

ПРИМЕНЕНИЕ СТЕКОЛ ПРИ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

APPLICATION OF GLASS FOR IMMOBILISATION OF RADIOACTIVE WASTE

М.И. ОЖОВАН, д.ф.-м.н.
(ГУП МосНПО «Радон»),
П.П. ПОЛУЭКТОВ, д.ф.-м.н.
(ВНИИМ им. А.А. Бочвара)



M.I. OJOVAN,
Doctor of Physical and Mathematical Science
(SUE SIA Radon Moscow),
P.P. POLUEKTOV,
Doctor of Physical and Mathematical Science
(Bochvar Institute of Non-Organic Materials)

■ **Стойкость стекол в сочетании со способностью удерживать почти все радионуклиды, простотой технологии и высоким коэффициентом сокращения объема открывает широкие перспективы применению остекловывания для иммобилизации радиоактивных отходов. Неслучайно этот метод рассматривается в США, Южной Корее, Швейцарии, России, Украине как альтернатива цементированию даже низкоактивных РАО, что может решить проблему отходов, накопленных в результате предыдущей деятельности.**

Стекло – это твердотельное состояние аморфных веществ. Стекла и стабильны, и долговечны. Они характеризуются высокой стойкостью к коррозии в водных средах: природные силикатные стекла со дна океанов за миллион лет прокорродировали всего на десятую долю миллиметра. Обладают малой восприимчивостью к действию радиации и низкой чувствительностью к изменениям химического состава иммобилизуемых материалов.

Стекло удерживает в своем составе почти все элементы таблицы Менделеева, причем не только с высокой, но и малой растворимостью (Ag, Au, Br, Hg, I, N, Pd, Pt, Rh, Ru), вмещающая их в виде дисперсной фазы, малых кристаллических или аморфных частичек, окруженных стекломатрицей.

Кроме того, остекловывание (витрификация) отходов в три-пять раз уменьшает их объем, следовательно, экономит дорогостоящее место в хранилищах. Напомним, даже самое простое приповерхностное хранение низко- и среднеактивных короткоживущих РАО, например, во Франции стоит €2200 за кубометр.

СТЕКЛА ДЛЯ ВИТРИФИКАЦИИ РАО

Для иммобилизации радиоактивных отходов в основном применяются два вида стекол – боросиликатные и фосфатные (таблица 1). Их точный состав в различных странах варьируется и определяется, главным образом, различием в составе отходов. Например, англичане, использующие реакторы на малообогащенном уране в оболочках из малоокисляющегося магниевого сплава Magnox, получают большое содержание окиси магния в составе отходов.

Получаемые стекла с РАО, как боросиликатные, так и фосфатные, исключительно стойкие (таблица 2). Один их

■ **Glass's strength, coupled with its ability to trap almost all radionuclides, simplicity of technology and high coefficient of waste volume reduction, creates the large potential of vitrification as the process of choice for immobilisation of radioactive waste. Understandably, this method is being considered in the United States, South Korea, Switzerland, Russia, and Ukraine as an alternative to cementation even for low-level radwaste, which may provide a solution to the problem of waste accumulated as a result of past operations.**

Glass is the solid form of amorphous substances. Glasses are both stable and durable. They possess high resistance to corrosion in an aqueous medium: natural silicate glasses from the ocean beds have only corroded a tenth of a millimetre over one million years. Glasses are also weakly susceptible to the impact of radiation and have a low sensitivity to changes in the chemical composition of the immobilised materials.

Glass traps within it almost all elements of the periodic table, including not only those that are highly soluble, but also low-solubility elements such as Ag, Au, Br, Hg, I, N, Pd, Pt, Rh, Ru, entrapping them as dispersed phase, small crystals or amorphous particles surrounded by the glass matrix.

In addition, vitrification of waste reduces its volume by a factor of three to five, consequently saving expensive storage space. Let us not forget, even the simplest near-surface storage of low and medium-level short-lived radwaste, for example, in France, costs €2,200 per cubic metre.

GLASSES FOR RADWASTE VITRIFICATION

For immobilisation of radioactive waste, two types of glass are mainly used: borosilicate and phosphate (see table 1). The exact composition of glass varies between countries and is determined primarily by differences in the composition of waste. For example, in Britain, where low-enrichment uranium fuel enclosed in Magnox low-oxidation magnesium alloy is used, large amounts of magnesium oxide are present in the waste.

The resulting radwaste-containing glasses, both borosilicate and phosphate, display exceptional strength (see table 2). One of the most important parameters that characterise reliability of radionuclide immobilisation is normalised leaching rate, NR. It is measured in units of weight (grams) from a unit of glass area (cm²) over a unit of time (day), i.e. g/cm² day. NR for waste-containing glass is very small, while the actual leaching rate is even smaller, as it is determined as the product of multiplication of normalised rate by relative concentration of

ТАБЛИЦА 1. СОСТАВ СТЕКОЛ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ, % МАС.

TABLE 1. COMPOSITION OF GLASSES CONTAINING RADIOACTIVE WASTE, % WEIGHT

Завод (страна), отходы Plant (nation), waste	SiO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Другие	Наполнение отходами Waste filling
R7/T7 (Франция), ВАО / R7/T7 (France), HLW	47,2	-	14,9	4,4	4,1	-	10,6	18,8	≤28
DWPF (США), ВАО / DWPF (USA), HLW	49,8	-	8,0	4,0	1,0	1,4	8,7	27,1	≤33
WVP (Великобритания), ВАО WVP (United Kingdom), HLW	47,2	-	16,9	4,8	-	5,3	8,4	17,4	≤25
PAMELA (Германия-Бельгия), ВАО PAMELA (Germany-Belgium), HLW	52,7	-	13,2	2,7	4,6	2,2	5,9	18,7	< 30
ПО «Маяк» (Россия), ВАО / Mayak (Russia), HLW	-	52,0	-	19,0	-	-	21,2	7,8	≤33
ГУП МосНПО «Радон» (Россия), НАО и САО SUE SIA Radon Moscow (Russia), LLW and ILW	43	-	6,6	3,0	13,7	-	23,9	9,8	< 35

наиболее важных параметров, характеризующих надежность иммобилизации радионуклидов – нормализованная скорость выщелачивания, NR. Она измеряется в единицах веса (г) с единицы площади стекла (см²) в единицу времени (сутки) – г/см²сутки. NR для стекол с отходами очень мала, а реальная скорость выщелачивания еще меньше, поскольку определяется умножением нормализованной скорости на относительную концентрацию радионуклидов в стекле, которая на порядки меньше единицы. Существуют международные требования к измерению NR; наиболее часто применяется стандарт МАГАТЭ ISO 6961.

ПРОЦЕСС ОСТЕКЛОВАНИЯ

Сегодня распространены два основных метода изготовления стекла – с кальцинацией перед варкой и без нее; их условно называют двухстадийным и одностадийным процессами. Двухстадийный процесс используют во Франции и Великобритании, одностадийный – в США, России, Германии, Японии, Индии, Южной Кореи.

Процесс остекловывания (см. рисунки) начинается с выпаривания воды из отходов, после чего концентрат выпарки кальцинируется (в двухстадийном процессе) или сразу направляется на перемешивание со стеклообразующими добавками. В двухстадийном процессе в качестве добавок используется стекло в виде гранул, или фритта, в одностадийном – песок, глина, борсодержащий природный датолит и другие материалы, улучшающие технологический процесс варки и свойства конечного продукта.

Смесь радиоактивных отходов со стеклообразующими добавками поступает в специальную печь для варки радиоактивного стекла – большую ванную либо индукционную печь.

radionuclides in glass, which is orders of magnitude less than unity. There are international requirements that apply to NR measurement; most often, the IAEA standard ISO 6961 is used.

VITRIFICATION PROCESS

Today, two key processes of glass-melting are most common: one with pre-melting calcination and the other without it; they are conventionally known as two-stage and single-stage processes. The two-stage process is used in France and Great Britain, the single-stage in the United States, Russia, Germany, Japan, India, and South Korea.

The vitrification process (see figure) starts with evaporation of water from the waste, after which the evaporation concentrate is calcinated (in the two-stage process) or directly sent for mixing with glass-forming additives. In the two-stage process, additives in the form of granulated glass or frit are used, while the single-stage process uses sand, clay, boron-containing natural datolite and other materials that enhance the melting process and improve the qualities of the final product.

The mixture of radioactive waste and glass-forming additives is then delivered to a special furnace for radioactive glass-melting: a large bath or induction oven.

Smelters used for making radioactive glass are normally remotely controlled and have relatively low production capacity.

Vitrification requires high temperatures: about 1050-1150°C. The process needs electrical heating, which is provided either by conducting electrical current through the molten glass (direct Joule heating), or inducing high-frequency currents by an external inductor. The United States and Germany use direct-heating smelters. In Russia, for production of phosphate glasses, electrical ovens are used where heating is achieved by running direct industrial-frequency current

ТАБЛИЦА 2. СВОЙСТВА СТЕКОЛ С РАО

TABLE 2. PROPERTIES OF WASTE-CONTAINING GLASS

Плотность стекла, г/см ³ Density, g/cm ³	Прочность на сжатие, МПа Compression strength, MPa	NR, 10 ⁻⁶ г/см ² сутки NR, 10 ⁻⁶ g/cm ² day	Термоустойчивость, °C Thermal resistance, °C	Удельная теплоемкость, кДж/кг*град Specific heat, kJ/kg*degree	Теплопроводность, W/m*град Thermal conductivity, W/m*degree	Кoeff. терм. расширения, 1/град Thermal expansion coefficient, 1/degree
Боросиликатные стекла / Borosilicate glasses						
2,7	22-54	Na: 0,9; Cs: 0,3; Sr: 0,2	550	0,71	1,17	8 * 10 ⁻⁶
Фосфатные стекла / Phosphate glasses						
2,6	9-14	Na: 0,8; Cs: 1,1; Sr: 0,4	450	0,96	0,74	1,5 * 10 ⁻⁶

Плавители для варки радиоактивных стекол, как правило, дистанционно управляемые, имеют относительно низкую производительность.

При витрификации необходимы высокие температуры – около 1050-1150°C. Для осуществления процесса требуется электрический обогрев, который осуществляется либо пропусканием тока через расплав стекла (прямой джоулевый нагрев), либо индукцией высокочастотных токов внешним индуктором. В США и Германии используются плавители прямого нагрева. В России для получения фосфатного стекла применяют электропечи, в которых нагрев происходит за счет прямого прохождения тока промышленной частоты через расплав стекла. С 1987 года наработано более 8000 т фосфатного стекла с активностью около 1 млрд Ки.

В настоящее время наиболее перспективными для остекловывания эксплуатационных отходов АЭС считаются установки с плавителем типа «холодный тигель». Он долговечнее других плавителей, характеризуется большей удельной производительностью и позволяет получить более высокие температуры. Стенки тигля, изготовленные из металлических трубок, охлаждаются водой и поддерживаются холодными в процессе варки, так что расплав удерживается холодными слоями остывшего стекла у стенок тигля.

Установки с «холодными тиглями» применяются в России в одностадийном процессе с применением боросиликатных стекол на МосНПО «Радон» для остекловывания САО, а также во Франции в двухстадийном процессе с получением стеклокомпозиционных материалов при иммобилизации ураномолибденовых ВАО от переработки ядерного топлива. Следует отметить, что первая опытно-промышленная установка по остекловыванию таких отходов введена в эксплуатацию в России в 1999 году.

Процесс варки, как правило, занимает несколько часов. Конечный продукт обычно представляет собой стекловидную матрицу с некоторым количеством включений нерастворившихся тугоплавких соединений или иных малорастворимых компонентов, микроликвационных выделений, а также газовых пузырьков.

Расплав сливают в металлические контейнеры – канистры, размеры которых различны в разных странах. Канистры чаще всего изготавливают из нержавеющей стали; они рассчитаны на коррозионную устойчивость в течение нескольких тысяч лет.

ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ ИЗОЛЯЦИЯ

Остеклованные отходы следует захоранивать в специальных хранилищах разного типа, в зависимости от категории РАО. Для ВАО от переработки ядерного топлива приемлемо захоронение в глубокие геологические формации, на 500 м и более. Такие хранилища есть только в США и Германии, но и они не предназначены для ВАО. Поэтому остеклованные отходы хранят в сооружениях наземного типа, пока не будут созданы глубинные хранилища для ВАО. Их намерены строить многие страны; ближе всего к вводу в эксплуатацию хранилище Юкка Маунтин в США.

Остеклованные НАО и САО МАГАТЭ рекомендует захоранивать в приповерхностных хранилищах. Стекло – идеальный материал, который из-за высокой коррозионной стойкости практически не загрязняет грунтовые



Схема остекловывания радиоактивных отходов (двухстадийный процесс)
Diagrams of the radioactive waste vitrification processes (two-stage process)

through the molten glass. Since 1987, over 8,000 tonnes of phosphate glass have been produced, activity totalling about 1 billion Ci.

Currently, the 'cold crucible' smelter is considered to be the most promising method for vitrification of operational waste from nuclear power plants. It has a longer life than other smelters, higher specific capacity and can achieve higher temperatures. The walls of the crucible, made of metallic tubes, are water-cooled and kept cold throughout the melting process, so that the smelt is kept by the cooler layers of glass near the crucible walls.

The 'cold crucible' installations are currently in use in Russia in a single-stage process utilising borosilicate glasses at Radon Moscow for vitrification of medium-level waste, as well as in France in a two-stage process putting out composite glass materials for immobilisation of uranium-molybdenum HLW obtained from spent fuel re-processing. It should be noted that the first trial installation for vitrification of this type of waste was commissioned in Russia in 1999.

The melting process usually consumes several hours of time. The final product, as a rule, is a glass-like matrix with some inclusions of high-melting compounds or other insoluble components, micro-liquidation releases, as well as gas bubbles.

The smelt is then poured into metallic casks – canisters, whose dimensions vary between countries. Canisters are most commonly made of stainless steel; these are designed to remain corrosion-resistant for thousands of years.

FINAL ISOLATION

Vitrified waste should be disposed of in special storage facilities depending on the class of radwaste. For high-level waste from nuclear fuel re-processing, geological repositories 500 or more metres deep are acceptable. Such installations only exist in the United States and Germany, but even they are not designed to accommodate HLW. Therefore, vitrified waste is stored in surface facilities until deep geological repositories for HLW are created. Many countries intend to build such instal-

воды ни химическими, ни радиоактивными токсикантами. Малое количество катионов, выщелачиваемых грунтовыми водами, не способно привести к какому-либо загрязнению таких вод. Этот эффект был подтвержден длительными экспериментами, наблюдениями за остеклованными радиоактивными отходами в природных условиях.

Поскольку стекло должно удерживать радионуклиды от сотен до миллионов лет, большое значение придается разработке моделей коррозии стекла и испытаниям остеклованных отходов в природных условиях. Способность стекол удерживать радионуклиды была использована американскими специалистами при разработке технологии иммобилизации радиоактивных отходов в Хэнфорде (штат Вашингтон). Доказано, что только остекловывание через тысячи лет сможет предотвратить загрязнение поверхностных вод ^{99}Tc , что и послужило основанием для решения разместить здесь 160-200 м³ остеклованных НАО.

Наибольших успехов добились объединенные коллективы специалистов США, Великобритании, России, Бельгии и Франции. Так, в процессе реализации многолетней программы натурных испытаний на ГУП МосНПО «Радон» установлено, что даже в простой траншее из 190 кг радиоактивного стекла за 300 лет в грунтовую воду может попасть всего 20 кБк радионуклидов, то есть активность, близкая к природной радиоактивности человеческого тела. Натурные испытания остеклованных отходов в России помогли специалистам США проверить компьютерные модели прогноза поведения РАО.

Литература:

- Ожован М.И. Топологические характеристики связей в окисных системах SiO₂ и GeO₂ при переходе стекло – жидкость. // Журнал экспериментальной и теоретической физики – 2006. – №130 (5). – С. 944-956.
- Шульц М.М. Стекло: структура, свойства, применение. // Соревольский образовательный журнал. – 1996 – №3. – С. 49-55.
- Шульц М.М. О природе стекла. // Природа. – 1986. – №9 – С. 41-52.
- Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойства / – Л.: Наука, 1979 – 197 с.
- Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. Стекла для радиоактивных отходов. / – М.: Энергоатомиздат, 1999 – 240 с.
- Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В. и др. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / – М.: ЦНИИатоминформ, 1997 – 172 с.
- Ojovan M.I., Hand R.J., Ojovan N.V., Lee W.E. Corrosion of alkali-borosilicate waste glass K-26 in non-saturated conditions. // Journal of Nuclear Materials – 2005. – 340, P.12–24.
- Jantzen C.M., Kaplan D.I., Bibler N.E., Peeler D.K., Plodinec M.J. Performance of a buried radioactive high level waste (HLW) glass after 24 years. // Journal of Nuclear Materials - 2008. - 378, P. 244–256.

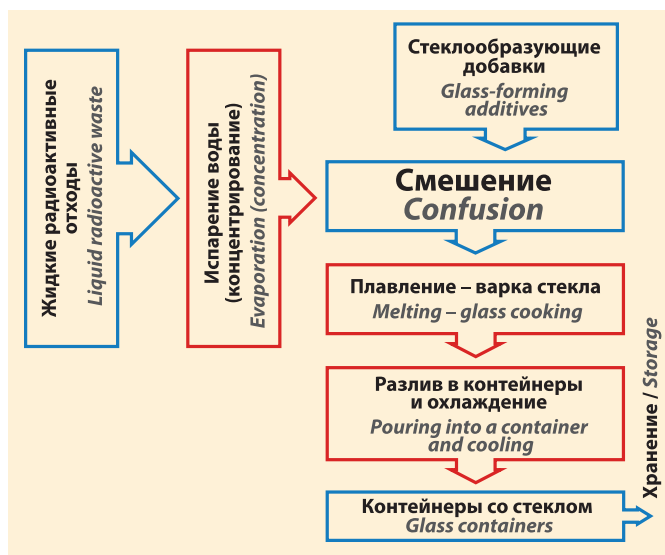


Схема остекловывания радиоактивных отходов (одностадийный процесс)
Diagrams of the radioactive waste vitrification processes (Single-stage process)

lations, with the project closest to commissioning being Yucca Mountain in the United States.

The IAEA's recommendation for vitrified low and medium-level waste is to be disposed of in near-surface storage facilities. Glass is the ideal material, which due to its high resistance to corrosion produces practically no contamination of ground water with chemical or radioactive toxicants. The small amounts of cations that are leached by ground water cannot cause any contamination of the water. This effect was confirmed by long-term experiments, observations of vitrified radioactive waste in a natural environment.

As glass is expected to keep radionuclides entrapped during hundreds to millions of years,

much attention is being paid to the development of models of corrosion of glass and tests of vitrified waste in natural conditions. Glass's ability to keep radionuclides trapped was used by American specialists for the development of the radioactive waste immobilisation technology for Hanford site in the state Washington. It has been proven that after thousands of years, vitrification will still prevent contamination of surface waters with ^{99}Tc , which served as basis for the decision to accommodate some 160-200 м³ of vitrified low-level waste on the site.

So far, the most impressive successes have been reached by joint teams of experts from the United States, United Kingdom, Russia, Belgium, and France. For example, during the implementation of a long-term programme of field tests carried out on the site of SUE SIA Radon Moscow it was established that even if 190 kg of radioactive glasses are placed in a simple trench, only 20 kBq of radionuclides would leach into ground water over 300 years, meaning an amount of radioactivity close to that of a human body. Field tests of vitrified waste performed in Russia have helped United States specialists validate their computer models of radwaste behaviour.

References:

- Ozhovan M.I. Topological characteristics of bonds in SiO₂ and GeO₂ oxide systems at glass-liquid transition. // J. Exp. Theor. Phys. – 2006. – No. 103 (5) P. 819-829.
- Ojovan M.I. Viscosity and glass transition in amorphous oxides. // Advances in Condensed Matter Physics – 2008. – 817829, P. 1-23.
- Schultz M.M. Glass: structure, properties, use. // Soros Education Journal. – 1996 – №3. – С. 49-55.
- Schultz M.M. On nature of glass. // Nature (Russia). – 1986. – №9 – P. 41-52.
- Schultz M.M., Mazurin O.V. Current understanding of glass structure and properties / – Leningrad: Nauka, 1979 – 197 p.
- Sobolev I.A., Ojovan M.I., Scherbatova T.D., Batiukhnova O.G. Glasses for radioactive wastes. / – Moscow: Energoatizdat, 1999 – 240 p.
- Vashman A.A., Demine A.V., Krylova N.V. et al. Phosphate glasses with radioactive wastes / – Moscow: TcNIIatominform, 1997 – 172 p.
- Ojovan M.I., Hand R.J., Ojovan N.V., Lee W.E. Corrosion of alkali-borosilicate waste glass K-26 in non-saturated conditions. // Journal of Nuclear Materials – 2005. – 340, P.12–24.
- Jantzen C.M., Kaplan D.I., Bibler N.E., Peeler D.K., Plodinec M.J. Performance of a buried radioactive high level waste (HLW) glass after 24 years. // Journal of Nuclear Materials - 2008. - 378, P. 244–256.