

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

ПРОБЛЕМЫ РАО

УДК 621.039.7

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ РАДИОНУКЛИДОВ В СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Ж.С. Ажжажа, С.В. Габелков, Н.П. Дикий, В.И. Змий, Ю.В. Ляшко, Е.П. Медведева, С.Ю. Саенко, А.Е. Сурков, Р.В. Тарасов, В.Л. Уваров, Г.А. Холомеев
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина

Предложена методика определения эффективных коэффициентов диффузии радионуклидов в барьерном стеклокерамическом материале. Методика основана на математической обработке профилей концентрации стабильных изотопов цезия, йода и церия при их проникновении в исследуемый стеклокерамический материал в результате отжига в течение 300 ч при температурах 600 и 750 °С. Профили концентрации получены методом γ -активационного анализа последовательно снятых слоев исследуемого образца. В предположении неизменности механизма диффузии при более низких температурах путем экстраполяции температурной зависимости коэффициента диффузии по найденным значениям при температурах 600 и 750 °С определены эффективные коэффициенты диффузии цезия, йода и церия в стеклокерамическом материале при температуре хранения РАО.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в странах с развитой ядерной энергетикой способ глубинного геологического захоронения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и высокоактивных отходов (ВАО) рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных и надежных для изоляции этих источников опасности от среды обитания человека.

По общепризнанной мультибарьерной концепции защиты биосферы от радионуклидов [1, 2] основными изолирующими барьерами при захоронении и длительном хранении ВАО являются:

- удерживающая радионуклиды стабильная матрица;
- многослойный инженерный барьер;
- геологическая среда захоронения.

При окончательном глубинном захоронении высокоактивных отходов геологическая среда является основным барьером распространению радионуклидов. Искусственные инженерные барьеры выполняют защитные функции главным образом в период до окончательной консервации хранилища и в начальный период геологического хранения. В случае временного поверхностного или приповерхностного хранения ВАО основная нагрузка по изоляции радиоактивных отходов возлагается на инженерные барьеры.

В оценке безопасности длительного хранения или окончательного глубинного захоронения высокоактивных отходов важную роль играют расчеты подвижности радионуклидов в различных материалах многослойного инженерного барьера. Для расчетных оценок количества радиоактивных изотопов,

которые в процессе хранения могут покинуть пределы капсулы, содержащей ВАО, необходимо знать величины коэффициентов диффузии основных радионуклидов в предполагаемом материале капсулы. Данная работа посвящена отработке методики определения эффективных коэффициентов диффузии радионуклидов в перспективном для капсулирования ВАО стеклокерамическом материале.

Исследуемый стеклокерамический материал получен из природных алюмосиликатов методом горячего изостатического прессования (ГИП) предварительно спеченных на воздухе заготовок [3]. Исходная гранитно-глинистая порошковая композиция для получения данного вида стеклокерамики состояла из 70 % гранита и 30 % каолина (проценты массовые).

Схема получения стеклокерамики включает следующие основные операции:

- 1) прессование при комнатной температуре из исходной гранитно-глинистой порошковой композиции заготовок в виде таблеток и спекание их на воздухе при температуре 970 °С в течение 10 ч;
- 2) загрузка спеченных на воздухе стеклокерамических заготовок в металлические капсулы; герметизация капсул электросваркой;
- 3) ГИП-обработка при 920 °С и 100 МПа в течение 5 ч предварительно спеченных на воздухе стеклокерамических заготовок.

Полученный данным методом стеклокерамический материал характеризуется высокой плотностью (относительная плотность более 0,99), обладает

удовлетворительной механической прочностью, высокой коррозионной и радиационной стойкостью и может быть применен в качестве материала барьерного слоя для капсулирования ОЯТ и ВАО.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Отработка методики определения эффективных коэффициентов диффузии радионуклидов в стеклокерамике проводилась на стабильных природных изотопах цезия, йода и церия. При этом цезий и йод полностью имитируют диффузию соответствующих радионуклидов, являющихся продуктами деления и наиболее опасных с точки зрения подвижности, а церий был использован как химический и физический аналог наиболее радиотоксичных долгоживущих трансурановых элементов и урана.

Источником цезия и йода в данном эксперименте являлись образцы в форме таблеток диаметром 30 мм, которые были изготовлены из порошка йодида цезия холодным прессованием.

В качестве источника церия был использован его оксид в виде таблеток диаметром 30 мм. Таблетки были сформованы из порошка CeO_2 холодным прессованием и спечены на воздухе при температуре 1200 °С. Далее таблетки были подвергнуты обработке методом горячего изостатического прессования при температуре 920 °С и давлении 100 МПа.

Образцы исследуемого стеклокерамического материала также имели форму таблеток диаметром 30 мм, высотой 10 мм. Для реализации процесса диффузии в твердой фазе был осуществлен плотный контакт исследуемых образцов стеклокерамики с образцом - источником диффундирующего элемента при температуре, которая значительно ниже температуры плавления стеклокерамического материала, но достаточная для того, чтобы получить достоверные профили концентраций диффундирующих элементов за приемлемое время. Для этого исследуемый образец стеклокерамики и таблетку оксида церия (или йодида цезия) приводили в контакт тщательно отполированными поверхностями и помещали в капсулу из нержавеющей стали, которую герметизировали электросваркой. Затем капсулу подвергали кратковременному обжатию в газостате при температуре 920 °С и давлении 100 МПа в течение 30 мин. В процессе обработки капсулы горячим изостатическим прессованием оболочка из нержавеющей стали и стеклокерамическая таблетка претерпевают пластическую деформацию, в результате чего достигается плотный контакт исследуемых образцов по плоской поверхности. После ГИП-обработки герметичные капсулы, содержащие таблетку стеклокерамики в плотном контакте с таблеткой оксида церия (или йодида цезия), подвергали длительному отжигу в течение 300 ч при температурах 600 и 750 °С.

После отжига спрессованные пары таблеток были извлечены из металлической оболочки и подвергнуты облучению γ -квантами энергией до 20 МэВ на линейном ускорителе электронов для γ -активации атомов цезия, йода и церия. Далее последовательным снятием слоев, параллельных фронту переноса вещества, с шагом 30...40 мкм методом γ -активационного анализа были получены профили концентраций каждого изотопа по глубине образцов стеклокерамики за время диффузии 300 ч при температурах 600 и 750 °С (рис. 1 - 3).

Известно, что сечение (γ, n)-реакций в максимуме для изотопов Се, I, Cs составляет сотни мбарн при энергии γ -квантов 13...15 МэВ. Сечение (γ, n)-реакций для O, Si, Ca и Al (основных элементов стеклокерамического материала) в максимуме не превосходит 20...50 мбарн, причем оно реализуется при энергиях γ -квантов 20...25 МэВ. Поэтому, наведенная активность изотопов среднего и тяжелого веса для энергии электронов 20 МэВ существенно выше, чем для атомов стеклокерамики. В нашем случае для активации Се, I и Cs были использованы следующие реакции:

$^{140}\text{Ce} (\gamma, n)^{139}\text{Ce}$, (порог реакции 9,2 МэВ); измеряли активность ^{139}Ce ($T_{1/2} = 137,63$ дн.) по γ -линии с энергией 165 кэВ;

$^{142}\text{Ce} (\gamma, n)^{141}\text{Ce}$ (порог реакции 7,2 МэВ); измеряли активность ^{141}Ce ($T_{1/2} = 32,5$ дн.) по γ -линии с энергией 145 кэВ; распространенность изотопов ^{140}Ce и ^{142}Ce составляет 88,48 и 11,07 % соответственно;

$^{127}\text{I} (\gamma, n)^{126}\text{I}$, (порог реакции 9,1 МэВ); измеряли активность ^{126}I ($T_{1/2} = 12,93$ дн.) по γ -линии с энергией 388,6 кэВ;

$^{133}\text{Cs} (\gamma, n)^{132}\text{Cs}$, (порог реакции 9,0 МэВ); измеряли активность ^{132}Cs ($T_{1/2} = 6,475$ дн.) по γ -линии с энергией 668 кэВ.

Минимальный предел обнаружения реализовался для ^{139}Ce и составлял 10^{-6} г/г. Это обусловлено высокой распространенностью изотопа ^{140}Ce (88,48 %) и высокой эффективностью регистрации Ge(Li) детектором γ -излучения с энергией 165 кэВ.

Снятие слоев производилось шлифовкой диффузионной поверхности облученных образцов на абразивной бумаге. Вследствие высокой прочности стеклокерамики перед шлифовкой исследуемая поверхность в течение 10...15 сек подвергалась травлению смесью концентрированной плавиковой кислоты с 10 % концентрированной серной кислоты. Для предотвращения образования пыли шлифовка проводилась со смачиванием абразивной бумаги водой на полиэтиленовой пленке. Контроль параллельности снятия слоев осуществлялся посредством измерения толщины образца в процессе шлифовки. После снятия необходимого слоя стеклокерамики обра-

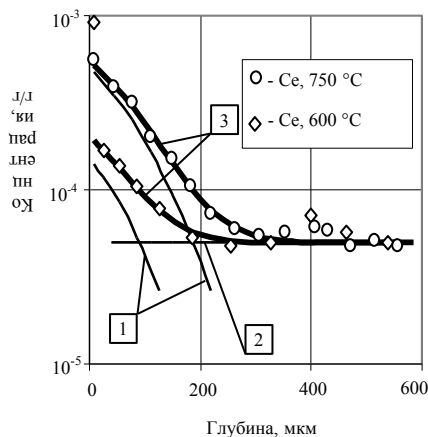
зец вытирали фильтровальной бумагой, которую вместе с абразивной бумагой и снятым материалом помещали в полиэтиленовый пакет и отправляли на γ -детектор.

Активность снятых слоев и исходного пробного образца измерялась при помощи Ge(Li)-детектора с энергетическим разрешением 2,8 кэВ по линии 1333 кэВ. Ge(Li)-детектор размещался в комбинированной защите (Pb, Cu, CaCO₃), что позволило в 2-5 раз повысить чувствительности данного метода регистрации изотопов.

Зависимости относительной концентрации цезия, цезия и йода в стеклокерамике от глубины проникновения после 300 ч отжига при 600 и 750 °С приведены на графиках (рис. 1-3).

1.

2.



3.

Рис. 1. Зависимость концентрации цезия в стеклокерамическом материале от глубины после отжига 300 ч при температуре 750 и 600 °С:

1 – кривые, соответствующие процессу диффузии; 2 – прямая, соответствующая фоновому содержанию цезия в стеклокерамике, обусловленному его присутствием в материалах и на поверхности оборудования, применяемого в процессе изготовления; 3 – суммарные аппроксимирующие кривые

4.

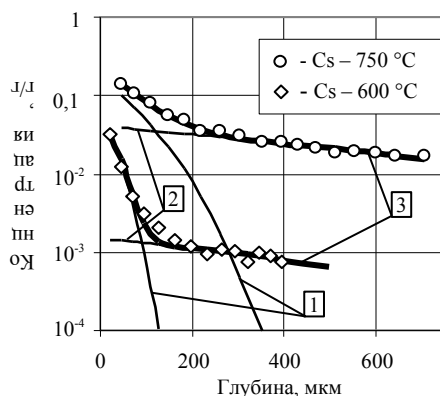


Рис. 2. Зависимость концентрации цезия в стеклокерамическом материале от глубины после отжига 300 ч при температуре 750 и 600 °С:

1 – кривые, соответствующие процессу диффузии преимущественно по объему зерен; 2 – кривые, соответствующие процессу массопереноса по дефектам структуры; 3 – суммарные аппроксимирующие кривые

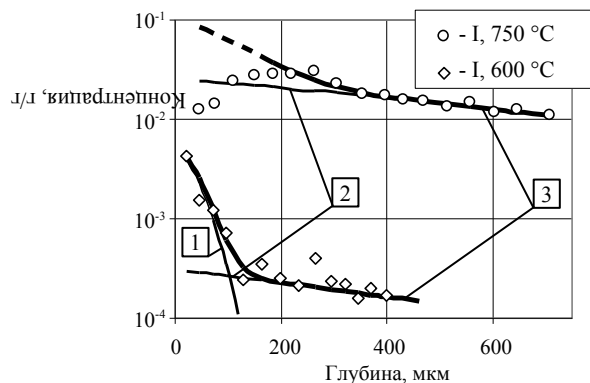


Рис. 3. Зависимость концентрации йода в стеклокерамическом материале от глубины после отжига 300 ч при температуре 750 и 600 °С:

1 – кривая, соответствующая процессу диффузии преимущественно по объему зерен; 2 – кривые, соответствующие процессу массопереноса по дефектам структуры; 3 – суммарные аппроксимирующие кривые

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ

Для математического описания результатов экспериментов было применено решение одномерного дифференциального уравнения нестационарной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

при следующих граничных и начальных условиях:

а) $-\infty < x < +\infty$ (бесконечная непрерывная диффузионная среда); б) – ступенчатый профиль начальной концентрации (при $t = 0$):

$$C(x, 0) = C_0, \text{ при } x \leq 0;$$

$$C(x, 0) = 0, \text{ при } x > 0.$$

В случае среды с постоянным коэффициентом диффузии решение уравнения (1) в соответствии с работой [4] имеет вид:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (2)$$

где: $C(x, t)$ – концентрация диффундирующего элемента на глубине x в момент времени t ; D – коэффициент диффузии, постоянный во всей области изменения концентрации; $\operatorname{erf}(z)$ – функция ошибок.

Коэффициенты диффузии по результатам экспериментов определяли как параметр аппроксимации

уравнением (2) точек каждого профиля концентрации, полученных по описанной выше методике.

По аналогии с работой [5], на кривых концентрационных зависимостей были выделены по два участка, характеризующихся различным наклоном. Для каждого из этих участков были определены свои значения эффективных коэффициентов диффузии ($D_{1эф}$ и $D_{2эф}$) церия, цезия и йода в стеклокерамике при двух значениях температуры: 600 и 750 °С. Результирующие аппроксимирующие зависимости полученных экспериментально профилей проникновения хорошо описываются суммой двух выражений вида (2):

$$C(x, t) = \frac{C_{O1}}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{D_{1эф} t}} \right) + \frac{C_{O2}}{2} \left(1 - e \right)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ профилей проникновения церия в стеклокерамику при двух различных температурах (рис. 1)

показывает, что обе зависимости концентрации от глубины имеют по два участка. На первом – концентрация убывает с увеличением глубины. Этот участок иллюстрирует диффузию церия в стеклокерамике. При этом эффективные коэффициенты диффузии, определенные по выше описанной методике, составляют для температур 600 и 750 °С соответственно $4 \cdot 10^{-15}$ и $6 \cdot 10^{-15}$ м²/с. На втором участке относительная концентрация практически не зависит от глубины и температуры и составляет $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ г/г, что, вероятно, соответствует фоновому содержанию церия в стеклокерамике, обусловленному его присутствием в материалах и на поверхности оборудования, применяемого в процессе изготовления. Наличие этого фона не позволило определить эффективные коэффициенты диффузии церия на втором участке. Эффективные коэффициенты диффузии церия, рассчитанные, исходя из экспериментально полученных профилей проникновения, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные значения эффективных коэффициентов диффузии цезия, йода и церия в стеклокерамическом материале при температуре 750 и 600 °С

Имитатор продуктов деления	Имитатор актиноидов	5. Температура, °С	6. Значение эффективных коэффициентов диффузии, м ² /с	
			по объему	по дефектам структуры
	Церий из CeO ₂	750	$6,0 \cdot 10^{-15}$	-
		600	$4,0 \cdot 10^{-15}$	-
7. Цезий		750	$5,0 \cdot 10^{-15}$	$3,0 \cdot 10^{-13}$
8. из CsI		600	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Йод из CsI		750	-	$3,8 \cdot 10^{-13}$
		600	$1,2 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$

9.

Зависимости концентрации цезия в стеклокерамике от глубины также имеют два участка (рис. 2.): первый – с большим наклоном, второй – более пологий. Расчеты показывают, что первый участок соответствует относительно медленным процессам диффузии ($D_{1эф} \sim 10^{-15}$ м²/с), а второй участок более быстрым ($D_{2эф} \sim 10^{-13}$ м²/с). По аналогии с работой [5] можно предположить, что первый участок соответствует диффузии преимущественно по объему зерен, а второй – проникновению по различным дефектам структуры. Рассчитанные, исходя из полученных экспериментально профилей проникновения, эффективные коэффициенты диффузии цезия приведены в табл. 1.

Зависимости концентрации йода в стеклокерамике от глубины (рис. 3.), так же как и цезия, имеют два участка. Рассчитанные эффективные коэффициенты диффузии йода показаны в табл. 1. Следует отметить, что полученная концентрационная зависимость йода для температуры 750 °С содержит первый участок, который не описывается уравнением (2). Этот эффект требует дополнительного изучения.

Используя зависимость коэффициента диффузии от температуры

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q_D/RT), \quad (3)$$

по значениям эффективных коэффициентов диффузии церия, цезия и йода, полученным при двух различных температурах (причем для церия – по значениям $D_{1эф}$, а для цезия и йода – по $D_{2эф}$), были рассчитаны значения энергии активации Q_D процесса диффузии этих химических элементов в исследуемом стеклокерамическом материале. Эти значения приведены в табл. 2.

Таблица 2

10. Энергия активации и эффективные коэффициенты диффузии церия, цезия и йода в стеклокерамике при температуре 60 °С

Химический элемент	11. Энергия активации,	13. Эффективные коэффициенты диффузии, м ² /с
	12. кДж/К·моль	
14. Цезий	15. 20,1	16. $4,5 \cdot 10^{-17}$

и й		
17. Цезий	18. 2 2 , 6	19. 1,2· 10 ⁻¹⁵
20. Йод	21. 3 1 , 8	22. 1,6· 10 ⁻¹⁶

Предполагая, что механизм диффузии при более низких температурах (100...50 °С) остается таким же, как при температурах эксперимента, по найденным значениям Q_b и температурной зависимости (3) были определены эффективные коэффициенты диффузии при температуре 60 °С, которые также приведены в табл. 2. Эти эффективные коэффициенты диффузии необходимы для прогнозирования выхода радионуклидов из капсулы, содержащей ОЯТ, в условиях временного хранения или окончательного глубинного захоронения [6] капсулированного отработавшего ядерного топлива и ВАО.

ВЫВОДЫ

Предложена методика определения эффективных коэффициентов диффузии радионуклидов в барьерных материалах, значения которых необходимы для прогнозирования выхода радиоизотопов за пределы капсулы, содержащей РАО.

Полученные значения эффективных коэффициентов диффузии имитаторов продуктов деления и актиноидов в стеклокерамике при температуре 60 °С могут быть использованы для прогнозирования выхода радионуклидов из стеклокерамической капсулы, содержащей отработавшее ядерное топливо, при хранении в глубинном геологическом могильнике или приповерхностном хранилище. Для последую-

щих расчетов и прогнозирования выхода каждого радионуклида необходимо принимать максимальные значения эффективных коэффициентов диффузии, полученных экспериментально для имитаторов, поскольку они соответствуют наиболее критическим параметрам эволюции свойств стеклокерамики. Другими словами, исходя из экспериментальных данных для церия, как имитатора плутония, необходимо использовать эффективные коэффициенты диффузии по объему зерен, а для цезия и йода, как имитаторов продуктов деления, – эффективные коэффициенты диффузии по дефектам структуры.

Работа выполнена по проекту УНТЦ в рамках Гранта 1580.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.К. Авдеев, А.А. Кретинин, А.И. Леденев и др., *Радиоактивные отходы Украины: состояние, проблемы, решения*. Киев: Издательский центр «ДрУк», 2003. 400 с.
2. О.Л. Кедровский, И.Ю. Шишиц и др., Основные направления решения проблемы надежной изоляции радиоактивных отходов в СССР // *Атомная энергия*. 1988, т. 64, с. 287–294.
3. Патент України № 52494 від 08.07.2002. *Спосіб капсулювання радіоактивних відходів* /С.Ю. Саєнко, С.В. Габелков, Р.В. Тарасов та ін.
4. К. Хауфе. *Реакции в твердых телах и на их поверхности*. Ч 1. М.: ИЛ, 1962.
5. K. Idemitsu, H. Furuya etc. Primary Diffusion Path of Uranium (VI) in Laboratory Scale Water-saturated Inada Granite // *Proceedings of International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation*. Prague, Czech Republic. 1993, v. 1, p. 207–212.
6. С.Ю. Саєнко, И.М. Неклюдов, Г.А. Холомеев, Б.А. Шилиев, Р.В.Тарасов. Математическое моделирование тепло- и массопереноса в геологическом защитном барьере после захоронения отработавшего ядерного топлива // *Ядерная и радиационная безопасность*. 2000, №4, с. 66–72.

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ ДИФУЗІЇ РАДІОНУКЛІДІВ У СКЛОКЕРАМІЧНОМУ МАТЕРІАЛІ ДЛЯ ІЗОЛЯЦІЇ ВИСОКОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

Ж.С. Ажажа, С.В. Габелков, М.П. Дикий, В.І. Змій, Ю.В. Ляшко, Е.П. Медведєва, С.Ю. Саєнко, О.Е. Сурков, Р.В. Тарасов, В.Л. Уваров, Г.О. Холомеев

Запропоновано методику визначення ефективних коефіцієнтів дифузії радіонуклідів у бар'єрному склокерамічному матеріалі. Методика базується на математичній обробці профілів концентрації стабільних ізотопів цезію, йоду та церію при їхньому проникненні в досліджуваний склокерамічний матеріал у результаті випалу протягом 300 годин при температурах 600 та 750 °С. Профілі концентрації отримано методом γ-активаційного аналізу послідовно знятих шарів досліджуваного зразка. У припущенні незмінності механізму дифузії при більш низьких температурах, шляхом екстраполяції температурної залежності коефіцієнта дифузії за знайденими значеннями при температурах 600 і 750 °С, визначено ефективні коефіцієнти дифузії цезію, йоду та церію в склокерамічному матеріалі при температурі зберігання РАВ.

METHOD OF DETERMINING THE EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENTS OF RADIONUCLIDES IN GLASSCERAMIC MATERIAL FOR ISOLATION OF HIGH ACTIVITY WASTE

Zh.S. Azhazha, S.V. Gabelkov, N.P. Dikiy, V.I. Zmiy, J.V. Ljashko, E.P. Medvedeva, S.Yu. Sayenko, A.E. Surkov, R.V. Tarasov, V.L. Uvarov, G.A. Kholomyeyev

The method of determining the effective diffusion coefficients of radionuclides in barrier glassceramic material is offered. The method is based on mathematical processing of concentration curves of stable isotopes of caesium, iodine and cerium at their penetration in glassceramic material in result of heating within 300 hours at temperatures 600 and 750 °C. Concentration curves are received by a method of γ -activation analysis of consistently removed layers of a researched sample. In the assumption of an invariance of the diffusion mechanism at lower temperatures, by extrapolation of temperature dependence of diffusion coefficient by found values at temperatures 600 and 750 °C, effective diffusion coefficients of caesium, iodine and cerium in glassceramic material are determined at temperature of radioactive waste storage.