

ТЕОРЕТИЧНИЙ ОПИС ПРОЦЕСІВ ВЗАЄМОДІЇ ВОДИ, ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ІЗ ПАЛИВОВМІСНИМИ МАТЕРІАЛАМИ

І. Р. Юхновський, М. В. Токарчук, О. Л. Іванків, П. А. Глушак

Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів

Представлено основні механізми та умови взаємодії лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ) з атмосферою, водою та водними розчинами. Проаналізовано механізми деструкції поверхні ЛПВМ, включаючи іонно-обмінні процеси, гідроліз, розчинення, окислення тощо. Розраховано неоднорідні коефіцієнти дифузії для іонів U_2^{2+} , Cs^+ на границі розділу "водний розчин радіоактивних елементів – ЛПВМ". Проведено розрахунково-теоретичну оцінку розчинення кремній-кисневої сітки ЛПВМ.

Вступ

Питання про взаємодію ЛПВМ з атмосферою, водою та водними розчинами є одним із ключових при вирішенні комплексу проблем, пов'язаних як з аналізом поточного стану ядерного палива у різних формах в об'єкті "Укриття", так і з одержанням довгострокових прогнозних оцінок на майбутнє.

Відомо, що головними джерелами води та інших рідких компонентів в об'єкті "Укриття" є атмосферні опади, конденсація вологи у внутрішніх приміщеннях, а також техногенні розчини, застосовувані для пилепридушення й контролю за нейтронними процесами [1 - 7]. Контакт ЛПВМ із рідкими розчинами може ініціювати цілий ряд фізико-хімічних процесів. Відомо, що моніторинг атмосфери об'єкта "Укриття" вказує на наявність ядерного пилу мікронних і субмікронних розмірів [1, 2, 8, 9]. У приміщеннях з підвищеною вологістю, в яких перебувають скупчення ЛПВМ, на їхній поверхні спостерігається ріст уранових мінералів [3, 10 - 12]: $UO_3 \cdot 2H_2O$, $UO_4 \cdot 4H_2O$, UO_2CO_3 , $UO_3 \cdot 1,6 O_3 \cdot 1,9H_2O$, $Na_4UO_2(CO_3)_3$, в яких важливою компонентою є молекули води. Експериментальні дослідження [4 - 6] показують, що з ЛПВМ, які безпосередньо взаємодіють із водними потоками, вививаються радіонукліди й переносяться водними потоками у нижні приміщення блока Б, у приміщення 001/3 і через роздільну стіну у нижні приміщення 3-го блока. Зокрема, зафіксовано ізотопи: ^{235}U , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239,240}Pu$, ^{241}Am , $^{134,137}Cs$, ^{90}Sr , ^{154}Eu . Причому співвідношення плутоній/уран, ^{241}Am /уран, ^{154}Eu /уран у донних відкладеннях приміщення 001/3 є близькими до тих, які відомі для ЛПВМ, а вміст ^{134}Cs , ^{137}Cs і ^{90}Sr в 4 - 7 разів перевищує відповідні значення в "усередненому" паливі. Дослідження динаміки середніх концентрацій радіонуклідів у "блочних" водах дає змогу оцінити, що за рік в об'єкті "Укриття" водні потоки можуть розчинити й перенести декілька десятків кілограмів урану й близько 10^{14} Бк інших радіонуклідів [4, 5].

Таким чином, дослідження атмосферних і водних потоків, які взаємодіють із ЛПВМ, а також водних розчинів радіонуклідів в об'єкті "Укриття" вимагають постійної уваги, оскільки ці системи є реальними джерелами неконтрольованої міграції радіонуклідів. Важливо відзначити також, як показують спостереження за ЛПВМ [1, 3, 5, 10 - 12], поверхня ЛПВМ може зазнавати значних структурних змін у місцях взаємодії з водними потоками [1 - 7].

1. Визначення основних механізмів і умов взаємодії ЛПВМ з атмосферою, водою та водними розчинами.

Для розуміння процесів взаємодії ЛПВМ з оточенням і виконання розрахунково-теоретичних оцінок важливо визначити основні механізми та умови взаємодії ЛПВМ з атмосферою, водою та водними розчинами.

Очевидно, частина радіоактивних елементів попадає у водні потоки шляхом вилуговування з ЛПВМ при взаємодії з водою. Можливий також інший шлях їхнього вилучення у водні потоки: відомо, зокрема, що поверхня ЛПВМ постійно руйнується з утворенням ядерного пилу, що містить радіонукліди [8, 9]. З метою пилепридушення внутрішні приміщення об'єкта “Укриття” періодично зрошуються спеціальними розчинами. Таким чином, частинки пилу попадають у водні потоки, де включаються механізми процесів вилуговування з них радіонуклідів у водні розчини. Інтенсивність взаємодії ЛПВМ з атмосферою, водою та водними розчинами визначаються як фізико-хімічними параметрами кожної з підсистем, так і зовнішніми умовами. Основними зовнішніми умовами такої взаємодії є:

- час взаємодії (в об'єкті “Укриття” рахунок іде на роки);
- температура (у післяаварійний період, а також сезонні коливання);
- вологість (відносна вологість у приміщеннях об'єкта є від 70 ÷ 100% [5]);
- постійні радіаційні поля;
- негерметичність об'єкта “Укриття”, що приводить до зміни кількості блочних вод, вологості тощо.

На характер протікання процесів вилуговування радіонуклідів із ЛПВМ при взаємодії з водними розчинами впливає ряд факторів. Відзначимо серед них такі:

- радіаційне дефектоутворення, що внаслідок самопромінення ЛПВМ веде до виникнення й росту пор, а також до структурних змін (включаючи виникнення радіаційно-розупорядкованих областей з характерними розмірами порядку 20 - 30 нм [13, 14]), що збільшує ефективну площу поверхні взаємодії;

- радіаційно-індуковані зміни коефіцієнтів переносу, зокрема дифузії, що важливо при розгляді міжфазних ефектів;

- процеси окислювання поверхні ЛПВМ. При цьому особливу роль відіграють реакції $UO_2 \rightarrow U_3O_7 / U_4O_9 \rightarrow U_3O_8$;

- урахування пористих властивостей ЛПВМ, зокрема молекулярно-ситового ефекту, при якому в 1 см³ ЛПВМ може розміститися до 10²¹ молекул води. Тобто при цьому приблизно кожний десятий силікатний цикл буде розірваний [14];

- урахування фізико-хімічних властивостей водних розчинів (“блочні” води є високоактивними лужно-карбонатними колоїдними розчинами з вмістом CO_3^{2-} HCO_3^- ($CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$), що змінюється з $pH = 9 \div 12$ [5]);

- вплив процесів переносу іонів радіонуклідів при взаємодії ЛПВМ із водними розчинами.

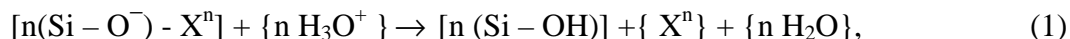
2. Механізми деструкції поверхні ЛПВМ

Радіаційна дія при взаємодії ЛПВМ із водою, повітрям або водною парою проявляється в різних корозійних радіолітичних продуктах, включаючи азотну й карбоксильну кислоти, пероксид водню, молекулярний водень і кисень, а також радикали, типу HO_2^- , O_2^- . Ці радіолітичні продукти можуть впливати на стабільність ЛПВМ унаслідок зміни рН та Eh розчину, а також через ефекти комплексоутворення за участю радіонуклідів та інших компонентів ЛПВМ. Як ми вже відзначали, “блочні” води є лужно-карбонатними розчинами з порівняно низьким окислювально-відновним потенціалом (Eh у межах 100 ÷ 100 мВ), із змінним вмістом CO_3^{2-} карбонат-іонів і бікарбонат-іонів HCO_3^- , $pH = 9 \div 12$ [5]. У таких водних розчинах уран перебуває у вигляді U^{6+} та U^{4+} (потенціал пари $U^{4+}/UO_2^{2+} = 0,334V$). Іон уранілу UO_2^{2+} при рН = 8 - 10 і надлишку іонів карбонату CO_3^{2-} утворює комплекс $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, а при рН = 6 - 8 домінує комплекс $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$. Уран U^{4+} імовірно утворює комплекс $[U(CO_3)_3]^{2-}$, однак можливе утворення змішаного гідроксокарбонату урану $[U(OH)_2(CO_3)_2]^{2-}$. Карбонати та гідрокарбонатні комплекси з вмістом U^{4+} , U^{6+} переносяться водопотоками на нижні рівні блока, де при деяких умовах, зокрема при

випаровуванні води, може відбуватися їхня кристалізація з утворенням твердих осадів. Іони плутонію Pu^{4+} у лужно-карбонатних розчинах при $\text{pH} = 7-9$ утворюють нейтральний комплекс дикарбонату плутонію $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2$, а в області до $\text{pH} = 10$ – комплекс трикарбонату плутонію $[\text{Pu}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$. Більша частина іонів PuO_2^{2+} у результаті гідролізу, ефектів комплексоутворень і полімеризації бере участь у формуванні великих колоїдних агрегатів [15].

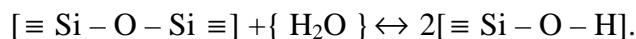
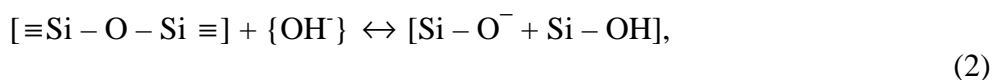
З огляду на склоподібну композиційну пористу структуру ЛПВМ можна виділити наступні механізми корозії при взаємодії з водою й водними розчинами:

Іонний обмін і дифузія. При взаємодії пористих ЛПВМ з водними розчинами відбувається, у першу чергу, дифузія молекул води, а також іонів H^+ , OH^- , H_3O^+ у матрицю ЛПВМ, що супроводжується процесами іонного обміну: іони H^+ , H_3O^+ заміщають у кремній-кисневій структурі іони Na^+ , Cs^+ тощо, які виходять у розчин



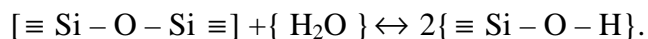
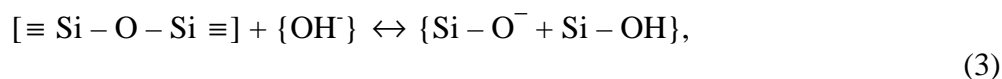
де $[]$ і $\{ \}$ позначають перебування відповідної хімічної сполуки у твердій фазі (на поверхні) або в розчині; розчинні елементи $\text{X} = \{\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+ \text{ тощо}\}$, що дифундують зі склоподібної поверхні ЛПВМ, заміщаються воднем. При цьому зростає pH розчину, тобто збільшується концентрація гідрооксидів, які, у свою чергу, взаємодіють із кремній-кисневими зв'язками $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}\equiv$ за схемою гідролізу. При цьому утворюється приповерхневий дифузійний шар із підвищеною реакційною активністю.

Гідроліз кремній-кисневих зв'язків приводить до процесів деполімеризації поверхні ЛПВМ:



Як видно, реакція гідролізу може відбуватися без виділення кремнію у розчин. При цьому кремній-кисневі зв'язки розриваються, до них приєднується іон OH^- , а іон водню швидко мігрує за структурою і, захопивши електрон, переходить в атомарний водень.

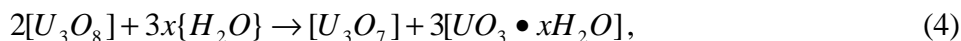
Розчинення склоподібної матриці. Є також інший варіант протікання реакції, коли гідроліз кремній-кисневих зв'язків відбувається з виділенням кремнію у розчин:



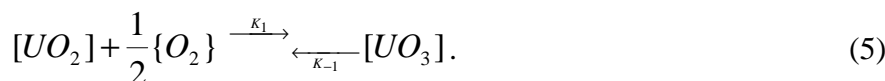
При цьому відбувається розчинення матричного матеріалу. Саме цей процес, як показують експериментальні дослідження для стекл [16 - 18], повинен бути домінуючим при великих значеннях pH . Істотно відзначити, що взаємозалежні процеси іонного обміну й матричного розчинення приводять до трансформації частини дифузійного шару в гелевий. При розчиненні силікатної матриці $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}\equiv$ хімічні елементи, а також цілі комплекси переходять у дифузійний шар, що приводить до утворення деякої кількості SiO_2 на границі розділу “гель - дифузійний шар”, що може надходити в розчин. Через поверхнєве руйнування кремній-кисневих зв'язків у дифузійний і гелевий шари й далі у розчин поступово переходять, крім $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ (продукти гідролізу), також іони Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , які у розчині гідролізуються з утворенням комплексів. Розчинення силікатної матриці відбувається селективно, оскільки в процесі розчинення в шарі окремі компоненти мають різну активність.

Крім вищезрозглянутих механізмів розчинення кремній-кисневої сітки ЛПВМ, що пов'язані з іонами H^+ , OH^- , H_3O^+ , необхідно враховувати також механізми розчинення, пов'язані з існуванням у ЛПВМ, з одного боку, вищих оксидних форм урану UO_3 , U_3O_8 тощо, з другого боку, наявність бікарбонат-іонів HCO_3^- , а також молекулярного кисню O_2 у високо-

активних “блочних” водних розчинах. При цьому на поверхні ЛПВМ може відбуватися реакція



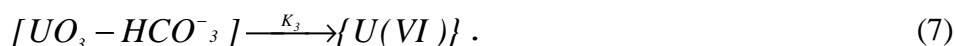
а процеси оксидації UO_2 на поверхні ЛПВМ ведуть до утворення UO_3 :



Взаємодія на поверхні UO_3 з бікарбонат-іонами HCO_3^- за схемою



стимулює комплекс $UO_3 - HCO_3^-$ до виділення у розчин



Коефіцієнт виходу реакції розчинення може бути визначений зі співвідношення:

$$r = \frac{d\{U(VI)\}}{dt} = K_3 [UO_3 - HCO_3^-], \quad (8)$$

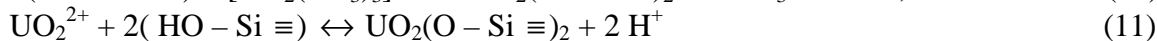
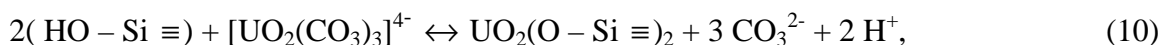
і, з огляду на всі стадії від окислювання до розчинення, маємо

$$r = \frac{K_1 K_2 [UO_2]_{tot} \{O_2\} \{HCO_3^-\}}{K_{-1} + K_2 \{HCO_3^-\} + K_1 \{O_2\}}. \quad (9)$$

Константи реакцій (5) - (7) можуть бути визначені експериментально для “блочних” водних розчинів, що суттєво для з'ясування внеску такого механізму у вилуговування ізотопів урану з поверхні ЛПВМ. Вихід комплексу $UO_3 - HCO_3^-$ у розчин разом із процесами гідратації (4) та оксидації (5) можна розглядати як процес розчинення ЛПВМ.

Реполімеризація. У гелевому шарі може відбуватися процес реполімеризації, що пов'язаний з перебудовою гідролізованих структур $Si - OH$, $Si(OH)_4$, $Si(OH)_6^{2-}$ і утворенням нанокристалів $Si - O - Si$ з виділенням молекул води H_2O [17].

Сорбція та утворення колоїдів. Осадження. У процесі розчинення кремній-кисневої структури ЛПВМ і виходу окремих хімічних елементів або цілих комплексів у шар гелю, а далі у розчин змінюється хімічний склад самого розчину, у якому, у свою чергу, можуть відбуватися процеси сорбції та утворення колоїдів. Зокрема, сорбція урану може відбуватися за схемою



з виділенням іонів водню, які в розчині гідролізуються H_3O^+ і далі можуть брати участь в іонно-обмінних дифузійних процесах на поверхні ЛПВМ. Утворення колоїдів, зокрема $Pu(CO_3)_2$, $[Pu(CO_3)_3]^{2-}$, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, $[(UO_2)_2CO_3]^{2+}$, $[U(CO_3)_3]^{2-}$, $[U(OH)_2(CO_3)_2]^{2-}$, характерних для “блочних” вод [5], істотно впливає на рН розчину, вміст якого змінюється аж до насичення розчиненими компонентами ЛПВМ, у результаті чого вони осаджуються. Осаджений шар може складатися як з аморфних, так і з кристалічних фаз з вмістом $Pu(OH)_4$, $UO_2 \cdot CO_3$, $Na_4UO_2(CO_3)_3$, які містять елементи виходу з ЛПВМ і водних розчинів. Очевидно, такі перетворення приводять до формування уранових мінералів $UO_3 \cdot 2H_2O$, $UO_4 \cdot 4H_2O$, UO_2CO_3 , $Na_4UO_2CO_3$, які утворюються на поверхні ЛПВМ.

Вивітрювання. При впливі на склоподібні ЛПВМ атмосферних потоків, що містять водяну пару та інші реактивні гази (наприклад, CO_2), а також при короткочасних контактах із водними розчинами, зокрема при пилепридушенні, відбуваються процеси вивітрювання, які супроводжуються реакціями (1) - (11) з наступним випаровуванням вологи.

Таким чином, під впливом водних лужно-карбонатних розчинів з $\text{pH} = 9 \div 11$ і під впливом постійної радіації в ЛПВМ унаслідок складних фізико-хімічних процесів (гідролізу, розчинення кремній-кисневих зв'язків поверхні ЛПВМ відбувається вилугування з їхніх ультрамікропор і мікропор цезію, стронцію, урану, плутонію, америцію тощо) можуть руйнуватися кремній-кисневі зв'язки, тобто має місце розчинення відповідних силікатних зв'язків. Ці процеси можуть впливати також на механічні, діелектричні та магнітні властивості ЛПВМ [19 - 21]. Збіднення кремній-кисневої матриці важкими компонентами підтверджується експериментальними дослідженнями [4, 5]. Для прогнозування таких складних і взаємозалежних явищ необхідно провести комплекс експериментальних і теоретичних досліджень. Деякі розрахунково-теоретичні оцінки конкретних процесів будуть приведені в наступних розділах.

3. Розрахунково-теоретична оцінка основних параметрів взаємодії ЛПВМ із навколишнім середовищем

Відомо, що ЛПВМ мають пористість порядку 3 - 10 % із поперечними розмірами до 5 нм залежно від виду ЛПВМ [14]. Тому при дослідженні процесів вилугування радіонуклідів із ЛПВМ, їхньої адсорбції на поверхні ЛПВМ, ефектів адгезії, дифузії радіонуклідів з об'єму ЛПВМ на поверхню необхідно враховувати пористість цих матеріалів. Відзначимо, що в пористому середовищі, що перебуває в контакті з рідким розчином, при проникненні частинок розчину в пори можуть істотно мінятися його властивості. При цьому через просторові обмеження змінюються також основні термодинамічні й кінетичні характеристики самого розчину. Ці обставини необхідно враховувати при моделюванні поведінки ЛПВМ.

У процесі вилугування вода, що перебуває в контакті із ЛПВМ, є слабо концентрованим розчином електроліту, у якому перебувають катіони PuO_2^{2+} , UO_2^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} , H^+ , Ca^{2+} , Na^+ тощо, аніони OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- тощо, а також різноманітні гідратні комплекси й продукти радіолізу внаслідок впливу $\alpha - \beta - \gamma$ -опромінення. Експериментальні дослідження концентраційних, сорбційних та інших поверхневих властивостей при взаємодії ЛПВМ із водними розчинами радіоактивних елементів в об'єкті "Укриття" представляють складне технічне завдання. Тому виникає необхідність у побудові близької до реальності фізичної моделі, що описувала б поверхневі властивості високоактивних лужно-карбонатних водних розчинів у контакті із силікатною поверхнею ЛПВМ.

Як ілюстрація впливу водного розчину на властивості пористої матриці при сорбції розчину, а також зміни властивостей розчину в порах нами розглянуто модель розчину електроліту в контакті з пористим середовищем, що ґрунтується на роботах [22, 23]. Електроліт розглядається як система точкових заряджених частинок різних сортів (PuO_2^{2+} , UO_2^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} та OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-) у середовищі точкових диполів, що моделюють молекули з діелектричною постійною води ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$). Пориста матриця моделюється сукупністю зафіксованих іонів і диполів, її діелектрична постійна вибирається залежно від виду ЛПВМ у межах ($\epsilon_m = 5 \div 15$). Взаємодія між частинками має далекодіючий електростатичний характер. Розміри частинок та їхня взаємодія на близьких відстанях враховуються ефективно. На основі цієї моделі та роботи [24] розраховано неоднорідні коефіцієнти дифузії для іонів UO_2^{2+} , Cs^+ на границі розділу "водний розчин радіоактивних елементів - ЛПВМ".

Як бачимо з рис. 1, неоднорідні коефіцієнти дифузії, нормовані на об'ємні значення, у приповерхньому шарі системи "поверхня ЛПВМ - водні розчини" мають область швидкої дифузії іонів у напрямку від поверхні у водний розчин радіоактивних елементів.

Для оцінки впливу вологості атмосфери при взаємодії з ЛПВМ, використовуючи феноменологічну теорію дифузії у пористих середовищах [25, 26], проведено якісні оцінки коефіцієнта дифузії урану в модельній пористій кераміці зі зміною вологості. Результати представлено на рис. 2. Бачимо, що при малій відносній вологості коефіцієнт дифузії урану

зростає, а в межах до 2 - 3 % він залишається майже постійним. Після цього починає поступово рости, що може пояснюватися включенням інших механізмів вилуговування. Механізми росту дифузії як у межах від 0,2 до 0,7 %, так і в межах від 2 % і далі є недостатньо вивченими. При малій відносній вологості ми припускали, що вода в порах перебуває в газоподібному стані і для розрахунку використовували вирази для коефіцієнта дифузії для газу в пористих середовищах [25]. В області 2 % і вищих значень відносної воло-

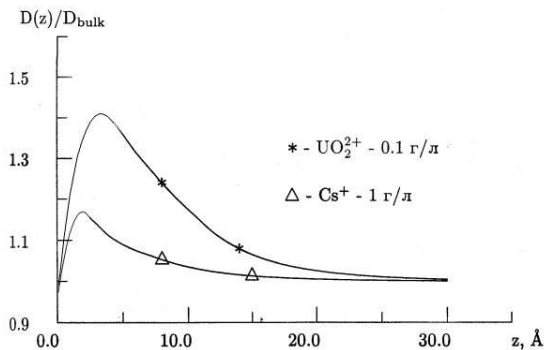


Рис. 1. Коефіцієнти самодифузії для іонів UO_2^{2+} , Cs^+ у приповерхневому шарі системи від відносного вмісту води у зразку модельної "поверхня ЛПВМ - водні розчини".

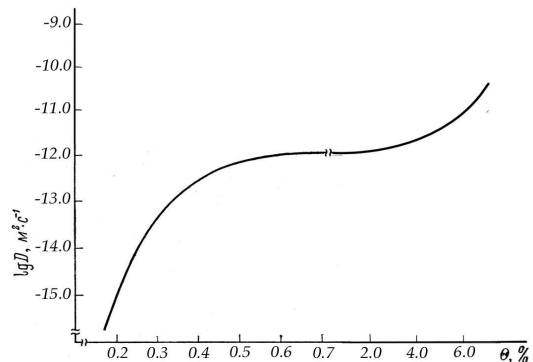


Рис. 2. Залежність коефіцієнта дифузії урану при 20 °С.

гості поведінка коефіцієнта дифузії оцінювалася, коли вода розглядалася як рідина. Однак мікроскопічні механізми такої поведінки коефіцієнтів дифузії радіонуклідів у склоподібних системах зі зміною вологості залишаються нез'ясованими.

Важливо відзначити також той факт, що у дослідженнях склоподібних систем (багатокомпонентних стекел, керамік) [27, 28] як перспективних матеріалів для захоронення радіоактивних відходів, було встановлено, що вологість надзвичайно сильно впливає на дифузію урану, нептунію, америцію, плутонію. Зокрема, у роботі [28] показано, що в сухих зразках при 20 °С значення коефіцієнта дифузії ^{237}Np лежить нижче межі чутливості використовуваного методу вимірювання. Однак в інтервалі зміни відносної вологості від 0,17 до 0,5 %, дифузія цього радіонукліда росте від 10^{-16} до 10^{-12} $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ і при подальшому збільшенні вологості (від 0,7 % і вище) вона залишається практично постійною.

4. Розрахунково-теоретична оцінка розчинення кремній-кисневої сітки ЛПВМ як фактора руйнування поверхні: особливості взаємодії з лужно-карбонатними розчинами радіоактивних елементів

Кількісно і якісно взаємодифузні процеси в дифузійному шарі реакцій (1)-(3) можуть описуватися рівняннями дифузії

$$\frac{\partial}{\partial t} n_i = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ij} \frac{\partial}{\partial x} n_i \right) - \frac{\partial}{\partial x} (v_h n_i), \quad (12)$$

де n_i - молярна частина іона сорту i ($i = 1, 2$), 1 - іон з ЛПВМ, а 2 - іон з області розчину. $D_{12}(x, n_i)$ - коефіцієнт взаємодифузії; t - час; x - координата; $v_h(x, t)$ - швидкість проникнення в пористе середовище фронту реакції внутрішнього гідролізу (2), що супроводжує дифузію води. Тобто сумарний процес у реакційному шарі розглядається як взаємодифузія іонів із внутрішнім гідролізом кремній-кисневої сітки ЛПВМ. У загальному випадку $D_{ij}(x, n_i)$ залежить як від характеру взаємодії іонів, так і від структурного розподілу іонів, молекул розчину і структури пористого середовища. Для граничного випадку, коли $D_{ij} = D$ не залежить від просторових координат x і v_h і розглядається як постійна величина, а також при врахуванні граничних умов першого роду для кількості іонів сорту 1, вилуженого за час t з

1 см² поверхні ЛПВМ, з рівняння (15) для безрозмірної кількості $Q_{z,1} = Q_{t,1} / (2c_{10} D/v_h)$ отримаємо

$$Q_{z,1} = (z^2 + S) \operatorname{erf}(z) + z^2 + \pi^{-1/2} z \exp(-z^2), \quad (13)$$

де $z = v_h/[2(D/t)^{-1/2}]$ – безрозмірна величина, а c_{10} - початкова концентрація (моль/см³) іона сорту 1 у ЛПВМ. Для різних інтервалів зміни параметра z рівняння (13) може бути апроксимоване виразами:

$$1. \quad 0 < z \leq 0,03, \quad 0 < v_h/[2(D/t)^{-1/2}] \leq 0,03, \quad (14)$$

$$Q_{z,1} = 2z/\pi^{-1/2}, \quad Q_{t,1} = 2 c_{10} \pi^{-1/2} (Dt)^{1/2},$$

$$2. \quad 0,03 \leq z < 0,7, \quad 0,03 \leq v_h/2(D/t)^{-1/2} < 0,7, \quad (15)$$

$$Q_{z,1} = 2z/\pi^{-1/2} (1 + z), \quad Q_{t,1} = c_{10} \pi^{-1/2} (2(Dt)^{1/2} + v_h t),$$

$$3. \quad 0,7 \leq z, \quad 0,7 \leq v_h/2(D/t)^{-1/2}, \quad (16)$$

$$Q_{z,1} = 2z^2 + 1/2, \quad Q_{t,1} = c_{10} (D/v_h + v_h t).$$

На рис. 3 представлено залежність кількості $Q_{z,1}$ іона сорту 1 від z . Як бачимо, спостерігається монотонний ріст в інтервалі зміни z від 0 до 1.5.

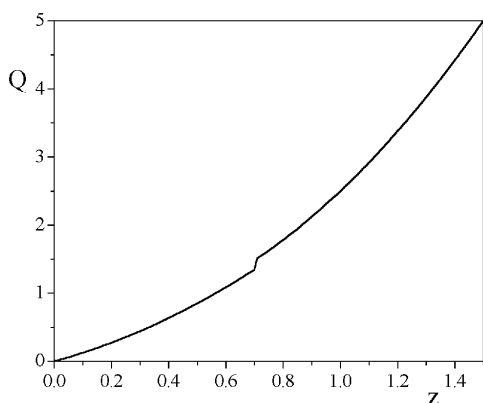


Рис. 3. Залежність кількості іонів сорту 1, що вилуговуються з поверхні ЛПВМ, від параметра z .

Оскільки $z = v_h/[2(D/t)^{-1/2}]$, тому вилугування іонів сорту 1 з пористої матриці збільшується за умови $v_h \gg (Dt)^{-1/2}$, тобто коли область проникнення в пористу матрицю фронту реакції внутрішнього гідролізу (2) буде збільшуватися швидше, ніж середня дифузійна відстань, яку проходить іон у пористому середовищі. У загальному випадку функція $v_h(x, t)$ взаємно зв'язана із $D_{ij}(x, p_i)$ і характер такого зв'язку залежить від характеру взаємодії та структурного розподілу іонів та молекул як пористого середовища, так і водного розчину. У той же час проведені оцінки показують, що запропонований підхід, що базується на моделі (12), є перспективним і може використовуватися для одержання кількісних оцінок для ЛПВМ.

5. Основні висновки та уточнення потреб у подальших експериментальних дослідженнях

Основними зовнішніми умовами взаємодії ЛПВМ із атмосферою, водою та водними розчинами є: час взаємодії, температура, вологість, постійні радіаційні поля, негерметичність об'єкта "Укриття".

На процеси вилугування радіонуклідів із ЛПВМ при взаємодії з водними розчинами впливають: радіаційне дефектоутворення у ЛПВМ; радіаційно-індуковані зміни коефіцієнтів переносу; процеси окислювання поверхні ЛПВМ; пористі властивості ЛПВМ і фізико-хімічні властивості водних розчинів; електрополяризаційні процеси при взаємодії ЛПВМ із водними розчинами.

Основними механізмами деструкції поверхні ЛПВМ при взаємодії з водним розчином є: іонний обмін і дифузія за участю молекул води та іонів водню; гідроліз кремній-кисневих зв'язків з утворенням Si-O , Si-OH , Si(OH)_4 , Si(OH)_6^{2-} і як результат розчинення кремній-кисневої сітки; виділення комплексу $\text{UO}_3\text{-HCO}_3^-$ із ЛПВМ у розчин унаслідок процесів гідратації, окисації вищих форм урану на поверхні ЛПВМ; реполімеризація гідролізованих структур Si-OH , Si(OH)_4 , Si(OH)_6^{2-} з утворенням нанокристалів Si-O-Si з виділенням молекул води H_2O ; сорбція та утворення колоїдів $\text{UO}_2(\text{O-Si}\equiv)_2$; осадження $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, UO_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{UO}_2\text{CO}_3$, Pu(OH)_4 ; процеси вивітрювання.

Розрахунково-теоретичні оцінки впливу водного розчину на властивості в пористій матриці при сорбції розчину показали, що:

у приповерхній області об'ємної фази "розчин - поверхня ЛПВМ" неоднорідні коефіцієнти дифузії іонів UO_2^{2+} , Cs^+ мають область швидкої дифузії, яка пов'язана з електрополяризаційними ефектами;

вологість атмосфери, що взаємодіє із ЛПВМ, може збільшувати коефіцієнт дифузії урану на кілька порядків зі збільшенням відносної вологості;

запропонована дифузійна модель, що описує взаємодифузійні процеси і швидкість проникнення в пористе середовище фронту реакції внутрішнього гідролізу кремній-кисневої сітки при взаємодії з водним розчином, є перспективною і може використовуватися для отримання кількісних оцінок для ЛПВМ. На її підставі отримано оцінки виходу іонів з матриці залежно від співвідношення коефіцієнтів взаємодифузії, швидкості внутрішнього гідролізу та часу взаємодії.

Для проведення більш якісних теоретичних розрахунків для подальших експериментальних досліджень необхідними є величини: константи реакцій (1) - (11) для лужно-карбонатних розчинів; електропровідність іонів у приповерхній області об'ємної фази "розчин - поверхня ЛПВМ". Важливо розглянути можливість застосування методів електрохімічного імпедансу для дослідження електрохімічних реакцій, процесів дифузії, адсорбції в приповерхневій області об'ємної фази "розчин - поверхня ЛПВМ". Експериментальні характеристики електрохімічного імпедансу можуть бути пов'язані з реакційно-дифузійними рівняннями, що враховують процеси взаємодифузії іонів, молекул, їхньої адсорбції. Методи електрохімічного імпедансу використовувалися в дослідженнях процесів корозії матеріалів при взаємодії з високоактивними водними розчинами [29].

Розрахунково-теоретичні оцінки впливу водного розчину на властивості в пористій матриці при сорбції розчину є якісними, оскільки базуються на спрощеній іон-дипольній моделі, що враховує електрополяризаційний характер взаємодій. Дана модель не враховує суттєві електронні процеси, що необхідні для розрахунково-теоретичних оцінок електропровідності, теплопровідності. У запропонованій дифузійній моделі, що описує взаємодифузійні процеси та швидкість проникнення в пористе середовище фронту реакції внутрішнього гідролізу кремній-кисневої сітки при взаємодії з водним розчином, реакційні, адсорбційні процеси заховані у швидкості внутрішнього гідролізу. Ці доданки відомі теоретично, але для розрахункових робіт необхідні константи реакцій, зокрема (1) - (11), при теоретичному розрахунку яких виникають значні труднощі й тому їх, як правило, визначають експериментально.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ключников А.А.* Результаты научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, проводимых на объекте "Укрытие" в обеспечение его стабилизации (Докл. на 2-й Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 10-й годовщине завершения работ по строительству объекта "Укрытие"). - Чернобыль: МНТЦ "Укрытие" НАН Украины, 1996. - 22 с.
2. *The Shelter's.* Current safety analysis and situation development forecasts (updated version). Tacis. European Commission. - Brussels, 1998. - 104 p.
3. *Основные* научно-технические результаты, полученные в ОЯРБ в 1994 г. - Чернобыль, 1997. - 137 с.
4. *Щербин В.Н., Криницын А.П., Стрихарь О.Л.* Определение ^{235}U в водотоках объекта "Укрытие". - Чернобыль, 1999. - 8 с. – (Препр. / НАН Украины. МНТЦ "Укрытие"; 99-1).
5. *Богатов С.А., Корнеев А.А., Криницын А.П. и др.* Проблема воды в объекте "Укрытие". - Чернобыль, 1999. - 28 с. – (Препр. / НАН Украины. МНТЦ "Укрытие"; 99-5).
6. *Криницын А.П., Симановская И.Я., Стрихарь О.Л.* Некоторые аспекты макрокомпонентного и радионуклидного составов воды объекта "Укрытие" // Проблемы Чернобиля. - 2000. - Вып. 6. - С. 21 - 24.

7. Юхновський І.Р., Кобрин О.С., Токаревський В.В., Токарчук М.В. Проблеми взаємодії води з паливовмісними масами в об'єкті "Укриття" ЧАЕС // Журн. фіз. досл. - 1997. - Т. 1, № 2. - С. 169 - 180.
8. Барьяхтар В.Г., Гончар В.В., Жидков А.В., Ключников А.А. О пылегенерирующей способности аварийного облученного топлива и лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". - Чернобыль, 1997. - 20 с. - (Препр. / НАН Украины. МНТЦ "Укрытие"; 97-10).
9. Baryakhtar V., Gonchar V., Zhidkov A., Zhydkov V. Radiation damages and self-sputtering of high - radioactive dielectrics: spontaneous emission of submicronic dust particles // Condens. Matt. Phys. - 2002, - Vol. 5, No. 3(31). - P. 1 - 23.
10. Пазузин Э.М. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока ЧАЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования // Радиохимия. - 1994. - Т. 36, вып. 2. - С. 97 - 142.
11. Андерсон Е.Б., Богатов С.А., Боровой А.А. и др. Лавообразные топливосодержащие массы объекта "Укрытие". - Киев, 1993. - 44 с. - (Препр. / НАН Украины. МНТЦ "Укрытие"; 93-17).
12. Киселев А.Н., Сурин А.И., Чечеров К.П. Результаты дополнительных исследований мест скоплений лавообразных топливосодержащих масс на 4-м блоке ЧАЭС. - Москва, 1994. - 59 с. - (Препр. / Ин-т атомной энергии им. И. В. Курчатова; ИЭА-5783/3).
13. Барьяхтар В.Г., Гончар В.В., Жидков А.В., Ключников А.А. Радиационные повреждения в лавообразных топливосодержащих материалах объекта "Укрытие". - Чернобыль, 1998. - 18 с. - (Препр. / НАН Украины. МНТЦ "Укрытие"; 98-12).
14. Доступная пористость и молекулярно-ситовые свойства лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие": (Отчет) / МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. - Арх. № 3723. - Чернобыль, 1998.
15. Давидов Ю.П. Состояния радионуклидов в растворах. - Минск: Наука и техника, 1978.
16. Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатов Т.Д., Батюхнова О.Г. Стекла для радиоактивных отходов. - М.: Энергоатомиздат, 1999. - 240 с.
17. Белюстин А.А. Выщелачивание, состав и структура поверхностных слоев щелочносиликатных стекол, обработанных водными растворами, и диффузия катионов в них. Стеклообразное состояние. - Л.: Наука, 1983. - С. 95 - 96; Физ. и хим. стекла. - 1983. - Т. 9, № 1. - С. 3 - 27.
18. De Pablo J., Casas I., Gimenez J. et al. The oxidative dissolution mechanism of uranium dioxide. I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium // Geoch. Cosm. Acta. - 1999. - Vol. 63, No. 19/20, - P. 3097 - 3103.
19. Электродисперсионные и теплофизические характеристики ЛТСМ объекта "Укрытие" и возможные технологии управляемого разрушения их скоплений: (Отчет) / МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. - Арх. № 3724. - Чернобыль, 1998.
20. Гончар В.В., Двоеглазов А.М., Жидков А.В. и др. Исследование некоторых физических характеристик ЛТСМ объекта "Укрытие" // Объект "Укрытие" - 10 лет. Основные результаты научных исследований. - Чернобыль: МНТЦ "Укрытие" НАН Украины, 1996. - С. 173 - 182.
21. Жидков А.В. Ферромагнетизм топливосодержащих материалов объекта "Укрытие" // Проблемы Чернобиля. - 2000. - Вып. 6. - С. 6 - 12.
22. Головка М.Ф., Сов'як С.М. Екрановані потенціали просторовонеоднорідної системи: іон-дипольна суміш-пористе середовище. - Львів, 1999. - 34 с. - (Препр. / НАН України. Ін-т конденсованих систем; 99-11U).
23. Головка М.Ф., Сов'як С.М. Екрановані потенціали просторово-неоднорідної системи: йон-дипольна суміш - пористе середовище // Журн. фіз. досл. - 2000. - Т. 4, № 4. - С. 391 - 402.
24. Yikhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Omelyan I.P., Zhelem R.I. Statistical theory for diffusion of radionuclides in ground and subterranean water // Rad. Phys. Chem. - 2000. - Vol. 59. - P. 361 - 375
25. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. - М.: Изд-во АН СССР, 1962. - 252 с.
26. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. - М.: Энергоиздат, 1981. - 97 с.
27. Иванов И.А., Седов В.М., Гулин А.Н. и др. Диффузия актинидов в стеклах, содержащих модельные радиоактивные отходы // Радиохимия. - 1990. - № 5. - С. 139 - 142.
28. Иванов И.А., Шатков В.М., Гулин А.Н., Флоровский Н.Г. Диффузия радионуклидов в щелочных алюмофосфатных стеклах // Радиохимия. - 1986. - Т. 28. - № 3. - С. 398 - 402.
29. Bellanger G., Rameau J.J. Interpretation of Inconel 600 behavior in the active region in tritiated water containing chloride-fluoride ions between pH 1 and 3.5 // Jour. Nucl. Mater. - 1997. - Vol. 240, No. 2. - P. 83 - 99.

Надійшла до редакції 16.05.07

5 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ, ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ**И. Р. Юхновский, М. В. Токарчук, О. Л. Иванкив, П. А. Глушак**

Представлены основные механизмы и условия взаимодействия лавообразных топливосодержащих материалов (ЛТСМ) с атмосферой, водой и водными растворами. Проанализированы механизмы деструкции поверхности ЛТСМ, включая ионно-обменные процессы, гидролиз, растворение, окисление и др. Рассчитаны неоднородные коэффициенты диффузии для ионов UO_2^{2+} , Cs^+ на границе раздела "водный раствор радиоактивных элементов – ЛТСМ". Проведена расчетно-теоретическая оценка растворения кремний-кислородной сетки ЛТСМ.

5 THE THEORETICAL DESCRIPTION OF INTERACTION PROCESSES OF WATER AND AQUEOUS SOLUTIONS WITH FUEL CONTAINING MATERIALS**I. R. Yukhnovskii, M. V. Tokarchuk, O. L. Ivankiv, P. A. Hlushak**

The basic mechanisms and conditions of the lavalike fuel containing materials (LFCM) interaction with an atmosphere, water and aqueous solutions are presented. The destruction mechanisms of the surfaces of LFCM are analyzed (including ionic-exchange processes, hydrolysis, dissolution, oxidation etc.). The nonhomogeneous diffusion coefficients of UO_2^{2+} , Cs^+ ions on the interface "aqueous solution of radioactive elements – LFCM" are calculated. A theoretical estimation of the dissolution of LFCM silicon-oxygen network is carried out.

Юхновський Ігор Рафаїлович.

Доктор фіз.-мат.наук, академік НАН України, почесний директор Інституту фізики конденсованих систем НАН України. Тел.: +380 (322) 761178, факс: +380 (322) 761158.

Токарчук Михайло Васильович.

Доктор фіз.-мат.наук, проф., зав. відділом, Інститут фізики конденсованих систем НАН України. Тел.: +380 (322) 761178, факс: +380 (322) 761158. e-mail: mtok@ph.icmp.lviv.ua.

Іванків Олесь Львович.

Кандидат фіз.-мат.наук, ст.нук. співробітник, Інститут фізики конденсованих систем НАН України. Тел.: +380 (322) 761178, факс: +380 (322) 761158.

Глушак Петро Андрійович.

Кандидат фіз.-мат.наук, нук. співробітник, Інститут фізики конденсованих систем НАН України. Тел.: +380 (322) 761178, факс: +380 (322) 761158. e-mail: phl@ph.icmp.lviv.ua.