и структура образующихся на прокорродированных стеклах поверхностных слоев, как и механизмы коррозии, зависят от многих факторов, поэтому данные, приведенные в литературе, различны. Приведем лишь некоторые из них для высокоактивных стекол. Так, после 5-летнего испытания стекла SRL-165 в граните поверхностный слой составлял 2—6 мкм, в солевых отложениях — 2—7,5 мкм. Это же стекло после 5 лет коррозии в среде известняка показало намного меньшую степень коррозии: толщина поверхностного слоя составляла < 0,5 мкм [4]. По данным работы [19] на стекле SRL-200 с имитаторами радиоактивных элементов после 1 года выщелачивания в туфовой грунтовой воде (90°C , $SA/V = 2 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$) образовался поверхностный слой толщиной 6,5 мкм, в составе которого слой осаждения составлял ~ 2 мкм. На радиоактивном стекле того же состава наблюдался одинарный слой толщиной ~ 0,3 мкм. Такое снижение степени деградации объясняется тем, что при доминирующем в этом стекле процессе коррозии — гидролизе решетки — радиация снижает pH раствора, что приводит к замедлению реакции. Шведское стекло ABS-39 в стандартном ускоренном тесте (90°C , $SA/V = 10 \text{ м}^{-1}$, 28 сут) в контакте с бентонитом показало наличие поверхностных слоев до 30 мкм [20]. На стекле SM-58 (Бельгия) после 8 мес коррозии в статических условиях при 90°C толщина слоя при $SA/V = 100 \text{ м}^{-1}$ составляла ≤ 10 мкм, при $SA/V = 10 \text{ м}^{-1}$ ~ 100 мкм [13].

Таким образом, сравнение данных, полученных в настоящей работе, с аналогичными параметрами из приведенных литературных данных дает основание полагать удовлетворительную выносливость изучаемых стеклоблоков.



Р и с. 7. Зависимость скорости выщелачивания радионуклидов из стеклоблоков БС-9 (— — —), -10 (—), -11 (· · ·), -12 (— · —)

Влияние состава стекла. Важность исследований среднеактивных стекол с радиоактивными отходами очевидна, поскольку при идентичности технологической истории и условий хранения разное поведение стеклоблоков с отходами разных источников объясняется различием их состава: в менее стойких стеклоблоках с отходами Калининской АЭС уменьшено содержание кремнезема, содержание растворимых щелочных оксидов в 1,3—1,5 раза больше, чем у стеклоблоков с отходами Курской АЭС.

Высокое содержание кремнезема в тектитах ($\sim 70\%$ по массе), возраст которых исчисляется 10^5 — 10^7 годами, обуславливает их высокую прочность и долговременную выносливость [21]. Кроме того, высокой стойкости тектитов и базальтовых стекол, используемых в качестве аналогов стекол из-за подобия их состава, способствует низкое содержание щелочных оксидов и наличие в их составе Al_2O_3 . Добавление Al_2O_3 и Fe_2O_3 в состав стекла улучшает стойкость боросиликатной матрицы, о чем свидетельствуют данные о выщелачивании в водных растворах и обогащении алюминием и железом поверхностных слоев, где эти элементы образуют устойчивые соединения. Обогащение поверхностного слоя алюминием коррелирует со степенью стойкости стекла [22]. Однако дальнейшие исследования влияния Al_2O_3 при сравнении стекол с разным содержанием показали лишь незначительное долгосрочное улучшение стойкости [23, 24]. Добавление Fe_2O_3 и CaO к стеклу заметно улучшает его характеристики по сравнению с простым боросиликатным стеклом [25]. В работе же [26] показано, что химическая стабильность стекол с содержанием оксидов $FeO_x + Al_2O_3 > 10\%$ по массе зависит от структурных особенностей, связанных с включением в них железа и алюминия. При стабилизирующей роли алюминия, сказывающейся в поддержании относительно низкой скорости выщелачивания, частичное замещение алюминия железом может понизить скорость выщелачивания аморфного стекла. Однако при отсутствии алюминия железо может повышать эту скорость.

В работе [19] показано, что для известных стекол SRL-131, -165 и -200, как имитированных, так и радиоактивных, справедлив следующий ряд их коррозионной стойкости: SRL-165 > SR-131 > SRL-200 (статическое выщелачивание, 90 °C, туфовая грунтовая вода, pH 8,1, 1 год). Анализируя различие в их составе (табл. 3), отметим, что в наиболее стойком стекле SRL-165 по сравнению с другими увеличено содержание

Т а б л и ц а 3. Состав имитированных образцов SRL [19]

Компонент	SRL-165	SRL-131	SRL-200
SiO ₂	52,4	45,8	45,4
Na ₂ O	10,8	16,6	16,0
CaO	0,3	2,9	0,9
B ₂ O ₃	8,4	9,6	9,3
K ₂ O	0,08	0,06	3,3
Fe ₂ O ₃	6,1	5,1	8,8
Al ₂ O ₃	8,7	9,2	5,5
Li ₂ O	4,7	3,3	3,2
MgO	1,0	1,6	1,7
TiO ₂	0,08	1,7	0,1
ZrO ₂	1,4	0,1	0,09
MnO ₂	1,8	1,7	1,5
NiO	0,8	0,6	0,9
UO ₂	0,1	0,26	1,9
Прочие	1,03	0,96	0,46

SiO_2 и уменьшено Na_2O и B_2O_3 . Влияние Al_2O_3 и Fe_2O_3 , по-видимому, изучено недостаточно. По данным более ранней работы [27] 2-годичное испытание в граните шахты SRL-165 показало 6-кратное улучшение стойкости по сравнению со стеклом SRL-131 (загрузка отходами составляла 29,8% по массе). В стеклах SRL-165 и -131 содержание SiO_2 составляло 48,9 и 41,8% по массе соответственно, Na_2O и B_2O_3 в SRL-165 было уменьшено. Содержание же Al_2O_3 и Fe_2O_3 в обоих стеклах одинаково.

Изменения в составе поверхностного слоя по сравнению с исходным материалом могут быть разнообразными и зависят от физико-химических условий стекол и окружающей среды, но для конкретного стекла в одинаковых условиях эти изменения проявляют постоянство [3]. Идентичное поведение стеклоблоков БС-9, -10 подтверждает этот вывод, равно как и идентичное поведение стеклоблоков БС-11, -12. Сравнение поверхностей контакта с окружающей средой стеклоблоков БС-9, -10 и БС-11, -12 позволяет предположить, что у первых доминирующим процессом на данном этапе коррозии является ионный обмен, у стеклоблоков с отходами Калининской АЭС — гидролиз решетки. Добавим, что рентгеноструктурный анализ стеклоблоков БС-9, -10 показал начало их кристаллизации (наблюдается узкая линия кварца).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ojovan M.I., Kachalov M.B., Sobolev I.A. Glass composite materials — a new form of radioactive wastes immobilization. — In: XVI Intern. Congress on Glass. Madrid, 1992, v. 4, p. 315—320.
2. Sobolev I.A., Dmitriev S.A., Barinov A.S. e.a. Management of waste in Russia. HLW, LLW, mixed wastes and environment restoration — working toward a cleaner environment. — In: Proc. Intern. Conf. WM'95, February 26 — March 2, 1995, Tuscon, Arizona.
3. Feng X. Surface layer effect on waste glass corrosion. — In: Proc. Res. Soc. Symp., 1994, v. 333, p. 55—68.
4. Clark D., Schulz R., Wicks G., Lodding A. Waste glass alteration processes, surface layer evolution and rate limiting steps. — Ibid., p. 107—122.
5. Батюхнова О.Г., Девяткова Л.М., Ожован М.И., Соболев И.А. Исследование состояния остеклованных радиоактивных отходов после их длительных испытаний на открытой площадке. — Докл. АН СССР, 1990, т. 315, № 2, с. 373—377.
6. Ожован М.И., Батюхнова О.Г., Баринов А.С. и др. Испытания остеклованных радиоактивных отходов в условиях открытой площадки. — Радиохимия, 1992, т. 34, № 4, с. 100—105.
7. Аписимова 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.
8. Bates J., Buck E. Waste glass weathering. — In: Proc. Res. Soc. Symp., 1994, v. 333, p. 41—53.
9. El-Shamy T., Lewins J., Douglas R. The dependence on the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions. — Glass Technol., 1972, v. 13, p. 81—87.
10. Heimann R. Nuclear fuel management and archaeology: are ancient glass indicator of long-term durability of man made materials. — Ibid., 1986, v. 27, № 3, p. 96—101.
11. Kinoshita M., Harada M., Sato Y., Hariguchi Y. Percolation phenomenon for dissolution of sodium borosilicate glasses in aqueous solutions. — J. Amer. Ceram. Soc., 1991, v. 74, № 4, p. 783—787.
12. Clark D., Hench L. Theory of corrosion of alcaliborosilicate glass. — Sci. Bas. Nucl. Waste Manag., 1983, v. 1, p. 113—124.
13. Van Iseghem P., Timmermans W., De Batist R. Parametric study of the corrosion behaviour in static distilled water of simulated European reference high level waste glasses. — In: Proc. Res. Soc. Symp., 1985, v. 44, p. 55—62.
14. Ojovan M.I., Sobolev I.A., Barinov A.S. e.a. Surface destruction of waste glass during long term insitu tests. — In: Proc. 17 Intern. Congress on Glass, Beijing, October 9—14, 1995, v. 4, p. 49—52.
15. Oversby V., Phinney D. The development of surface alteration layers on SRL-165. — J. Nucl. Mat., 1992, v. 190, p. 247—268.
16. Lutze W., Ewing R. Comparison of in-situ and laboratory corrosion experiments with borosilicate nuclear waste glass. — In: Proc. Res. Soc. Symp., 1992, v. 257, p. 127—134.
17. Hespe E. Leach testing of immobilized radioactive waste solids. — Atomic Energy Rev., 1971, v. 9, № 91, p. 145—207.
18. Ожован М.И., Семенин К.Н. Определение факторов выщелачивания и эффективных коэффициентов диффузии радионуклидов по результатам длительных натурных испытаний. — Атомная энергия, 1991, т. 70, вып. 3, с. 196—197.

19. Feng X., Bates J., Buck E. e.a. Long-term comparison of dissolution behaviour between fully radioactive and simulated nuclear waste glasses. — Nucl. Technol., 1993, v. 104, p. 193—206.
20. Christensen H., Hermansson H., Clark D., Werme L. Surface reactions occurring on simulated nuclear waste glass immersed in aqueous solutions containing bentonite, granite and stainless-steel corrosion products. — In: Nucl. Waste Manag. Proc. 2 Intern. Symp., 1984, p. 346—357.
21. Ewing R., Jercinovic M. Natural analogies: their application to the prediction of the long-term behaviour of nuclear waste forms. — Proc. Res. Soc. Symp., 1987, v. 84, p. 67—83.
22. Burns D., Upton B., Wicks G. Interactions of SRP waste glass with potential canister and overpack metals. — J. Non-Cryst. Solids, 1986, v. 84, № 1/3, p. 258—267.
23. Hench L., Lodding A., Werme L. Analysis of one year in situ burial of nuclear waste glasses in Stripa. — In: Nucl. Waste Manag. Proc. 2 Intern. Symp., 1984, p. 310—323.
24. Van Iseghem P., Amaya T., Suzuki Y., Yamamoto H. The role of Al_2O_3 in the long-term corrosion stability of nuclear waste glasses. — J. Nucl. Mat., 1992, v. 190, p. 269—276.
25. Trotignon L., Petit J., Dellamea G., Dran J. The compared aqueous corrosion of four simple borosilicate glasses: influence of Al, Ca and Fe on the formation and nature of secondary phases. — Ibid., p. 228—246.
26. De Batist R., Van Iseghem P., De Grave E., Stalios A. Structure and thermal stability of iron-silicate nuclear waste glasses. — Ibid., 1989, v. 169, p. 342—349.
27. Zhu B., Clark D., Lodding A., Wicks G. Two-year leaching behaviour of three SRL nuclear waste glasses. — In: Nucl. Waste Manag. II, 1986, v. 20, p. 591—599.

Поступила в Редакцию 25.03.96

УДК 621.039.6

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ УПРАВЛЯЕМОГО ТЕРМОЯДЕРНОГО СИНТЕЗА*

Головин И.Н., Кадомцев Б.Б. (РНЦ «Курчатовский ин-т»)

Как известно, исследования по управляемому термоядерному синтезу начались почти одновременно в нашей стране, США и Великобритании. В СССР эти работы были инициированы в 1950 г. основополагающей идеей А.Д. Сахарова и И.Е. Тамма по магнитной термоизоляции высокотемпературной плазмы, на основе которой они сформулировали принцип построения реактора-токамака.

В 1951 г. проблема УТС была включена в число важнейших государственных задач как проблема мирного использования внутриядерной энергии, «освобождающей человечество на вечные времена от забот о поиске топлива». Действительно, в воде океанов дейтерия и лития (для производства из него трития) достаточно для получения в течение миллиардов лет энергии, которая достигает сейчас на земном шаре $4,5 \cdot 10^{20}$ Дж в год.

С тех пор в энергетике мира произошли качественные изменения. Возникла большая отрасль промышленности — промышленности создания и эксплуатации атомных электростанций, производящих уже 17% электроэнергии мира. Когда среди энергетиков заходит сейчас речь о термоядерных реакторах, потенциального заказчика прежде всего интересует, ради чего он будет развивать новую отрасль промышленности термоядерных реакторов, если атомные электростанции обеспечены топливом на многие тысячи лет? Вопрос законный и требует обстоятельного ответа.

За истекшие годы токамаки стали основой всей программы УТС, хотя уже в 50—70-х годах были предложены иные решения. Потенциал некоторых из них растет по мере развития термоядерной технологии, так что не следует считать токамак единственным возможным вариантом будущих термоядерных реакторов с магнитным удержанием плазмы. Наряду с магнитным удержанием для УТС может быть использовано так называемое инерционное удержание, т.е. проведение термоядерной реакции за

*Журнальный вариант доклада на 7-й конференции ЯО России «Новые энергетические технологии и роль ядерной энергетики деления и синтеза». 14—18 октября 1996 г., Москва.