

О. В. Михайлов, В. М. Безмилов

Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, вул. Кірова, 36а, Чорнобиль, 07270, Україна

Кондиціювання високоактивних твердих радіоактивних відходів у ядерному паливному циклі. Огляд методів та технологій. Частина 2

Ключові слова:

АЕС,
радіоактивні відходи,
кондиціювання,
імобілізація,
віттрифікація,
скло,
лавоподібні паливовмісні
матеріали

Наведено огляд світового досвіду застосування відпрацьованих у промислових масштабах методів кондиціювання радіоактивних відходів (РАВ) шляхом їхньої вітрифікації (оскловування). Проведено аналіз властивостей кінцевих продуктів (форми відходів), що виготовляються у країнах із розвинутим ядерним паливним циклом для подальшого транспортування, зберігання та захоронення РАВ із застосуванням різного складу скла. Визначено, що використання боросилікатних імобілізуючих матриць визнається цілком виправданим з точки зору технологічних та економічних переваг їхнього виробництва, а також можливостей забезпечення умов безпечного тимчасового зберігання і транспортування РАВ. У ряду фосфатних імобілізуючих матриць свинцево-залізно-фосфатне скло виявилося найкращим з точки зору низького корозійного впливу на матеріали устаткування та забезпечення стійкості кінцевого продукту до девітрифікації (розскловування) при застиганні. Проведено порівняння характеристик осклованих РАВ і лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ), що тимчасово зберігаються всередині комплексу нового безпечного конфайнмента та об'єкта «Укриття» (комплекс НБК-ОУ) ДСП «Чорнобильська АЕС». Зроблено висновки щодо впливу різних факторів на властивості скляних матриць і ЛПВМ утримувати небезпечні радіонукліди, у тому числі самоопромінення.

Вступ

На сьогодні накопичено величезний досвід розробки надійних способів кондиціювання радіоактивних відходів (РАВ) і виготовлення кінцевого продукту (форми відходів), що забезпечує його хімічну, термічну та радіаційну стійкість, і є готовим для подальшого переміщення, перевезення, зберігання та захоронення у спеціальних сховищах [1–16]. Найбільш поширеним і відпрацьованим у промислових масштабах способом кондиціювання РАВ, у тому числі високоактивних РАВ (ВАВ), є імобілізація шляхом включення відходів у структуру різноманітних матриць, виготовлених

із бітуму, полімерів, цементу, скла, кераміки, склокераміки, металу [1, 3–13]. Класифікацію форм відходів, що виготовляються у промислових масштабах із застосуванням матричних матеріалів та їхню характеристику наведено в першій частині огляду методів і технологій кондиціювання РАВ [16].

На активній стадії аварії 4-го енергоблоку Чорнобильської АЕС (ЧАЕС) у результаті хаотичних і неконтрольованих процесів у нижній частині шахти зруйнованого реактора утворився силікатний розплав, який розповсюдився лавами із епіцентру плавлення і застиг у різних приміщеннях у вигляді чорних, коричневих і поліхромних паливовмісних скломас [17–

© О. В. Михайлов, В. М. Безмилов, 2024

22]. У літературі такий тип паливовмісних матеріалів (ПВМ) називають керамікою або лавоподібними ПВМ (ЛПВМ). За результатами проведених досліджень відомо, що основою ЛПВМ є силікатна скломатриця, яка містить різноманітні мікрровключення у вигляді оксидів урану, сполук різного стехіометричного складу ($Zr_xU_yO_z$), циркону з високим вмістом урану («чорнобиліту»), металевих глобул [17, 20–22]. У цьому аспекті ЛПВМ є своєрідним кінцевим продуктом вітрифікації ВАВ, розповсюдженим у вигляді окремих скупчень ПВМ у підреакторних приміщеннях зруйнованого енергоблоку ЧАЕС. Але на відміну від штучно осклованих форм відходів ЛПВМ є «недовареним» склом з нерівномірним розподілом елементів і частинок вихідних матеріалів, що не встигли прореагувати для отримання багатокомпонентного силікатного скла [23, 24]. Зберігання ЛПВМ у комплексі «Новий безпечний конфайнмент — об'єкт «Укриття» (НБК-ОУ) без дотримання умов ізоляції осклованих ВАВ від дії зовнішніх факторів призводить до постійного виносу з їхньої поверхні радіонуклідів з аерозолями і пилом [25, 26]. При цьому значна частина радіонуклідів під дією води, що потрапляє в місця локалізації ЛПВМ за рахунок атмосферних опадів і конденсату, переходить до так званих неорганізованих скупчень радіоактивно забрудненої води на нижніх позначках об'єкта «Укриття» [25–27]. У результаті характерні для скляних матриць властивості щодо міцного утримання іммобілізованих радіонуклідів (дуже низьких швидкостей вилугування) для ЛПВМ в умовах комплексу НК-ОУ не спостерігаються. Відомо, що властивості осклованих ВАВ також можуть змінюватися не лише під дією зовнішніх факторів, але й унаслідок поступової деградації їхньої структури під дією самоопромінення та розскловування [13–15]. Утворюються мікро- і макротріщини, що, по-перше, зменшує їхню механічну міцність і, по-друге, створює умови для реалізації механізму іонного обміну й виходу радіонуклідів у навколишнє середовище. Такі зміни спостерігаються й у структурі ЛПВМ після накопичення радіаційних дефектів у вигляді наноканалів, збільшення об'єму кристалічних включень оксидів урану і формування порового простору, відкритого для надходження кисню та вологи у скломатрицю [21–24, 28–30].

На шляху перетворення комплексу НБК-ОУ на екологічно безпечну систему ЛПВМ повинні бути вилучені з приміщень зруйнованого 4-го енергоблоку ЧАЕС і переведені в контрольований безпечний стан. Приклад реалізації цього заходу запропонований у роботах [31, 32]. Однак залишається актуальним питання

щодо того, яким чином, спираючись на досвід кондиціювання РАВ, обрати оптимальний шлях поводження з таким унікальним високорадіоактивним матеріалом, яким є ПВМ, і уникнути або мінімізувати вторинне забруднення навколишнього середовища. У цій частині огляду розглянуто методи і технології кондиціювання РАВ шляхом їхньої вітрифікації, а також зроблено порівняння характеристик кінцевого продукту (форми відходів) з ЛПВМ чорнобильського походження.

Склад скла для виготовлення кінцевого продукту (форми відходів)

Технологія іммобілізації небезпечних компонентів РАВ шляхом їхньої вітрифікації побудована на властивості скла включати до свого складу широкий спектр хімічних елементів. Це пов'язано з особливістю структури речовини в аморфному стані, що утворюється при затвердінні переохолодженого розплаву суміші з оксидів-склоутворювачів, оксидів-модифікаторів і РАВ. Розроблено численні варіанти хімічного складу скла, з числа яких лише боросилікатні і фосфатні іммобілізуючі матриці (табл. 1 і 2) було визнано придатними для застосування у промислових масштабах [1, 2, 4–7, 9–12]. У табл. 3 наведено перелік варіантів різного складу скла, що виготовляється в різних країнах для іммобілізації ВАВ, та діючі установки з вітрифікації РАВ.

Дані табл. 1–3 свідчать про те, що відомі на сьогодні скляні матриці можуть суттєво відрізнятися за хімічним складом і співвідношенням вмісту склоутворюючих оксидів та різних добавок (оксидів-модифікаторів). У результаті багаторічних досліджень було відкрито технічні можливості впливати як на властивості розчину для забезпечення технологічних умов процесу вітрифікації (температура розплаву, хімічна інертність до устаткування тощо), так і на характеристики кінцевого продукту (хімічну стійкість, в'язкість, електропровідність, швидкість вилугування радіонуклідів та ін.) за рахунок зміни вмісту окремих компонентів у вихідній суміші.

Фосфатні стекла було розроблено як альтернатива їхньому боросилікатному виду. Це дало змогу виготовляти іммобілізуючі скляні матриці за меншою температурою плавлення вихідної суміші компонентів і забезпечити високу розчинність відходів у вигляді сульфатів ВАВ. На практиці фосфатне скло знайшло своє застосування з додаванням до його складу оксидів алюмінію, заліза і свинцю (див. табл. 2). Це забезпечило найкращу хімічну стійкість, найменшу температуру розплаву, низький корозійний вплив на

Таблиця 1. Склад боросилікатного скла для іммобілізації ВАВ, мас. %

Скло	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	K ₂ O	MgO	BaO	TiO ₂	ZrO ₂	ZnO	PbO
ABS-39	53,2	21,0	14,2	3,4	–	–	–	–	–	–	–	–	–
ABS-41	57,1	17,5	10,3	2,7	–	3,3	–	–	–	–	–	3,3	–
Aluminosilicate	55,0	–	5,8	11,9	14,4	–	1,1	2,8	–	5,4	3,6	–	–
AVM8	56,1	25,3	18,6	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
C/31–3	44,2	5,2	1,4	13,1	4,8	1,3	–	1,8	18,4	3,6	–	6,2	–
Borosilicate	39,8	18,6	7,4	–	12,1	3,7	3,7	3,0	–	2,4	4,6	–	–
DWPF(min)	61,8	13,7	11,4	4,0	1,1	4,3	2,9	–	–	0,8	–	–	–
DWPF(max)	57,1	10,7	12,7	7,5	1,3	4,8	4,8	–	–	1,1	–	–	–
EMS11	51,3	–	–	27,2	0,8	0,8	0,7	1,6	–	–	–	17,7	–
GP98/12	58,5	11,0	17,5	1,6	4,5	–	–	3,3	–	3,6	–	–	–
LAN-14	51,7	7,8	–	16,9	–	–	–	–	2,6	–	–	–	5,8
LAN-17	46,4	6,9	–	19,9	–	–	–	–	2,7	–	–	–	4,9
M5(189)	55,5	29,3	10,3	–	–	4,9	–	–	–	–	–	–	–
M22(UK209)	68,6	14,8	11,2	–	–	5,4	–	–	–	–	–	–	–
MW	61,7	21,9	11,1	–	–	5,3	–	–	–	–	–	–	–
PFR116	59,7	13,3	–	10,0	–	6,9	–	–	–	10,0	–	–	–
PNL76-68	59,7	14,2	11,2	–	3,0	–	–	–	–	4,5	–	7,5	–
PNL72-68	37,0	15,1	5,4	–	2,0	–	5,4	2,0	2,0	–	–	28,9	–
PNL76-101	59,6	14,2	11,2	–	3,0	–	–	–	–	4,5	–	7,5	–
PO422	61,0	19,9	1,4	5,0	2,8	4,3	2,8	–	–	–	–	2,8	–
PO631	60,5	20,3	1,2	4,9	2,8	4,4	2,8	–	–	–	–	3,1	–
R7T7	54,3	16,7	11,8	5,8	4,8	2,4	–	–	–	–	1,2	3,0	–
SG7	72,0	8,3	7,4	8,6	2,7	–	–	1,0	–	–	–	–	–
SM/58	63,7	13,8	5,2	1,3	4,3	4,2	–	2,4	–	5,1	–	–	–
SM539	45,5	33,0	10,5	–	6,5	4,5	–	–	–	–	–	–	–
SM513-LW11	58,7	14,7	6,5	3,0	5,1	4,7	–	2,2	–	5,1	–	–	–
SON/64/G3	60,5	23,7	15,8	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
SON68	54,9	16,9	11,9	5,9	4,9	2,4	–	–	–	–	–	3,0	–
SRL131	57,9	14,7	17,7	–	–	5,7	–	2,0	–	1,0	0,5	–	–
SRL165	68,0	10,0	13,0	–	–	7,0	–	1,0	–	–	1,0	–	–
Modified SRL165	63,2	8,8	13,5	6,0	1,2	6,2	–	1,0	–	–	–	–	–
VG98/12	56,7	12,4	17,5	2,6	4,1	–	–	2,1	–	4,6	–	–	–

Таблиця 2. Склад фосфатного скла для іммобілізації ВАВ, мас. %

Скло	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	PbO	CaO	MnO ₂	SO ₃
Fe phosphate	55,0	–	10,0	35,0	–	–	–	–
PbFeP	40,8	–	–	10,8	48,4	–	–	–
PAMELA 78/7	70,7	7,1	–	22,2	–	–	–	–
PbFeP/1C	34,4	–	–	11,5	54,1	–	–	–
PbFeP/4C	41,9	–	–	14,1	44,0	–	–	–
PbFeP/9C	44,1	–	–	21,1	34,8	–	–	–
PbFeP/1D	34,3	1,6	–	8,1	53,8	–	2,2	–
PbFeP/5D	45,9	2,0	–	10,3	38,9	–	2,9	–
PbFeP/KfK	50,0	–	–	9,0	41,0	–	–	–
Rus1	55,4	19,6	25,0	–	–	–	–	–
Rus2	36,0	20,0	44,0	–	–	–	–	–
Rus3	24,0	20,0	44,0	–	–	–	–	12,0
Rus4	29,0	10,0	44,0	5,0	–	5,0	–	7,0

Таблиця 3. Склад скляних матриць, що виготовляються у промислових масштабах для іммобілізації ВАВ у різних країнах світу, мас. % [5, 12, 15]

Країна	Назва устаткування (місто)	SiO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	PbO	Na ₂ O	Інші
Бельгія	Pamela (Mol)	52,7	–	13,2	2,7	–	–	4,6	2,2	–	5,9	18,7
		–	70,7	–	7,1	22,2	–	–	–	–	–	–
Великобританія	WVP (Sellafield)	47,2	–	16,9	4,8	–	–	–	5,3	–	8,4	17,4
Індія	WIP (Trombay)	30,0	–	20,0	–	–	–	–	–	25,0	5,0	20,0
	AVS (Tarapur)	34,1	–	6,4	–	–	6,2	–	–	–	0,2	53,1
Німеччина	VEK (Karlsruhe)	60,0	–	17,6	3,1	–	–	5,3	–	–	7,1	6,9
США	DWPF (Savannah River)	49,8	–	8,0	4,0	–	–	1,0	1,4	–	8,7	27,1
	WVDP (West Valley)	45,8	–	8,4	6,1	11,4	–	–	1,4	–	9,1	17,8
	WTP (Hanford)	50,0	–	20,0	5,0	–	–	–	–	–	25,0	–
Франція	AVM (Marcoule)	46,6	–	14,2	5,0	2,9	–	4,1	–	–	10,0	17,2
	R7T7 (La Hague)	54,9	–	16,9	5,9	–	–	4,9	–	–	11,9	5,5
Японія	TRP (Tokai)	46,7	–	14,3	5,0	–	–	3,0	–	–	9,6	21,4
РФ	EP500 (Mayak)	–	53,3	–	15,8	1,6	–	–	–	–	23,5	5,8

Примітка. У графі «Інші» включено також ВАВ.

матеріали устаткування і високу стійкість кінцевого продукту до розкловування при застиганні після розливу в металеві каністри (контейнери). Проте в деяких країнах для іммобілізації ВАВ добавки оксидів заліза та свинцю не застосовуються (див. табл. 3).

Як показала багаторічна практика, відпрацьовані у промислових масштабах варіанти хімічного складу скла забезпечують надійність іммобілізації ВАВ, однак мають суттєвий недолік, який полягає в низькій концентрації продуктів поділу та актиноїдів, що можуть розчинитися у тривимірній сітці аперіодичної структури скла (3–5 мас. % для фосфатних і 15–25 мас. % для боросилікатних видів скла) [12]. Пошук та дослідження нових матричних матеріалів, здатних іммобілізувати більшу кількість ВАВ, триває. На сьогодні для вирішення цієї проблеми запропоновано низку керамічних і так званих склокерамічних матеріалів (glass-crystalline materials — GCM), які є термодинамічно більш стабільними матеріалами порівняно зі склом [4, 6, 10, 12, 16]. Однак вітрифікація наразі залишається основним методом іммобілізації ВАВ у промислових масштабах, забезпечуючи компактність форми кінцевого продукту та ефективне використання простору у сховищах РАВ.

Характеристики осклованих РАВ і ЛПВМ

Щодо неорганізованих РАВ у вигляді ЛПВМ, які тимчасово зберігаються всередині комплексу НБК-ОУ, дослідження зразків, що були відібрані в доступних місцях, дозволило встановити радіонуклідний і хімічний склад цього типу ПВМ [17, 18]. У табл. 4 наведено результати оцінки складу чорних і коричневих ЛПВМ за вмістом основних хімічних елементів, у табл. 5 — за вмістом їхніх оксидів. Відомо, що основою структури ЛПВМ є алюмосилікатна скло-матриця, яка містить різноманітні мікрровключення з оксиду урану або високорадіоактивні урановмісні сполуки різного стехіометричного складу [17, 19, 22]. Порівняно з продуктами вітрифікації ВАВ у боросилікатне скло (див. табл. 1, 3) ЛПВМ мають більш високий вміст діоксиду кремнію, характеризуються відсутністю помітної кількості сполук бору, титану і свинцю. Вміст оксидів алюмінію і кальцію в ЛПВМ має більш звужений діапазон значень і за середнім значенням є більшим, ніж у боросилікатному склі. Вміст оксиду натрію в ЛПВМ у цілому збігається як за діапазоном значень, так і за середнім значенням, характерним для боросилікатного скла. Слід зазначити, що нульовий вміст оксиду алюмінію в корич-

Таблиця 4. Вміст основних хімічних елементів у ЛПВМ, мас. % [33]

Хімічний елемент	ЛПВМ	
	коричневі	чорні
Кремній	32,2 (30,0–35,5)	30,9 (28,5–33,0)
Алюміній	3,3 (3,0–3,6)	4,0 (3,9–4,6)
Магній	5,2 (4,2–6,1)	2,5 (2,3–3,0)
Кальцій	4,5 (3,9–4,8)	5,1 (4,5–6,1)
Натрій	3,1 (1,7–4,0)	4,2 (3,9–4,6)
Уран	9,7 (8,3–10,5)	4,6 (3,8–5,7)
Цирконій	4,5 (4,2–4,9)	4,2 (4,0–4,3)

Примітка. У дужках указано діапазон варіацій середнього вмісту елемента в окремих скупченнях ЛПВМ.

Таблиця 5. Вміст оксидів основних хімічних елементів у складі ЛПВМ, мас. % [31]

Оксид	ЛПВМ	
	коричневі	чорні
SiO ₂	58,5–66,9	63,2–65,2
Al ₂ O ₃	0–6,3	6,9–8,1
BaO	0,1–0,2	0,1
MgO	6,4–8,9	3,5–5,3
CaO	4,8–6,1	6,2–6,6
Na ₂ O	2,0–4,9	5,5–5,7
UO ₂	10	4,7–5,0
ZrO ₂	5,1–6,0	5,4–5,7

невих ЛПВМ, наведений у табл. 5 за даними [31], не є характерним для скупчень ПВМ і має складати не менше ніж 5 мас. % [20–22]. Можливо, була помилка в результатах перерахунку їхнього хімічного складу в оксидну форму. До складу деяких скляних матриць спеціально додають оксид цирконію (див. табл. 1). На відміну від осклованих РАВ джерелом появи в ЛПВМ цирконію в оксидній формі були виключно розплавлені фрагменти зруйнованої активної зони ректора 4-го енергоблоку ЧАЕС.

Зазвичай для продуктів вітрифікації РАВ визначають низку характеристик, що дає змогу не тільки оцінити надійність іммобілізації радіонуклідів у скло, але й порівняти різні форми відходів (табл. 6 і 7). Такі характеристики кінцевого продукту, як пи-

Таблиця 6. Характеристики осклованих форм середньоактивних відходів АЕС [3, 5]

Характеристика	Боросилікатне скло		Склокерамічні відходи з високим вмістом сульфатів
	Відходи РВПК	Відходи ВВЕР	
Густина, г/см ³	2,5–2,7	2,4–2,6	2,4–2,7
Міцність на стискання, МПа	80–100	70–85	50–70
В'язкість, Па·с (1227 °C)	3,5–5,0	2,5–4,5	3,0–6,0
Вміст РАВ у вигляді оксидів, мас. %	30–35	35–45	30–35 (+15)
Нормалізована швидкість вилугування (NR), г/(см ² ·добу):			
¹³⁷ Cs	10 ⁻⁵ –10 ⁻⁶	~10 ⁻⁵	10 ⁻⁴ –10 ⁻⁵
⁹⁰ Sr	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁷	~10 ⁻⁶	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁷
Cr, Mn, Fe, Co, Ni	~10 ⁻⁷ –10 ⁻⁸	~10 ⁻⁷	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁸
РЗЕ, актиніди	~10 ⁻⁸	~10 ⁻⁸	~10 ⁻⁸
Na	10 ⁻⁵ –10 ⁻⁶	~10 ⁻⁵	10 ⁻⁴ –10 ⁻⁵
B	<10 ⁻⁸	<10 ⁻⁸	≤10 ⁻⁸

Примітка. РВПК — реактор великої потужності каналний, ВВЕР — водо-водяний енергетичний реактор. У дужках наведено додаткове завантаження у вигляді незмішуваних відходів (хальмоза).

Таблиця 7. Характеристики осклованих форм високоактивних відходів АЕС [5]

Скло	Густина, г/см ³	Міцність на стискання, МПа	NR, г/(см ² ·добу)	Термостабільність ¹ , К (°C)	Ушкоджуюча доза ² , Гр
Боросилікатне	2,7	22–54	0,3 · 10 ⁻⁶ (¹³⁷ Cs) 0,2 · 10 ⁻⁶ (⁹⁰ Sr)	≥ 823 (550)	>10 ⁹
Фосфатне	2,6	9–14	1,1 · 10 ⁻⁶ (¹³⁷ Cs) 0,4 · 10 ⁻⁶ (⁹⁰ Sr)	≥ 723 (450)	>10 ⁹

¹ Термостабільність — температура, вище якої NR радіонуклідів збільшується більше ніж у 100 разів.

² Ушкоджуюча доза — поглинена доза, за умов перевищення якої значення NR радіонуклідів зростає в кілька разів.

тома теплоємність, теплопровідність, термостабільність та значення ушкоджуючої дози, дозволяють комплексно враховувати вплив різних факторів на властивості скла утримувати іммобілізовані радіонукліди.

Зазвичай надійність іммобілізації радіонуклідів оцінюють за значенням швидкості вивільнення радіонуклідів із кінцевої форми відходів за умов тривалого зберігання. Оскільки найбільш вірогідним шляхом потрапляння радіоактивності в біосферу є водний, найважливішим параметром, що характеризує здатність скла утримувати активні речовини, є швидкість вилугування радіонуклідів (leaching rates). Центром характеристизації матеріалів (Materials Characterization Centre — MCC) у м. Річленд (штат Вашингтон, США) було розроблено кілька стандартизованих процедур оцінки надійності іммобілізації (довговічності осклованих РАВ щодо впливу води),

серед яких тести MCC-1 (ISO 6961), MCC-2, MCC-3 (PCT), MCC-4 (SPFT) визнані у світі як міжнародні. Тести MCC-1 і MCC-4 є найбільш інформативними і визначають процедуру визначення нормалізованої швидкості вилугування радіонуклідів (NR — normalized leaching rates) та нормалізованої втрати маси (NL — normalized mass losses) під дією деіонізованої води в умовах відкритої атмосфери. Загальний порядок визначення NR і NL викладено у роботі [5]. Приклади значень NR, характерних для небезпечних нуклідів, наведено в табл. 6 і 7. Детальний аналіз впливу різних факторів на процеси вилугування радіонуклідів викладено в роботах [2, 5, 13–15] та ін.

Методологія виготовлення осклованих відходів допускає незначні коливання складу вихідної суміші (діапазони вмісту компонентів) навколо визначеної еталонної формули оптимальної композиції. Це

важливий технологічний аспект вирішення проблеми забезпечення проектних вимог щодо надійності іммобілізації радіонуклідів у продуктах вітрифікації РАВ в умовах оскловування потоку відходів. На рис. 1 на прикладі боросилікатного скла схематично показано вплив відхилення вмісту окремих компонентів вихідної суміші від оптимального значення (deviation from reference composition) на швидкість вилугування (deviation from reference leach rate).

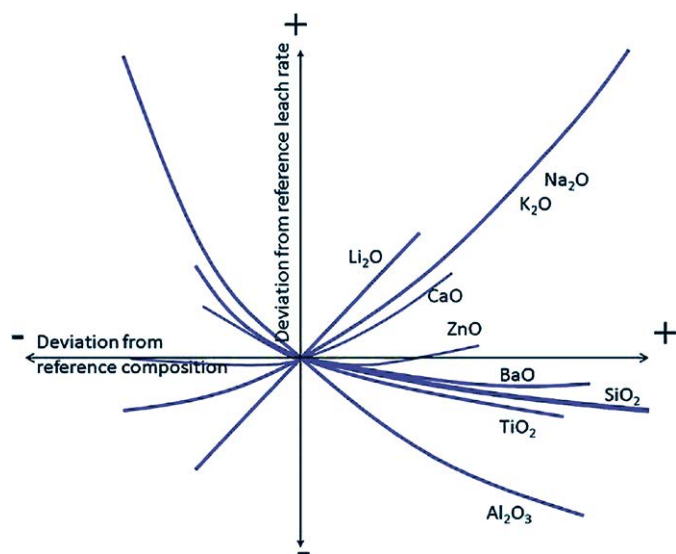


Рис. 1. Швидкість вилугування скла як функція від вмісту компонентів [5]

Як видно з рис. 1, випадкове збільшення масової частки оксиду Al_2O_3 веде до покращення стійкості скла до вилугування, а зменшення — до погіршення. У той же час для таких оксидів, як Na_2O і K_2O , спостерігається протилежна залежність: чим більший вміст цього компонента у склі, тим гіршою стає його стійкість до вилугування. Але оскільки вітрифікація — виробничий процес, в якому існують ще й економічні аспекти реалізації цієї технології, використання того чи іншого складу скляної матриці для іммобілізації РАВ є компромісом між максимальним завантаженням відходів і забезпеченням довговічності кінцевого продукту (стійкості скла до вилугування радіонуклідів). Як підкреслено в роботі [5], наведені в табл. 7 характеристики осклованих ВАР є яскравим прикладом досягнення такого компромісу з урахуванням здатності скла зберігати стабільними властивості матриці під дією нагріву та самопроміння.

Наявні дані дозволяють провести порівняння основних характеристик боросилікатних скляних

матриць і ЛПВМ. Густина осклованих РАВ АЕС від 2,4 до 2,7 г/см³ (див. табл. 6 і 7) практично збігається з діапазоном значень, характерних для основної маси скупчень ЛПВМ, що застигли поблизу епіцентру їхнього утворення (2,3–3,0 г/см³) [20]. Але на відміну від продуктів штучної вітрифікації плавлення суміші компонентів та охолодження силікатного розплаву проходило в неконтрольованих умовах. Це призвело до утворення скупчень ЛПВМ, що можуть складатись із кількох шарів різної густини, залежно від кількості газових порожнеч у структурі скломатриці. Густина нижнього та верхнього шарів ЛПВМ в одному скупченні може відрізнятися до кількох разів. Наприклад, у приміщенні 304/3 найменш пористий шар чорних ЛПВМ (на підлозі) має густину 1,8–2,4 г/см³, а найбільш пористий (верхній) — лише 0,7–0,9 г/см³ [20].

ЛПВМ, як і продукти вітрифікації РАВ, є крихким пористим матеріалом з невисокою механічною міцністю. Це притаманно склоподібному стану речовини. Станом на 2015 р. міцність коричневих і чорних ЛПВМ на стискання оцінювали як 105 ± 56 і 35 ± 15 МПа відповідно [23]. Якщо звернутись до даних табл. 6 і 7, можна дійти висновку: за діапазоном значень механічна міцність коричневих ЛПВМ у цілому збігається з осклованими середньоактивними РАВ, а для чорних — з осклованими в боросилікатне скло ВАР.

Порівняно з РАВ, осклованими в боросилікатне скло (див. табл. 6), дані щодо в'язкості ЛПВМ під час їхнього розповсюдження з епіцентру плавлення оцінено лише на підставі теоретичних розрахунків, в основі яких було покладено гіпотезу про те, що за своїм елементним складом, за побудовою макро- і мікроструктури застигли чорнобильські лави багато в чому схожі з лавами вулканічного походження [20]. Отриманий таким чином діапазон в'язкості ЛПВМ (1,18–1,8 Па · с) для температури розплаву 1250 °С за порядком величини збігається зі значеннями, характерними для осклованих РАВ.

Щодо завантаження ВАР у матрицю кінцевого продукту, як і в осклованих формах відходів, радіоактивність в ЛПВМ зосереджена не тільки в мікрочленинах, але й частково розчинена у структурі скломатриці. Якщо припустити, що фаза $\text{UO}_2 + \text{ZrO}_2$ є основним депо радіонуклідів, тоді за величиною її масової частки (див. табл. 5) можна зробити припущення, що концентрація іммобілізованих ВАР у ЛПВМ близька до нижньої межі їхнього розчинення в матриці боросилікатного скла [12].

Дані [20, 25–27] дають змогу порівняти швидкість вилугування іммобілізованих радіонуклідів

із матриці осклованих РАВ (див. табл. 6 і 7) і ЛПВМ (табл. 8). У реальних умовах комплексу НБК-ОУ скупчення ЛПВМ знаходяться під дією так званої блочної води, яка зазвичай містить карбонати та інші сполуки після взаємодії з бетоном. У табл. 8 наведено результати оцінки значення NR для чистої води (ЧВ) та для імітатора блочної води (ІБВ) з високим рН.

Таким чином, встановлено, що в експериментальних умовах під дією чистої води міцність утримання іммобілізованих радіонуклідів у ЛПВМ була на одному рівні з осклованими ВАВ і на 2–3 порядки величини кращою, ніж в осклованих середньоактивних РАВ АЕС. З іншого боку, як свідчать дані [25], дія ІБВ суттєво прискорює вилуговування радіонуклідів з поверхні ЛПВМ. Порівняно з ЧВ (дистильованою водою) при зануренні зразків ЛПВМ в ІБВ швидкість вилуговування радіонуклідів цезію, стронцію, плутонію і америцію була більшою для чорних ЛПВМ у 3 рази, для коричневих — від 1,3 (за америцієм) до 4,7 разів (за цезієм). З плином часу швидкість вилуговування з поверхні ЛПВМ спадає [20, 25]. Це пов'язують з тим, що в початковий період часу фрагменти ЛПВМ мають більш розвинену поверхню через шорсткість, яка зникає, коли поверхня поступово розчиняється. Тому є підстави вважати, що якби тривалість експерименту з ІБВ була не менше п'яти років (як у дослідженнях з ЧВ), значення NR для актинідів могли б бути дещо меншими (див. табл. 8).

Важливою характеристикою для осклованих ВАВ є величина ушкоджуючої дози (див. табл. 7). Широкий спектр іммобілізованих радіонуклідів створює кілька видів самоопромінення і джерел накопичення абсорбованої дози: α -розпад актиноїдів, β -розпад продуктів поділу, γ -випромінювання в результаті розпаду радіонуклідів і (п, α) ядерні реакції (табл. 9).

Як свідчать дані табл. 9, найбільший внесок у накопичення абсорбованої дози створює бомбардування (ballistic effect) скломатриці α -частинками. Це відбувається в результаті α -розпаду так званих мінорних (minor) актинідів (нептунію, америцію і кюрію), коли утворюються дві заряджені частинки: іон гелію з енергією порядку 4–6 МеВ і так зване важке ядро віддачі (recoil nuclei), тобто ядро вихідного радіонукліда, яке втратило α -частинку й отримало внаслідок закону збереження імпульсу її енергію порядку 0,1 МеВ. Зіткнення заряджених частинок з атомами елементів боросилікатного скла призводять до багатокаскадних зсувів (displacements per decay) атомів у структурі скла (див. табл. 9). При цьому атомних зсувів структурних елементів скла, створених ядрами віддачі, суттєво більше порівняно з наслідками зіткнення з α -частинками через пружне зіткнення. Під час зупинки заряд α -частинок нейтралізується і α -частинки перетворюються на атоми гелію. Як результат — чим більше відбувається α -розпадів, тим більша доза опромінення (alpha-decay dose) і накопичена кількість гелію (amount of the helium) у скломатриці (рис. 2).

Таблиця 8. Швидкість вилуговування радіонуклідів з ЛПВМ (NR), г/(см² · добу) [20]

ЛПВМ	¹³⁷ Cs		⁹⁰ Sr		^{239, 240} Pu	²⁴¹ Am	Уран
	ЧВ	ІБВ	ЧВ	ІБВ	ІБВ	ІБВ	ЧВ
Чорні	$(1-2) \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$(0,7-5) \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$(1-7) \cdot 10^{-8}$
Коричневі	$(2-3) \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$(1-5) \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$(0,5-1) \cdot 10^{-7}$

Примітка. У дужках менше значення діапазону відповідає NR після витримки зразків у воді впродовж п'яти років, а найбільше – у межах одного року.

Таблиця 9. Види самоопромінення в боросилікатній матриці осклованих ВАВ [2, 5, 13–15]

Джерело опромінення	Діапазон дефектів твердого тіла	Доза після 10 ⁴ років, Гр	Доза після 10 ⁶ років, Гр	Кількість зсувів на розпад
α -частинки, 4–6 МеВ	~20 мкм	$3 \cdot 10^9$	10^{10}	~200–400
Ядра віддачі, ~0,1 МеВ	~30 нм	$\sim 6 \cdot 10^7$	$\sim 3 \cdot 10^9$	~2000
β -частинки	~1 мм	$\sim 3 \cdot 10^9$	$\sim 4 \cdot 10^9$	1
γ -опромінення	~2 см	$\sim 2 \cdot 10^9$	$\sim 2 \cdot 10^9$	<<1
(п, α) реакція	~1 м	$\sim 2 \cdot 10^2$	$\sim 3 \cdot 10^3$	~200–2000

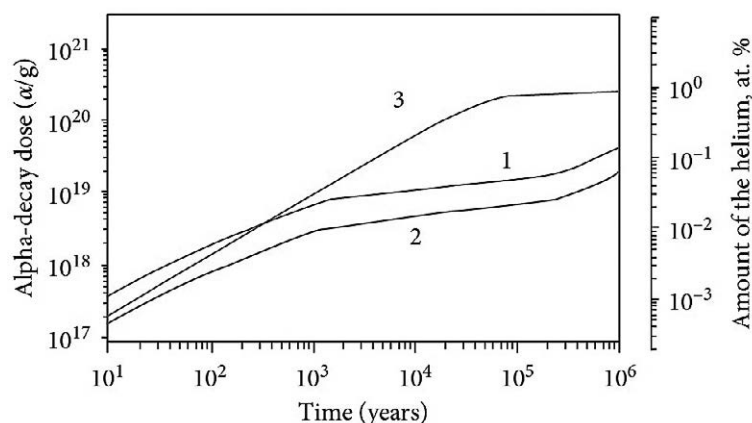


Рис. 2. Динаміка накопичення дози від α -розпадів і вмісту гелію у кінцевому продукті (боросилікатне скло виробництва AREVA, Франція): 1 — для БАР оборонного (defense) походження; 2 і 3 — для БАР промислового (civil) походження з низьким і високим вмістом мінорних актинідів [14]

Дія β -частинок, енергія яких коливається від кількох сотень кеВ до 1 МеВ, з роками призводить до накопичення значної абсорбованої дози, електронного збудження та іонізації, але до дуже небагатьох прямих атомних зміщень (див. табл. 9). Відомі експериментальні дані [2, 5, 13–15] свідчать, що подібно до наслідків β -опромінення γ -промені також спричиняють утворення точкових дефектів, природа й амплітуда яких залежать від хімічного складу скла. Дефекти складаються переважно з розірваних зв'язків між атомами структурної сітки скла і, як наслідок, призводять до збільшення її розладу та генерації вільного кисню.

Як видно з табл. 9, джерелом утворення численних дефектів у структурі скла внаслідок багатокаскадних зсувів може бути (n, α) реакція, яка є характерною тільки для боросилікатного скла. Джерелом нейтронів спонтанного поділу для цієї реакції є мінорні актиноїди, що містяться в осклованих БАР. Після зіткнення з іншими атомами нейтрони поступово втрачають кінетичну енергію до рівня молекул газу і стають тепловими. Унаслідок реакції $^{10}\text{B} + n \rightarrow \alpha + ^7\text{Li}$ утворюються α -частинки з енергією 1,47 МеВ та іони літію з енергією 0,84 МеВ. Після гальмування α -частинки трансформуються в атоми гелію, який поступово накопичується в матеріалі матриці (див. рис. 2). Але оскільки об'ємна інтенсивність (n, α) реакції в осклованих БАР досить мала, після нейтронного опромінення всі види скла після завершення експериментів залишалися однорідними, тобто фазового поділу виявлено не було.

У цьому огляді не ставилося завдання проведення детального аналізу механізмів деградації структури осклованих відходів під дією різних видів са-

моопромінення. Таку інформацію можна отримати з публікацій, присвячених детальному вивченню цього питання, наприклад [5, 13–15]. Однак з огляду на необхідність порівняння наслідків дії самоопромінення на властивості осклованих БАР і ЛПВМ наведемо деякі важливі результати, отримані для продуктів вітрифікації.

По-перше, самоопромінення слабо впливає на аморфну структуру осклованих БАР в умовах доз опромінення, що відповідають очікуваному часу їхнього зберігання у сховищах. До наслідків дії цього фактора відносять незначні зміни щільності скла (у межах декількох відсотків), утворення киснево-гелієвих бульбашок (розміром ~ 1 мкм і менше) та утворення локальних дефектів аморфної матриці внаслідок багатокаскадних зсувів атомів у структурі скла.

По-друге, утворення газових бульбашок, що спостерігається в склі внаслідок самоопромінення, а також перерозподіл лугів за механізмом іонного обміну є результатом радіаційно-індукованої дифузії, а не наслідком зміни її структури. За даними експериментів, швидкість вилюговування радіонуклідів може збільшитись у 2–4 рази. Дія γ -променів може суттєво підсилити дифузію внаслідок радіолізу води і прискорити вилюговування з боросилікатного скла на порядок за величиною. Однак цей ефект може спостерігатися лише як результат безпосереднього контакту осклованих відходів із водою і накопичення з часом певної дози (ушкодчуючої дози, див. табл. 8). Для умов контейнерного зберігання БАР у сховищах цього можна очікувати не раніше, ніж через тисячу років й більше, враховуючи спад інтенсивності випромінювання внаслідок розпаду радіонуклідів.

Щодо ЛПВМ — в їхній структурі присутні такі ж джерела випромінювання, як і в осклованих ВАВ. За даними розрахунково-теоретичних оцінок, основний внесок у формування дефектів структури ЛПВМ вносять пошкодження за рахунок α -частинок і важких ядер віддачі. Результати досліджень, проведених останнім часом [22, 23, 28], показали, що поряд із відомими раніше газовими порами і тріщинами матриця ЛПВМ містить наноканали з діаметром 40–60 нм. Газові пори сформувалися при охолодженні ЛПВМ за рахунок виділення газів із розплаву внаслідок зменшення їхньої розчинності. Тріщини довжиною до 50–200 мкм та шириною до 2–3 мкм сформувалися пізніше за рахунок збільшення об'єму кристалічних включень діоксиду урану внаслідок його доокислення (до U_3O_8 і, можливо, до UO_3), про що свідчить зменшення з роками механічних властивостей ЛПВМ [21]. Появу нанорозмірних порових каналів пов'язують з об'єднанням накопичених з часом треків на шляху гальмування й зіткнення з атомами скломатриці α -частинок, утворених від розпаду трансуранових ізотопів. У результаті об'єднання наноканалами газових пор і тріщин між собою та зовнішнім середовищем створило в структурі матеріалу так звану відкрити пористість, доступну для надходження повітря і води у внутрішнє середовище ЛПВМ. Склалися умови для прискореного вилугування небезпечних радіонуклідів не тільки розчинених у матриці, але й зі складу мікрровключень. Таким чином, самоопромінення, як і в осклованих ВАВ, теж призводить до деградації структури скломатриці ЛПВМ і поступового її руйнування. У майбутньому ЛПВМ будуть являти собою матеріал, який при механічному навантаженні буде руйнуватися на фрагменти склофази (300–500 мкм) та агломерати з кристалічних включень оксидів урану (5–15 мкм), що можуть легко розсипатися на нанорозмірні частинки (5–50 нм) [21, 23].

Після встановлення конфайнмента герметичного типу у проектне положення припинилося надходження атмосферних опадів всередину будівлі об'єкта «Укриття», стабілізувався температурний режим, завдяки чому зменшився об'єм конденсаційної вологи, а можливо, і ступінь зволоження поверхні ЛПВМ. Це припущення базується на результатах спостережень стану неорганізованих водних скупчень на підлозі приміщень, що періодично висихають і перетворюються на сухі донні відкладення [22, 27].

У результаті аналізу викладених вище матеріалів є підстави стверджувати, якщо для ЛПВМ або їхніх фрагментів будуть створені умови зберігання,

як у сховищах для осклованих ВАВ, інтенсивне вивільнення іммобілізованих радіонуклідів у навколишнє середовище за рахунок вилугування припиниться. Основним механізмом зміни властивостей ЛПВМ, за аналогією з осклованими ВАВ, залишиться деградація їхньої структури зі збільшенням порового простору, відкритого до проникнення вологи та повітря. Це відкриває перспективи для обґрунтування методів їхнього кондиціювання з метою створення безпечних умов зберігання такого типу ВАВ та подальшого їхнього захоронення.

Висновки

Аналіз сучасних інформаційних матеріалів дозволяє стверджувати, що на сьогодні найбільш поширеним і відпрацьованим у промислових масштабах методом кондиціювання ВАВ є вітрифікація. Боросилікатне скло застосовують у різних країнах завдяки технологічним та економічним перевагам його виготовлення, відповідності кінцевого продукту (форми відходів) умовам безпечного їхнього транспортування, тимчасового зберігання та захоронення. Проте пошук альтернативних матричних матеріалів, що можуть розчинити та надійно іммобілізувати більшу кількість ВАВ, триває.

Величезний науковий і практичний досвід іммобілізації небезпечних відходів у продуктах вітрифікації ВАВ відкривають можливості окреслення шляхів щодо переведення ЛПВМ у безпечний стан після їхнього вилучення із приміщень об'єкта «Укриття». Подальші дослідження мікроструктури та фізико-хімічних властивостей ЛПВМ з метою прогнозу еволюції властивостей ЛПВМ під дією самоопромінення та доокислення включень діоксиду урану сприятимуть накопиченню необхідних даних для планування робіт з такими небезпечними матеріалами, у тому числі для розробки оптимальних методів їхнього твердофазного кондиціювання. Наявні дані щодо подальших змін стану ЛПВМ є необхідною науковою базою, за допомогою якої мають бути відпрацьовані оптимальні методи поводження з цим унікальним високорадіоактивним матеріалом.

Список використаної літератури

1. Donald I. W. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. Review / I. W. Donald, B. L. Metcalfe, R. N. J. Taylor // J. Mat. Science. — 1997. — Vol. 32. — P. 5851–5887.

2. Radiation effects in glass used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition / W. J. Weber, R. C. Ewing, C. A. Angel [et al.] // *J. Mat. Research and Technology*. — 1997. — Vol. 12, No. 8. — P. 1946–1978.
3. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. IAEA-TCS-27. — Вена : МАГАТЭ, 2005. — 230 с.
4. Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes / D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus [et al.]. — Paris : Nova Science Publishers, 2009. — 445 p.
5. Ojovan M. I. Glassy wasteforms for nuclear waste immobilisation / M. I. Ojovan, W. E. Lee // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2011. — Vol. 42A. — P. 837–851. — doi.org/10.1007/s11661-010-0525-7.
6. Wang Li. Ceramics for high level radioactive waste solidification / Li Wang, T. Liang // *J. Advanced Ceramics*. — 2012. — Vol. 1 (3). — P. 194–203. — doi.org/10.1007/s40145-012-0019-8.
7. Glasses for immobilization of low and intermediate level radioactive waste / N. P. Laverov, B. I. Omel'yanenko, S. V. Yudintsev [et al.] // *Geology of Ore Deposits*. — 2013. — Vol. 55, No. 2. — P. 71–95.
8. Selection of Technical Solution for the Management of Radioactive Waste. IAEA-TECDOC-1817. — Vienna : IAEA, 2017. — 114 p.
9. Materials for Nuclear Waste Immobilization / ed. by M. I. Ojovan, N. C. Hyatt. — 2019. — Basel : MDPI. — 222 p. — doi.org/10.3390/books978-3-03921-847-9.
10. Ojovan M. I. Glass crystalline materials as advanced nuclear wasteforms / M. I. Ojovan, V. A. Petrov, S. V. Yudintsev // *Sustainability*. — 2021. — No. 13. — P. 4117. — doi.org/10.3390/su13084117.
11. Vitrification of a Simulator of Vat Residues from Liquid Radioactive Waste / S. Sayenko, V. Shkuropatenko, Y. Svitlychnyi, [et al.] // *East Eur. J. Phys.* — 2023. — No. 1. — P. 94–101. — doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-11.
12. Ojovan M. I. Glass, ceramic, and glass-crystalline matrices for HLW immobilisation / M. I. Ojovan, S. V. Yudintsev // *Open Ceramics*. — 2023. — No. 14. — P. 100355. — doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100355.
13. Effect of Radiation on Properties of Confinement Matrices for Immobilization of Actinide-Bearing Wastes / N. P. Laverov, S. V. Yudintsev, T. S. Yudintseva [et al.] // *Geology of Ore Deposits*. — 2003. — Vol. 45, No. 6. — P. 423–451.
14. Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview / S. Gin, P. Jollivet, M. Tribet [et al.] // *Radiochim. Acta*. — 2017. — Vol. 105 (11). — P. 927–959. — www.researchgate.net/publication/318193760.
15. The influence of radiation on confinement properties of nuclear waste glasses / V. I. Malkovsky, S. V. Yudintsev, M. I. Ojovan [et al.] // *Science and Technology of Nuclear Installations*. — 2020. — Vol. 2020. — Art. 8875723. — doi.org/10.1155/2020/8875723.
16. Михайлов О. В. Кондиціювання високоактивних твердих радіоактивних відходів у ядерному паливному циклі. Огляд методів та технологій. Частина 1 / О. В. Михайлов, В. М. Безмилов // *Ядерна енергетика та довкілля*. — 2023. — № 3 (28). — С. 26–37. — doi.org/10.31717/2311–8253.23.3.4.
17. Пазухин Э. М. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования / Э. М. Пазухин // *Радиохимия*. — 1994. — Т. 36, № 2. — С. 97–142.
18. Изучение образцов лавообразных топливосодержащих материалов, отобранных с различной глубины залегания лавы / Э. М. Пазухин, А. А. Боровой, А. С. Лагуненко, Ф. Н. Коломиец // *Проблемы Чернобыля*. — 2002. — Вып. 9. — С. 66–75.
19. Радиогеохимическое исследование топливосодержащих новообразований, возникших в результате аварии на Чернобыльской АЭС / В. Г. Савоненков, Е. Б. Андерсон, Е. А. Смирнова [и др.] // *Тр. Радиового ин-та им. В. Г. Хлопина*. 2009. — Т. XIV. — С. 87–117.
20. Ядерное топливо в объекте «Укрытие» Чернобыльской АЭС / Р. В. Арутюнян, Л. А. Большов, А. А. Боровой [и др.]. — Москва : Наука, 2010. — 240 с.
21. Об'єкт «Укриття»: 30 років після аварії: монографія / В. О. Краснов, А. В. Носовський, В. М. Рудько, В. М. Щербін. — Чорнобиль : ІПБ АЕС НАН України, 2016. — 512 с.
22. Об'єкт «Укриття» в умовах нового безпечного конфайнмента / В. О. Краснов, А. В. Носовський, С. А. Паскевич, В. М. Рудько; під заг. ред. А. В. Носовського. — Чорнобиль : ІПБ АЕС НАН України, 2021. — 344 с.
23. Габелков С. В. Модель деградації мікроструктури лавоподібних паливовмісних матеріалів об'єкта «Укриття» / С. В. Габелков, А. В. Носовський, В. М. Щербін // *Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля*. — 2016. — Вып. 26. — С. 75–84. — Режим доступу: https://www.ispnpp.kiev.ua/wp-content/uploads/2017/2016_26/c75.pdf.
24. Габелков С. В. Оновлена модель еволюції мікроструктури лавоподібних маловмісних матеріалів 4-го блока ЧАЕС. Коричнева кераміка / С. В. Габелков, І. В. Жиганюк // *Український фізичний журнал*. — 2021. — Т. 66, № 4. — С. 347–364. — doi.org/10.15407/ujpe66.4.34.

25. Одинцов А. А. Изучение выщелачивания радионуклидов из лавообразных топливосодержащих материалов объекта «Укрытие» / А. А. Одинцов // Проблемы безопасности атомных электростанций и Чернобиля. — 2012. — Вип. 19. — С. 70–80. — Режим доступа: https://www.ispnpp.kiev.ua/wp-content/uploads/2017/2012_19/c70.pdf.
26. Радиоактивно загрязненная вода в помещениях объекта «Укрытие» / А. А. Одинцов, В. Е. Хан, В. А. Краснов [и др.] // Проблемы безопасности атомных электростанций и Чернобиля. — 2014. — Вип. 23. — С. 89–101. — Режим доступа: https://www.ispnpp.kiev.ua/wp-content/uploads/2017/2014_23/c89.pdf.
27. Одинцов О. О. Форми знаходження радіонуклідів у донних відкладеннях приміщення 012/7 об'єкта «Укриття» / О. О. Одинцов, Л. А. Паламар, Л. Б. Чикур // Ядерна енергетика та довкілля. — 2021. — № 3 (22). — С. 58–66. — doi.org/10.31717/2311.
28. Природа формирования наноразмерных поровых каналов лавообразных топливо-содержащих материалов объекта «Укрытие» / С. В. Габелков, А. А. Ключников, П. Е. Пархомчук [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. — 2015. — Вып. 96, № 2. — С. 77–83. — Режим доступа: https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2015_2/article_2015_2_77r.pdf.
29. Кристалізація лавоподібних паливовмісних матеріалів НБК-ОУ / С. В. Габелков, І. В. Жиганюк, В. Г. Кудлай [та ін.] // Проблемы безопасности атомных электростанций и Чернобиля. — 2019. — Вип. 32. — С. 44–51. — doi.org/10.31717/1813–3584.19.32.6
30. Фазовий склад коричневої кераміки лавоподібних паливовмісних матеріалів об'єкта «Укриття» ЧАЕС // С. В. Габелков, І. В. Жиганюк, В. Г. Кудлай [та ін.]. Ядерна фізика та енергетика. — 2019. — Т. 20, № 4. — С. 388–396. — doi.org/10.15407/jnpae2019.04.388.
31. Ольховик Ю. А. О кондиционировании лавовых топливосодержащих масс объекта «Укрытие» / Ю. А. Ольховик // Ядерна енергетика та довкілля. — 2014. — № 2 (4). — С. 52–55. — http://nbuv.gov.ua/UJRN/jaed_2014_2_11.
32. Ольховик Ю. О. Засколовування лавоподібних паливовмісних матеріалів об'єкта «Укриття» / Ю. О. Ольховик // Проблемы безопасности атомных электростанций и Чернобиля. — 2019. — Вип. 32. — С. 52–56. — doi.org/10.31717/1813–3584.19.32.7.
33. Михайлов А. В. К вопросу о материальных и энергетических источниках образования топливосодержащих материалов во время аварии на 4-м блоке ЧАЭС / А. В. Михайлов // Ядерна фізика та енергетика. — 2016. — Т. 17, № 4. — С. 354–363. — doi.org/10.15407/jnpae2016.04.354.

O. V. Mykhailov, V. M. Bezmylov

Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, NAS of Ukraine, 36a, Kirova st., Chornobyl, 07270, Ukraine

Conditioning of High-Level Solid Radwaste in Nuclear Fuel Cycle. Review of Methods and Procedures. Part 2

World experience in using industrially developed methods to condition radioactive waste (RAW) by way of their vitrification is addressed. The properties of waste forms produced in the countries with developed nuclear fuel cycle were analyzed using various glass formulations for further transportation, storage and burial of radioactive waste. It was stated that the use of borosilicate immobilizing matrices is recognized to be fully justified from the point of view of technological and economic advantages of their production, as well as the possibilities in ensuring the conditions for RAW safe temporary storage and transportation. In a number of phosphate glass modifications, lead-iron-phosphate formulations turned out to be the best from the point of view of provision of chemical resistance to the waste forms, as well as its resistance to devitrification during cooling and low corrosion impact on the equipment materials. The characteristics of vitrified radwaste and lava-like fuel-containing materials (LFCM) temporarily stored inside the Confinement complex (New Safe Confinement) and Shelter object of the SSE “Chornobyl NPP”, were compared. The conclusions were made regarding the influence of various factors on the properties of glass matrices and LFCM to retain hazardous radionuclides under the influence of various factors, including the self-radiation.

Keywords: NPP, radioactive waste, conditioning, immobilization, vitrification, glass, lava-like fuel-containing materials.

References

1. Donald I. W., Metcalfe B. L., Taylor R. N. J. (1997). The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. *Review. J. Mat. Science*, vol. 32, pp. 5851–5887.
2. Weber W. J., Ewing R. C., Angel C. A., Arnold G. W., et al. (1997). Radiation effects in glass used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition. *J. Mat. Research and Technology*, vol. 12, no. 8, pp. 1946–1978.

3. *Technological and organizational aspects of radioactive waste management*. IAEA-TCS-27. Vienna: IAEA. 2005. 230 p. (in Rus.)
4. Caurant D., Loiseau P., Majerus O., Aubin- Chevaldonnet V., et al. (2009). *Glasses, glass- ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes*. Paris: Nova Science Publishers, 445 p.
5. Ojovan M. I., Lee W. E. (2011). Glassy wasteforms for nuclear waste immobilization. *Metallurgical and Materials Transactions A.*, vol. 42A, pp. 837–851. doi.org/10.1007/s11661-010-0525-7.
6. Wang Li, Liang T. (2012). Ceramics for high level radioactive waste solidification. *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 1 (3), pp. 194–203. doi.org/10.1007/s40145-012-0019-8.
7. Laverov N. P., Omel'yanenko B. I., Yudintsev S. V., Stefanovsky S. V., Nikonov B. S. (2013). Glasses for immobilization of low and intermediate level radioactive waste. *Geology of Ore Deposits*, vol. 55, no. 2, pp. 71–95.
8. *Selection of technical solution for the management of radioactive waste*. IAEA-TECDOC-1817. Vienna: IAEA, 2017, 114 p.
9. Ojovan M. I., Hyatt N. C. (eds). (2019). *Materials for nuclear waste immobilization*. Basel: MDPI, 220 p. doi.org/10.3390/books978-3-03921-847-9.
10. Ojovan M. I., Petrov V. A., Yudintsev S. V. (2021). Glass crystalline materials as advanced nuclear waste-forms. *Sustainability*, vol. 13, p. 4117. doi.org/10.3390/su13084117.
11. Sayenko S., Shkuropatenko V., Svitlychnyi Y., Zykova A., et al. (2023). Vitrification of a simulator of vat residues from liquid radioactive waste. *East Eur. J. Phys*, no. 1, pp. 94–101. doi.org/10.26565/2312-4334-2023-1-11.
12. Ojovan M. I., Yudintsev S. V. (2023). Glass, ceramic, and glass-crystalline matrices for HLW immobilisation. *Open Ceramics*, no. 14, art. 100355. doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100355.
13. Laverov N. P., Yudintsev S. V., Yudintseva T. S., Stefanovsky S. V., et al. (2003). Effect of radiation on properties of confinement matrices for immobilization of actinide-bearing wastes. *Geology of Ore Deposits*, vol. 45, no. 6, pp. 423–451.
14. Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S. (2017). Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview. *Radiochim. Acta*, vol. 105 (11), pp. 927–959. Available at: www.researchgate.net/publication/318193760.
15. Malkovsky V. I., Yudintsev S. V., Ojovan M. I., Petrov V. A. (2020). The influence of radiation on confinement properties of nuclear waste glasses. *Science and Technology of Nuclear Installations*, vol. 2020, art. 8875723. doi.org/10.1155/2020/8875723.
16. Mykhailov O. V., Bezmylov V. M. (2023). [Conditioning of high-level solid radioactive waste in nuclear fuel cycle. Review of methods and procedures. Part 1]. *Nuclear Power and the Environment*, vol. 28 (3), pp. 26–37. doi.org/10.31717/2311-8253.23.3.4. (in Ukr.)
17. Pazukhin E. M. (1994). [Lava-like fuel containing mass of the 4 Unit of the Chornobyl NPP: topography, physical and chemical properties, scenario of formation]. *Radiochemistry*, vol. 36 (2), pp. 97–142. (in Rus.)
18. Pazukhin E. M., Borovoi A. A., Lagunencko A. S., Kolo-miets F. H. (2002). [The study of lava-like fuel containing materials' samples taken from different lava depth]. *Problems of Chornobyl*, vol. 9, pp. 66–75. (in Rus.)
19. Savonenkov V. G., Anderson E. B., Smirnova E. A., Shaba-lev S. I. (2009). [Radiogeochemical study of fuel morbid growth resulting from the Chernobyl accident]. *Proc. V. G. Khlopin Radium Institute*, vol. 14, pp. 87–117. (in Rus.)
20. Arutyunyan R. V., Bolshov L. A., Borovoi A. A., Velik-hov E. P., Klyuchnikov A. A. (2010). *Jadernoe toplivo v ob'ekte "Ukrytie" Chornobyl'skoj AES* [Nuclear fuel in the Shelter object of the Chornobyl NPP]. Moscow: Nauka, 240 p. (in Rus.)
21. Krasnov V. O., Nosovskyi A. V., Paskevych S. A., Rud-ko V. M., Shcherbin V. M. (2016). *Obiekt "Ukryttia": trydtsiat' rokiv pislia avarii: monografiia* [Shelter object: 30 years after the accident: monograph]. Chornobyl: ISP NPP, NAS of Ukraine, 512 p. (in Ukr.)
22. Krasnov V. O., Nosovskyi A. V., Paskevych S. A., Rud-ko V. M.; Nosovskyi A. V. (ed.) (2021). *Obiekt "Ukryttia" v umovakh novoho bezpechnoho konfainmenta* [The Shelter object in conditions of the New Safe Confinement]. Chornobyl: ISP NPP, NAS of Ukraine, 344 p. (in Ukr.)
23. Gabelkov S. V., Nosovskyi A. V., Shcherbin V. M. (2016). [Degradation model for microstructure of lava-like fuel containing materials of the Shelter object]. *Problems of Nuclear Power Plants Safety and of Chornobyl*, vol. 26, pp. 75–84. Available at: https://www.ispnpp.kiev.ua/wp-content/uploads/2017/2016_26/c75.pdf. (in Rus.)
24. Gabelkov S. V., Zhyganiuk I. V. (2021). [The updated model of microstructure evolution of lava-like fuel-containing materials of 4th block of Chornobyl NPP. Brown ceramics]. *Ukrainian Journal of Physics*, vol. 66, no. 4, pp. 347–364. doi.org/10.15407/ujpe66.4.34 (in Ukr.)
25. Odintsov O. O. (2012). [Study of radionuclide leaching from lava-like fuel-containing materials of the Shelter object]. *Problems of Nuclear Power Plants Safety and of Chornobyl*, vol. 19, pp. 70–80. https://www.ispnpp.kiev.ua/wp-content/uploads/2017/2012_19/c70.pdf. (in Rus.)
26. Odintsov O. O., Khan V. E., Krasnov V. O., Shcherbin V. M., Yakovenko M. M. (2014). [Radiactively contaminated wa-

- ter in the rooms of the Shelter object]. *Problems of Nuclear Power Plants Safety and of Chornobyl*, vol. 23, pp. 89–101. Available at: https://www.ispnpp.kiev.ua/wp-content/uploads/2017/2014_23/c89.pdf. (in Rus.)
27. Odintsov O. O., Palamar L. A., Chikur L. B. (2021). [Speciation of Radionuclides in the Bottom Sediments of Room 012/7 of the NSC — Shelter Object]. *Nuclear Power and the Environment*, vol. 22 (3), pp. 58–66. doi.org/10.31717/2311. (in Ukr.)
28. Gabelkov S. V., Klyuchnikov, A. A., Parkhomchuk P. E., Chemersky G. F. (2015). [Nature of formation on nano-sized pore channels of lava-like fuel-containing materials of the Shelter object]. *Problems of Atomic Science and Technology*, vol. 96, no. 2, pp. 77–83. Available at: https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2015_2/article_2015_2_77r.pdf. (in Rus.)
29. Gabelkov S. V., Zhyganiuk I. V., Kudlai V. G., Parkhomchuk P. E., Chikolovets S. A. (2019). [Crystallization of lava-like fuel-containing materials from the NSC-SO]. *Problems of Nuclear Power Plants Safety and of Chornobyl*, vol. 32, pp. 44–51. doi.org/10.31717/1813-3584.19.32.6 (in Ukr.)
30. Gabelkov S. V., Zhyganiuk I. V., Kudlai V. G., Nosovskiy A. V., Parkhomchuk P. E., Chikolovets S. O., Shcherbin V. M. (2019). [Phase composition of brown ceramics of lava-like fuel-containing materials of the Shelter object of the ChNPP]. *Nuclear Physics and Atomic Energy*, vol. 20, no. 4, pp. 388–396. doi.org/10.15407/jnpae2019.04.388. (in Ukr.)
31. Olkhovik Yu. O. (2014). [On the conditioning of lava fuel-containing masses of the Shelter object]. *Nuclear Power and the Environment*, vol. 2, pp. 52–55. http://nbuv.gov.ua/UJRN/jaed_2014_2_11. (in Rus.)
32. Olkhovik Yu. O. (2019). [Vitrification of lava-like fuel-containing materials — a promising event on transformation of the Shelter object into an ecologically safe system]. *Problems of Nuclear Power Plants Safety and of Chornobyl*, vol. 32, pp. 52–56. doi.org/10.31717/1813-3584.19.32.7. (in Ukr.)
33. Mikhailov A. V. (2016). [On the issue of material and energy sources of formation of fuel-containing materials during the accident at the 4th unit of the Chornobyl nuclear power plant]. *Nuclear Physics and Atomic Energy*, vol. 17 (4), pp. 354–363. doi.org/10.15407/jnpae2016.04.354. (in Rus.)

Надійшла 18.03.2024

Received 18.03.2024