

УДК 621.039

Научные подходы и технические решения в области обращения с жидкими высокоактивными отходами

П. П. Полуэктов, Л. П. Суханов, Ю. И. Матюнин

ПАВЕЛ ПЕТРОВИЧ ПОЛУЭКТОВ — доктор физико-математических наук, профессор, действительный член РАЕН, советник Генерального директора ФГУП ВНИИ неорганических материалов им. А. А. Бочвара (ВНИИНМ). Область научных интересов: прикладная и теоретическая физика, обращение с радиоактивными отходами, физика конденсированного состояния.

Тел. (095) 190-82-27, E-mail nazar@bochvar.ru

ЛЕОНИД ПЕТРОВИЧ СУХАНОВ — кандидат технических наук, заместитель директора отделения ФГУП ВНИИНМ им. А. А. Бочвара. Область научных интересов: исследования и технологии в области обращения с радиоактивными отходами радиохимических предприятий и АЭС.

Тел. (095) 196-64-51, E-mail lpsoukh@bochvar.ru

ЮРИЙ ИВАНОВИЧ МАТЮНИН — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ФГУП ВНИИНМ им. А. А. Бочвара. Область научных интересов: обращение с радиоактивными отходами, отверждение жидких радиоактивных отходов, остекловывание, исследование свойств отвержденных материалов, поведение компонентов жидких радиоактивных отходов в процессах их отверждения, хранения и захоронения.

Тел. (095) 190-81-00, E-mail matyunin@bochvar.ru

123060, Москва, ул. Рогова 5, ФГУП ВНИИНМ, факс (095) 196-41-68, (095) 196-42-52

Неизбежным следствием эксплуатации любого объекта, где добываются, используются, исследуются, перерабатываются или хранятся радиоактивные вещества, является образование радиоактивных отходов. По физико-химическому состоянию радиоактивные отходы классифицируются на жидкие, твердые и газообразные, по удельной активности — на отходы низкой, средней и высокой активности.

По данным [1], на предприятиях Росатома ежегодно образуется около 5 млн. м³ жидких радиоактивных отходов с суммарной активностью $2,85 \cdot 10^{18}$ Бк и 1 млн. м³ твердых радиоактивных отходов с суммарной активностью $8,9 \cdot 10^{16}$ Бк. Таким образом, 97% суммарной активности приходится на жидкие отходы [2].

Жидкие высокоактивные отходы (ВАО) представляют наибольшую радиационную опасность, что обусловлено их высокой удельной радиотоксичностью и наличием долгоживущих радионуклидов.

Принципиальная технологическая схема отверждения жидких ВАО, обеспечивающая снижение их радиационной опасности до пренебрежимо малого уровня, включает стадии концентрирования, иммобилизации в особо стойкие матрицы с получением отвержденного продукта, хранения и захоронения в геологических формациях. С точки зрения экологической безопасности критичной является стадия захоронения отвержденных ВАО. Причина — исключительная продолжительность радиационной опасности ВАО, исчисляемая сотнями тысяч лет. Столь длительное сохранение радиотоксичности и соответствующие риски для человека и природной среды вызваны наличием в ВАО сравнительно небольшого числа радионуклидов — трансурановых нуклидов и нескольких долгоживущих продуктов деления (иод-129, технеций-99).

Несмотря на относительно малые количества подлежащих геологическому захоронению ВАО (по примерной оценке около 100 тыс. м³ за всю историю мировой атомной энергетики и промышленности), именно эти отходы являются причиной, сдерживающей развитие мировой атомной энергетики. Общая стоимость работ в области обращения с ВАО, включая стадию захоронения, оценивается суммой порядка 100 тыс. долларов за 1 м³ захораниваемых отходов.

В настоящей статье рассматриваются научные и технические аспекты обращения с жидкими ВАО как наиболее опасной и трудноперерабатываемой группой радиоактивных отходов.

Общий подход к решению проблемы жидких ВАО

Для обеспечения безопасности биосферы и окружающей среды жидкие ВАО включают в особо стойкие матричные материалы, отвержденный продукт подлежит длительному хранению и окончательной изоляции в геологических формациях.

Матричные формы (композиции) для иммобилизации ВАО должны отвечать следующим основным требованиям:

— прочно удерживать радионуклиды в течение длительного времени, необходимого для распада долгоживущих нуклидов;

— обладать физико-химическими и механическими свойствами, обеспечивающими безопасность транспортировки, длительного хранения и окончательной изоляции активных отходов;

— обеспечивать эффективность и экономичность технологии получения отвержденных форм ВАО.

Несмотря на общие принципы оценки качества отвержденных жидких ВАО, количественные критерии

их свойств, принятые в разных странах, различны и зависят от ряда факторов. К ним следует отнести тип и состав матричной композиции, технологический процесс отверждения и его параметры, условия временного хранения отвержденного продукта, характеристики геологической формации, предполагаемой для окончательной изоляции продукта, нормы безопасности на всех стадиях обращения с радиоактивными отходами и др.

Важнейшими составляющими в цепи обеспечения изоляции жидких ВАО являются выбор матрицы для иммобилизации активных отходов и технологический процесс их отверждения.

Разработка матриц для отверждения жидких ВАО проводится в российских и зарубежных научных центрах уже около пятидесяти лет. Количество предложенных к использованию матриц составляет десятки наименований: различные типы стекол, керамики, стеклокерамики, кристаллические материалы, образующие с компонентами активных отходов собственные кристаллические полимерные и мономинеральные фазы, минералоподобные материалы — аналоги природных минералов и ряд других.

Матрицы и процессы иммобилизации в них ВАО

Стеклоподобные матрицы

В настоящее время основными матричными композициями для промышленной иммобилизации жидких ВАО являются неорганические стекла. Выбор стекла обусловлен их полимерной структурой, которая позволяет включать в них значительные количества оксидов — компонентов ВАО, и нестехиометрическим составом стекол, что дает возможность включать в них в определенных пределах почти все элементы периодической системы [3—9].

Во Франции, США, Великобритании, Бельгии, Японии жидкие ВАО иммобилизуют в боросиликатные стекла [5—8, 10—16], а в России — в алюмофосфатные [3, 4, 7, 16—21].

В основе технологии процесса отверждения ВАО, реализуемой во Франции, Великобритании и Японии, лежит двухстадийный процесс остекловывания (первая стадия — кальцинация, вторая стадия — плавление), где в качестве плавителя используется среднетемпературный индукционный «горячий» тигель. В мировой практике промышленного остекловывания жидких ВАО распространение получили также керамические плавители прямого электрического (джоулевого) нагрева (Россия, США, Бельгия) [18, 19, 22—26].

В последние десятилетия в России и Франции активно разрабатывается двухстадийный процесс отверждения жидких радиоактивных отходов, в котором на стадии плавления предусматривается использование индукционного плавителя с «холодным» тиглем. Плавка в «холодном» тигле позволяет проводить синтез иммобилизованных форм радиоактивных отходов в интервале температур до 1800 °С с получением материалов самого разнообразного состава — от остеклованных ВАО до различных минералоподобных и кристаллических материалов, включающих ВАО [27—34].

Для технологии остекловывания ВАО методом индукционного плавления в «холодном» тигле особый интерес вызывает использование в качестве стеклообразующих добавок дешевых и легкодоступных безбор-

ных алюмосиликатных флюсующих материалов. К их числу относятся кварцевый песок, высококремнеземистые осадочные породы, песчано-глинистые грунты, изверженные горные породы (базальты, габбро, диабазы, граниты), некоторые типы металлургических шлаков и др.

Особый интерес для остекловывания радиоактивных отходов, содержащих значительные количества натрия, вызывают алюмосиликатные системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{F}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Эти системы открывают широкие возможности для разработки стекол с включением в них значительного количества оксидов металлов и, прежде всего, оксида натрия.

Существенный недостаток стеклоподобных матриц связан с тем, что отвержденные, остеклованные продукты, содержащие компоненты ВАО, термодинамически неустойчивы. С течением времени вследствие термических воздействий, обусловленных радиоактивным распадом, они подвергаются кристаллизации, которая, как правило, приводит к заметному ухудшению свойств исходных стекол, в частности, к снижению химической стойкости и механической прочности. На свойства высокоактивных стекол может оказывать также сильное влияние α -излучение, возникающее в результате присутствия в отходах трансуранных элементов.

Керамические и минералоподобные матрицы

Наиболее перспективными материалами для отверждения жидких ВАО с точки зрения их последующего хранения и захоронения представляются различные типы керамики и минералоподобные композиции — аналоги природных минералов, доказавших свою долговременную стабильность (структурную, термическую, радиационную и т.д.).

Эффективность таких матриц связана со следующим обстоятельством. В последние годы большую популярность приобрела идея фракционирования отходов — переработка жидких ВАО с разделением отходов на фракции индивидуальных и/или групп радионуклидов, близких по свойствам [19, 35—38]. В выделенных фракциях радионуклиды концентрируются в относительно небольших объемах, фракции практически не содержат балластных компонентов и могут быть иммобилизованы в индивидуальные, специфичные для данной фракции матрицы.

Достигнутый уровень разработки технологий фракционирования позволяет выделять из смеси жидких ВАО фракции щелочных и щелочноземельных металлов, редкоземельных элементов и актиноидов. Конечная цель обращения с фракционированными отходами — включение их в специфические твердые матрицы, пригодные для последующего захоронения в геологических формациях.

Керамика и минералы — это те материалы, на основе которых можно синтезировать специфические матрицы. Так, для радионуклидов трансуранных элементов, представляющих наибольшую опасность для биосферы, одним из эффективных путей иммобилизации является их включение в минералоподобные матрицы. Поиски оптимальных для каждой фракции матричных композиций проводятся практически во всех странах, имеющих атомную энергетику [39—69].

В качестве матриц для фракционированных отходов интенсивно исследуются композиции, полученные

на основе керамики СИНРОК [70—73]. Основой этой керамики являются титанаты, которые могут включать в свою структуру катионы с различными зарядами, что позволяет использовать этот материал для иммобилизации отдельных фракций [51, 74—78]. Так, созданы СИНРОК-В, рассматриваемый в качестве матрицы для иммобилизации Cs—Sr-фракции; СИНРОК-С, содержащий 30% голландита, 30% цирконолита, 20% перовскита и 15% оксидов титана и титанатов Ca—Al, для иммобилизации радиоактивных отходов переработки облученного топлива; СИНРОК-D — для «оборонных» отходов и т.д.

Возможность включения ВАО в однофазную керамику, представляющую собой комплексные ортофосфаты циркония, например фосфат натрия—циркония $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), начали изучать еще в 70—80 гг. В настоящее время исследования в этом направлении продолжают как в России (Институт экспериментальной минералогии РАН, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского), так и за рубежом, в частности, в США (Аргонская национальная лаборатория) [79—82]. Особенности кристаллического строения NZP и его структурных химических аналогов (наличие жесткого анионного каркаса и сквозных объемных пустот, допускающих многочисленные катионные замещения) обеспечивают создание однофазных композиций, кристаллически подобной структуре NZP, которые могут содержать в своем составе 1—5-валентные элементы. Структура NZP способна включать в виде твердого раствора более 42-х катионов, характерных для ВАО, образующихся при переработке облученного топлива энергетических реакторов.

Керамические фосфаты в качестве материала для локализации компонентов ВАО имеют следующие достоинства:

- существование в виде монофазы даже при 50%-ном включении компонентов ВАО;
- способность изоморфно удерживать актиноиды и ассимилировать до 20—30% щелочных элементов с сохранением фазовой гомогенности;
- сохранение гомогенности, в отличие от остеклованных отходов, в течение длительного времени.

Однофазность керамик на основе NZP упрощает включение в них компонентов радиоактивных отходов по сравнению с многофазными керамическими матрицами и обеспечивает более прочную фиксацию натрия по сравнению с такими фазами керамики СИНРОК, как нефелин и фройденбергит.

В последнее десятилетие проводятся интенсивные поиски пород и минералов, эффективных для связывания радионуклидов. Показано, что в качестве матричных композиций могут быть использованы как главные породообразующие, так и сопутствующие минералы. Универсальными (совместимыми практически с любыми типами пород) матричными материалами могут служить твердые растворы сопутствующих минералов: апатита, монацита, сфена, перовскита, циркона и др.

Анализ имеющейся информации позволяет сделать вывод, что соединения с общей формулой $\text{M}_m(\text{XO}_4)_n$, например ортосиликаты, ортофосфаты и другие родственные соединения, обладают исключительными

потенциальными возможностями в плане их практического применения. Для них характерно широкое и разнообразное по природе изоморфное замещение атомов с образованием кристаллических фаз переменного состава. В изоструктурных рядах оргосоединений наибольшего внимания с точки зрения возможности их использования для получения матриц заслуживают следующие широко распространенные минералы: шеелит CaWO_4 , вольфрамит FeWO_4 , монацит CePO_4 , циркон ZrSiO_4 , эвлитин $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$, витлокит $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, фенакит Be_2SiO_4 , сульфат железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, арканит $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, глазерит $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$, Na, Zr-фосфат $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, лангбейнит $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, пальмиерит $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, гранат $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, оливин Mg_2SiO_4 , шпинель Al_2MnO_4 , рабдофанит $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и др.

Требования к свойствам отвержденных ВАО

Форма отвержденных ВАО является одним из важнейших компонентов многобарьерной системы изоляции, принятой в качестве основной концепции обращения с ВАО во всех странах, имеющих ядерную энергетику. Другой основной барьер представляет сама геологическая формация в слабопроницаемых породах, которая выбирается для окончательной изоляции ВАО. Дополнительными (инженерными) барьерами служат контейнеры, содержащие отвержденные ВАО, и забивочный комплекс — специально создаваемый слой из слабопроницаемого и хорошо сорбирующего материала (например бентонита), размещаемый между упаковкой отходов и геологической формацией. Свойства каждого компонента системы изоляции должны отвечать определенным критериям и быть увязаны между собой таким образом, чтобы санитарные и экологические параметры воды и воздушной атмосферы в регионах обитания человека не превышали допустимых значений.

Международные и национальные организации (МАГАТЭ, Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор) в России, Комиссия по ядерному регулированию в США и др.) устанавливают критерии качества отвержденных ВАО, определяющие их приемлемость для изоляции в глубоких геологических формациях. При этом количественные критерии вырабатываются на национальном уровне. Требования к свойствам конечных продуктов отверждения регламентируются как стандарт в каждой стране. Установленными критериями качества отвержденных ВАО руководствуются при разработке инженерных решений, они определяют параметры остальных компонентов системы изоляции.

МАГАТЭ выработала систему критериев качества отвержденных ВАО, которыми являются следующие показатели [83]:

- *активность и содержание радионуклидов* (тип отходов, их характеристики, содержание нуклидов);
- *тепловыделение и тепловые эффекты* (допустимое тепловыделение должно определяться условиями временного хранения, транспортировки и загрузки хранилища и не должно приводить к изменениям физических, химических, механических свойств отвержденных отходов, которые могли бы привести к снижению безопасности захоронения);

— *ядерная критичность* (отвержденные отходы должны исключать возможность достижения в них критической массы делящихся материалов);

— *радиационные эффекты* (накопленная доза облучения не должна приводить к процессам, ухудшающим свойства отвержденных ВАО);

— *механическая прочность* (повреждения, возникающие в отвержденных ВАО, не должны приводить к делокализации радионуклидов выше допустимого уровня);

— *термостабильность* (температура хранения и окончательной изоляции не должна приводить к делокализации радионуклидов из отвержденных ВАО выше допустимого уровня);

— *газовыделение* (газовыделение не должно снижать общую безопасность при хранении/изоляции продуктов отверждения);

— *химическая стабильность* (химическая стабильность отвержденных ВАО должна быть достаточной для обеспечения надежной локализации радионуклидов в зоне окончательной изоляции);

— *организационные аспекты* (создание программы оценки качества отходов и определение ответственности за их качество).

Как было отмечено выше, несмотря на общие подходы к оценке качества отвержденных ВАО, количественные критерии их свойств в разных странах различны. Так, во Франции для отверждения ВАО разработан ряд композиций, отвечающих следующим требованиям [84, 85]: совместимость с отходами (по химическому составу отходов); минимизация вторичных отходов; возможность получения отвержденных ВАО в промышленном масштабе; соответствие свойств отвержденного продукта условиям временного хранения и окончательной изоляции.

По требованиям, действующим в ФРГ и Бельгии, отвержденные ВАО должны сохранять химическую стойкость в воде, при взаимодействии с солями, в радиационных полях, при термических и механических воздействиях [86, 87].

В Великобритании требования качества отвержденной формы предъявляются к так называемым гарантированным параметрам, к которым относятся процент включения в матрицу (стекло) содержащихся в радиоактивных отходах оксидов и продуктов деления, состав стекла, тепловыделение, химическая стабильность [88, 89].

По требованиям, принятым в США, в характеристику отвержденных отходов должны входить следующие показатели: химический состав (предполагаемый и полученный в процессе иммобилизации), включающий элементный состав (элементы в концентрации более 0,5% масс.) и состав кристаллических фаз, радионуклидный состав (предполагаемый и полученный в процессе иммобилизации), способность к делокализации радионуклидов (скорость выщелачивания не должна превышать 10^{-4} г/(см²·сут.) при температуре ~90 °С), химическая и фазовая стабильность, исключается ядерная критичность [90, 91].

Для матричных композиций, разработанных в Индии, лимитируются количественные пределы состава матрицы (стекла), химической стойкости, механиче-

ской прочности, термической стабильности и ряда других свойств [92].

В России для отвержденных радиоактивных отходов выбраны критерии качества [93] по тем физико-химическим свойствам, которые должны обеспечивать безопасность при обращении с иммобилизованными в них радиоактивными отходами, при их временном хранении и окончательной изоляции в глубоких геологических формациях (на их основании разработаны «Общие технические требования» к отвержденным высокоактивным отходам, ГОСТ Р-50926-96):

— состав фосфатных композиций (обеспечивающий проведение выбранного технологического процесса отверждения и сохранения нормируемых свойств отвержденных ВАО);

— однородность (обеспечивающая постоянство свойств отвержденных ВАО);

— тепловыделение (зависящее от состава и содержания радионуклидов в отвержденных ВАО и определяющее условия хранения и окончательной изоляции);

— водостойчивость (химическая стойкость, характеризующая скоростью выщелачивания радионуклидов при контакте остеклованных ВАО с дистиллированной водой);

— термическая устойчивость (характеризуемая предельной температурой, при которой не наблюдается изменений структуры и водостойчивости остеклованных ВАО);

— радиационная стойкость (характеризуемая поглощенной дозой, при которой не наблюдается изменений структуры, химической стойкости, механической прочности и других свойств отвержденных ВАО);

— механическая прочность (обеспечивающая сохранность матрицы при транспортировке, хранении и окончательной изоляции);

— теплофизические характеристики (обеспечивающие сохранность в условиях хранения и окончательной изоляции: теплопроводность, коэффициент термического расширения и др.).

Следует отметить, что поскольку выщелачивание радионуклидов из отвержденных отходов грунтовыми водами — наиболее вероятный путь выхода их в среду обитания человека, химическая стойкость матричных композиций является одним из основных требований к свойствам матриц.

Разработаны специальные тесты для определения химической стойкости матричных композиций и отвержденных ВАО в различных условиях (температура, состав контактной воды, отношение объема воды к площади поверхности контактируемого образца, pH воды, динамика движения контактной воды и др.). Для отвержденных форм отходов химическая стойкость зависит также от параметров технологического процесса получения конечной композиции (температура, продолжительность синтеза, условия охлаждения, условия временного хранения и др.) [3—5, 94—98].

Значительную роль в выщелачивании нуклидов из отвержденных отходов и особенно для механизма их делокализации играет структура продуктов иммобилизации и их изменение в условиях временного хранения и конечного захоронения. Поэтому знания о структуре и химической стойкости отвержденных от-

ходов особенно важны при создании минералоподобных, керамических и стеклокристаллических матричных композиций.

Проводимые работы по совершенствованию составов стеклоподобных матричных композиций для иммобилизации жидких высокоактивных отходов направлены на изыскание путей повышения количества включаемых в стекло компонентов ВАО, понижения температуры плавления и увеличения химической стойкости продуктов отверждения в широком интервале температур (от температуры окружающей среды до 100 °С и выше) [20, 21].

Технологии отверждения жидких ВАО

Двухстадийный процесс остекловывания ВАО с использованием индукционных плавителей типа «горячий» и «холодный» тигли

Двухстадийный процесс включения ВАО в боросиликатное стекло разрабатывался с 1968 г. во Франции. Разработкой занималась в основном фирма COGEMA. В промышленном масштабе процесс был реализован в 1978 г. [99—102].

В двухстадийном процессе остекловывания жидкие отходы высушиваются в роторном кальцинаторе — первая стадия, полученный кальцинат подается в металлический плавитель одновременно со стеклянной фриттой (флюсующие добавки в виде специально приготовленного стеклобоя) — вторая стадия (рис. 1). Плавитель представляет собой металлический тигель, окруженный индуктором, — так называемый горячий тигель. Выпуск расплавленной стекломассы осуществляется за счет нагрева сливного узла с помощью авто-

номного индуктора. Расплав сливается до тех пор, пока уровень оставшегося в тигле расплава не достигнет верхнего среза сливной трубы. Жидкая стекломасса сливается в канистры, которые взвешиваются в процессе заполнения, закрываются крышкой и герметизируются (сварка) на месте. После внешней дезактивации канистры она поступает в промежуточное хранилище.

В настоящее время иммобилизацию жидких ВАО в боросиликатное стекло с использованием этой технологии осуществляют на четырех установках. Три из них находятся во Франции на промышленных площадках в г. Маркуль и на мысе Ла-Аг — АVM, R7 и T7, четвертая, WVP — в Селлафилде в Великобритании.

За более чем 30-летний период эксплуатации установок остекловывания в Маркуле и Ла-Аг было получено более 8000 канистр с остеклованными ВАО, что соответствует более 3000 т высокоактивного стекла. За весь этот период не было ни одной ситуации, которая вызвала бы остановку процесса на длительный срок.

Разделение функций оборудования, используемого на каждой из стадий процесса, значительно упрощает конструкцию и повышает эффективность установки. Размеры кальцинатора и плавителя позволяют проектировать компактные установки остекловывания, все оборудование которых монтируется в небольшие модули, дистанционно обслуживаемые и легко заменяемые. Объем вторичных отходов зачастую не превышает емкости канистры. Замена плавителя занимает меньше недели, что неоднократно было продемонстрировано на установках R7 и T7 в Ла-Аг.

Параллельно с промышленной эксплуатацией установок проводились исследования, направленные на

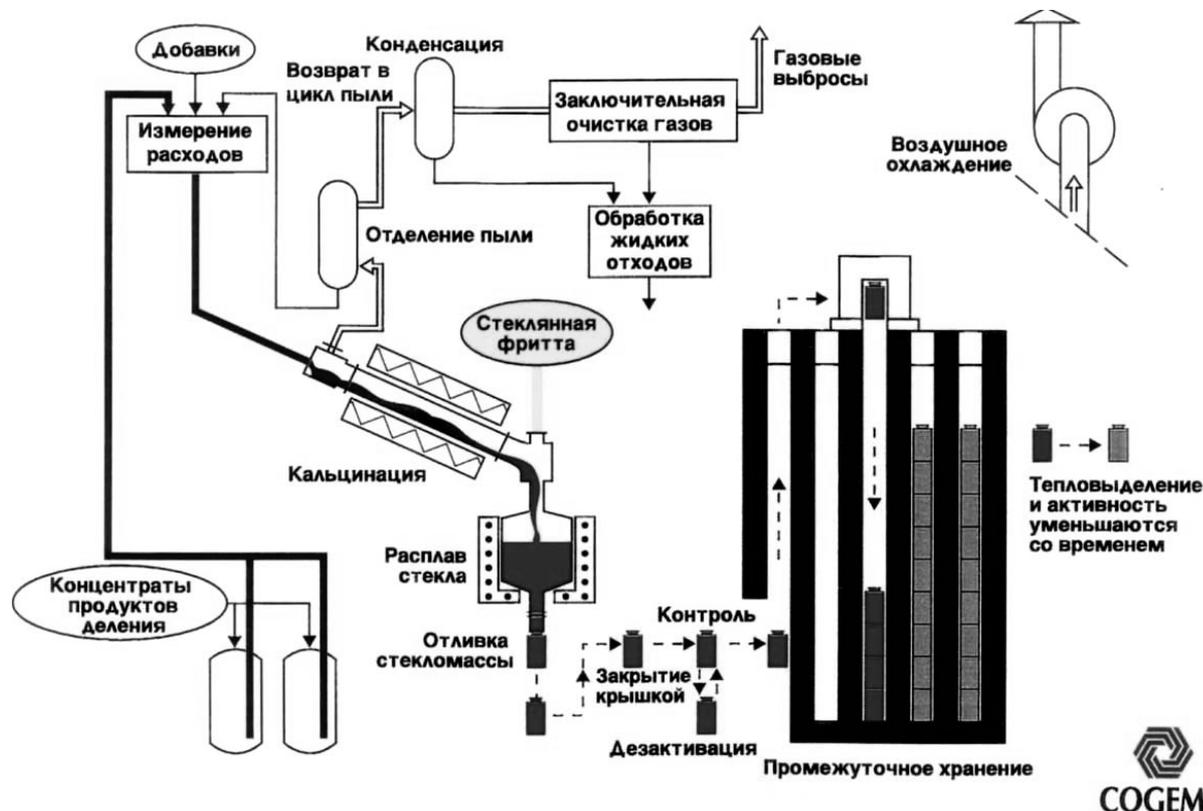


Рис. 1. Технологическая схема двухстадийного процесса остекловывания, использующая индукционный плавитель с «горячим» тиглем

усовершенствование оборудования с целью увеличения ресурса работы плавителя. Исследования в этом направлении касались конструкции тигля, коррозионной стойкости материала, контроля распределения температуры по поверхности тигля и индукционного нагрева. В результате удалось увеличить срок службы цилиндрического тигля установки АVM (Маркуль) с 2000 до 7000 ч, а ресурс работы овалного тигля установок R7 и T7 (Ла-Аг) с 2000 до 3000 ч (но и достигнутые сроки все же недостаточны). Кроме того, усовершенствованы узлы герметизации концевых деталей кальцинатора, а также система его смазки, модифицированы устройства, соединяющие узлы слива и канистры вместе с системой газоочистки сливного участка, модульное оборудование дистанционного управления, обслуживания и контроля. Усовершенствовано устройство дезактивации канистр.

В начале 1980-х годов в СЕА (Франция) начались работы по созданию новой технологии индукционной плавки оксидных систем с использованием водоохлаждаемого металлического тигля — индукционного плавителя типа «холодный» тигель [103]. В «холодном» тигле нагрев расплава осуществляется вихревыми токами, исходящими от внешнего индуктора через зазоры в металлической стенке тигля. «Холодный» тигель представляет собой емкость, образованную водоохлаждаемыми трубками (профилями) из меди или нержавеющей стали. Благодаря холодным стенкам тигля, между ними и расплавом остается слой нерасплавленного материала — «гарнисаж». Это дает то преимущество, что исключается контакт расплава с материалом плавителя и снимается проблема его коррозии независимо от агрессивности расплавленного материала. Кроме того, технология плавки с использованием «холодного» тигля имеет следующие преимущества:

- отсутствие ограничения температурного режима процесса (тигель использовался для плавки UO_2 при $2500\text{ }^\circ\text{C}$ и ZrO_2 при $2800\text{ }^\circ\text{C}$) дает возможность широкого выбора матричных материалов для включения радионуклидов;

- длительный ресурс работы плавителя значительно уменьшает количество вторичных отходов, а также снижает общие персональные дозы для обслуживающего персонала и степень загрязнения «горячей» камеры во время замены тигля;

- работа в режиме «холодного свода» снижает унос летучих радионуклидов;

- высокая удельная производительность по нарабатываемому расплаву с единицы поверхности варочной зоны позволяет значительно снизить габариты плавителя;

- возможна организация процесса плавления в дистанционном режиме, а также дистанционная замена оборудования.

Во Франции накоплен большой опыт по использованию индукционного плавителя с «холодным» тиглем как в стеклоплавильной, так и в атомной промышленности. В «холодном» тигле проводили плавку таких материалов, как эмали, стекла (фосфатные, свинцовые, боросиликатные), стеклокерамика, минералоподобные материалы, базальты (для иммобилизации тяжелых металлов), асбесты, причем температура процесса иногда превышала $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Многообещающие перспективы открывает технически обоснованное решение замены «горячего» плавителя в установках двухстадийного процесса остекловывания в Маркуле, Ла-Аг, Селлафилде на индукционный плавитель с «холодным» тиглем. Разработанная для этих установок технология плавления в «холодном» тигле позволяет осуществлять прямой индукционный нагрев, обеспечивающий достижение высокой температуры расплава и увеличение их производительности до 100 кг/ч , что в четыре раза выше ранее достигнутой.

В настоящее время продолжаются работы по усовершенствованию конструкции основных и вспомогательных узлов установок с целью повышения их эффективности.

Индукционные плавители с «холодным» тиглем в установках, разработанных во Франции, имеют глухое металлическое водоохлаждаемое дно, а высота ванны расплава приближается к диаметру тигля, т.е. высота его боковых вертикальных стенок еще больше. Эти конструкционные особенности гарантируют эффективную передачу электроэнергии между индуктором и расплавом, находящимся в тигле; обеспечивают длительное время нахождения расплава в плавителе, что необходимо для достижения гомогенности жидкой фазы; минимизируют влияние деформации силовых линий магнитного поля, создаваемого индуктором, на весь объем ванны расплава. Деформация вызвана тем, что донная часть тигля, выполненная из металла, непроницаема для магнитного поля, поэтому возможно появление зон гетерогенности (по температурному распределению и составу расплава).

В России с 1970-х годов также активно разрабатывается технология индукционного плавления с использованием «холодного» тигля применительно к оксидным системам и в частности как способ иммобилизации радиоактивных отходов. Работы в этом направлении проводят Технологический институт (Санкт-Петербург), ВНИИНМ им. А.А. Бочвара (Москва) и МосНПО «Радон» (Сергиев Посад), НПО «Радиевый институт» (Санкт-Петербург), ПО «Маяк» (Озерск, Челябинская обл.) [25—27, 104—109].

Опыт, накопленный в Технологическом институте, показывает, что выбор технологической схемы плавки следует проводить, исходя из уровня активности отходов, их химического состава и требований к плавильным материалам. Для иммобилизации отходов низкого и среднего уровня активности применяют, как правило, индукционные плавители с «холодным» тиглем, имеющие глухое дно. Тигель функционирует с периодическим накоплением и выпуском расплава через сливной узел, расположенный в донной или боковой части тигля. Для отверждения отходов высокого уровня активности рекомендуется непрерывный процесс плавки и выгрузки расплава, что обеспечивает большую производительность установки и стабильность процесса.

Что касается технического оснащения индукционной плавки с «холодным» тиглем, то здесь применимы различные типы индукторов и тигли различных форм. Наиболее широкое распространение получили печи с индуктором, который охватывает боковые стенки тигля (боковое наложение высокочастотной энергии для плавки загруженного материала).

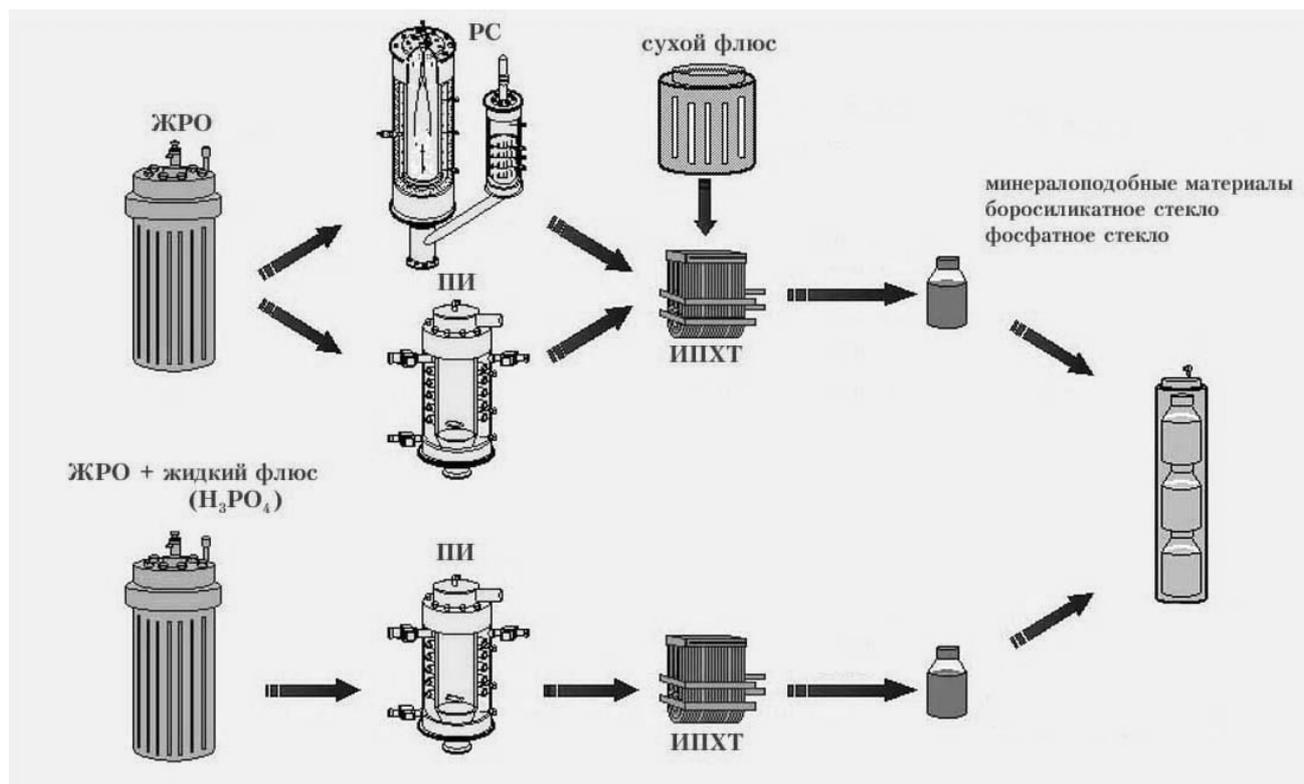


Рис. 2. Возможные технологические схемы процесса остекловывания жидких радиоактивных отходов (ЖРО) с использованием индукционного плавителя с «холодным» тиглем.

РС — распылительный кальцинатор; ПИ — прямоточный испаритель; ИПХТ — индукционный плавитель с «холодным» тиглем

Два варианта двухстадийной технологии отверждения жидких радиоактивных отходов испытаны на демонстрационной установке во ВНИИНМ им. А.А. Бочвара (рис. 2). В настоящее время технологическая схема двухстадийного процесса остекловывания вышла на опытно-промышленную стадию (Россия, Франция).

На ПО «Маяк» планируется создание малогабаритных установок с использованием «холодного» тигля для включения актиноидов в минералоподобные матрицы.

В последнее время возрос интерес к технологии плавки в «холодном» тигле и в других странах. Так, в США эту технологию предполагается использовать для иммобилизации отходов, содержащих оружейный плутоний. В Японии также создаются малогабаритные установки с индукционным плавителем типа «холодный» тигль для отработки процесса отверждения ВАО.

В рамках международного сотрудничества в Южную Корею поставлен пилотный плавитель (диаметр 30 см, потребляемая мощность 240 кВт, производительность 15 кг/ч) для исследовательских плавков имитаторов твердых горючих отходов энергетических станций (в основном резин). Первый плавитель такого типа для иммобилизации радиоактивных отходов, образующихся при переработке облученного топлива, устанавливается в Салуджи (Италия).

Одностадийный процесс остекловывания ВАО с использованием керамического плавителя

Разработка одностадийного процесса остекловывания ВАО с использованием керамических плавителей с прямым электрическим нагревом проводилась с на-

чала 1970-х годов в СССР и США. В настоящее время это один из наиболее освоенных промышленных способов отверждения ВАО в стеклах фосфатного и боросиликатного типов (Россия, США, Германия, Бельгия, Япония, Индия, Китай).

Одностадийный процесс реализуется в печи прямого электрического нагрева, осуществляемого за счет прохождения переменного тока между электродами, погруженными в стекло [17–19, 110]. Плавитель (печь) изготавливают из огнеупорных материалов монофракс К-3, бакор-30 и др. В качестве материала электродов используются инконель 690, молибден, оксид олова.

Жидкие ВАО поступают в плавитель в высококонцентрированном состоянии, что обеспечивает снижение нагрузки на плавитель (по испаряемой воде). Стеклообразующие материалы подаются в плавитель с помощью различных систем (эрлифты, насосы и др.) в жидком или твердом виде.

В России на ПО «Маяк» реализован процесс остекловывания ВАО с одновременным получением алюмофосфатного стекла: фосфорная кислота (стеклообразователь) подается в плавитель вместе с упаренным раствором ВАО, чем достигается гомогенизация расплава.

Созданная на ПО «Маяк» промышленная одностадийная установка отверждения ВАО (рис. 3) вступила в эксплуатацию в 1987 году. Основой плавителя является электропечь, выложенная брусками из плавящего бакара-33 и размещенная в металлическом водоохлаждаемом корпусе. Печь имеет три зоны — вароч-

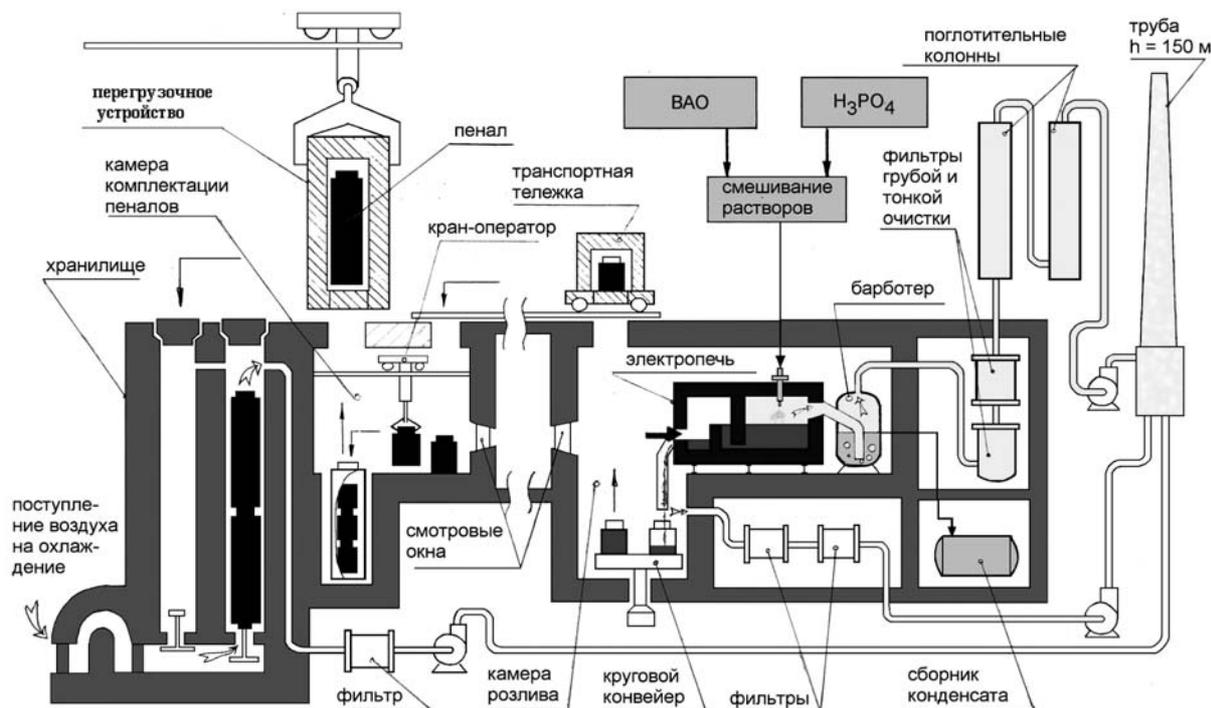


Рис. 3. Технологическая схема комплекса остекловывания жидких ВАО с плавителем ЭП-500 на ПО «Маяк»

ную, перегонную и накопительную. В поде печи каждой зоны вмонтированы на водоохлаждаемых токоподводах стержневые молибденовые электроды.

По мере наработки стекломасса периодически сливается в бидоны (канистры) и далее, после охлаждения и герметизации, поступает в пеналах (по три бидона) во временное хранилище. Проектная производительность плавителя 450 ± 50 л/ч по флюсованному раствору ВАО.

За период эксплуатации цеха остекловывания на ПО «Маяк» (1987–1988 гг., 1991–1997 гг., 2001–2003 гг.)¹ переработано более 17000 м^3 жидких ВАО с общей активностью более 300 млн. Ки, получено более 3000 тонн стекломассы, которой заполнено около 6600 бидонов, поступивших на временное хранение. В настоящее время продолжается эксплуатация печи ЭП-500/3.

Первая крупномасштабная пилотная установка по переработке радиоактивных отходов в США (Ричланд) функционировала с 1984 по 1987 гг. Эта установка имела два уровня электродов из инконеля 690, верхнюю и нижнюю системы слива расплава.

В Саванна-Ривер (США) промышленная установка с керамическим плавителем эксплуатировалась с 1996 по 2002 гг. За этот период было получено свыше 2000 тонн высокоактивного стекла с удельной активностью более 300 Ки/л.

Созданная в Германии установка остекловывания с керамическим плавителем (PAMELA) была смонтирована в Бельгии, где с 1985 г. перерабатывала храня-

щиеся там ВАО [111, 112]. При функционировании двух керамических плавителей было получено более 500 т (2200 контейнеров) отвержденных ВАО (общая активность стекломассы более 10 млн. Ки).

В Китае полномасштабная установка по остекловыванию ВАО с высоким содержанием благородных металлов (3–4 г/л) смонтирована в 1995 г. на площадке предприятия SNFP в провинции Сичуан при участии консорциума KKN и фирмы «Siemens AG» (Германия). Проектная производительность установки составляет 38 кг/ч (по стеклу) при скорости подачи отверждаемого радиоактивного раствора 60 л/ч. Керамический плавитель этой установки сочетает элементы установки PAMELA с усовершенствованными конструктивными узлами, позволяющими перерабатывать отходы с высоким содержанием металлов платиновой группы.

Наряду с очевидными преимуществами одностадийной технологии с керамическими плавителями (высокая производительность, большой ресурс работы установки и др.) этот процесс в технологическом и экономическом плане имеет ряд существенных недостатков, в частности

- быстрый износ электродов из-за коррозионного воздействия расплава стекла;
- ограничение по составу перерабатываемых ВАО (Fe, Cr, Ni, Ca, SO_4^{2-} и др.);
- температурные ограничения и невозможность получения тугоплавких композиций;
- сложность и в ряде случаев невозможность дистанционной замены и демонтажа керамического плавителя из-за его крупных габаритов, в связи с чем отрабо-

¹ Время непрерывной эксплуатации установки.

тавшая ресурс печь рассматривается как вторичные отходы и значительно увеличивает их общий объем.

Представленные одно- и двухстадийные процессы остекловывания являются единственными в настоящее время промышленными способами отверждения ВАО. Наряду с усовершенствованием этих процессов расширяются работы по освоению новых технологических приемов и установок для отверждения жидких высокоактивных отходов.

Так, для улучшения варочных и физико-химических свойств фосфатного стекла, используемого для иммобилизации ВАО на ПО «Маяк», предложено частично заменять в его составе оксид фосфора на оксид бора. Введение оксида бора в состав стекла позволяет увеличить степень включения оксидов многовалентных элементов (компонентов ВАО) без повышения температуры варки стекломассы и тем самым увеличить долю радиоактивных отходов в отвержденном продукте. Кроме того, введение оксида бора снижает кристаллизационную способность расплава, вследствие чего улучшаются свойства конечного отвержденного продукта [113—116]. Проверка непрерывной оптимизации процесса остекловывания (непрерывная переработка 6 м³ модельных растворов ВАО в течение 250 ч с получением 1200 кг борофосфатного стекла) подтвердила указанные преимущества модифицированной матрицы.

Процесс остекловывания ВАО с СВЧ-нагревом [117—127]

На пилотных установках проведены испытания процесса остекловывания с СВЧ-нагревом реальных радиоактивных пульп. В процессе этих испытаний был решен целый ряд аппаратурно-технологических задач: создана система дистанционного обслуживания, усовершенствованы системы контроля процесса дозирования пульпы и флюса, уточнен состав флюсующих добавок с целью улучшения физико-химических свойств получаемых фосфатных и боросиликатных стекол и проведена оценка их структуры и свойств.

Технология «СИНРОК»

Перспективным направлением в области обращения с жидкими ВАО признано включение отходов в матричную композицию СИНРОК — керамику на основе титановых минералов цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, голландита $\text{BaAl}_2\text{TiO}_6$, перовскита CaTiO_3 и рутила TiO_2 . Титановые минералы, из которых готовится данная керамика, способны включать в свои структуры в виде твердых растворов почти все нуклиды, присутствующие в ВАО.

Главная цель стратегии СИНРОК — создание формы отвержденных ВАО, которая имеет значительно большую стойкость к выщелачиванию, чем боросиликатное стекло, и способна сохранять свою целостность в подходящей геологической среде на протяжении свыше 1 млн. лет. О достижимости этой цели свидетельствует тот факт, что найденные образцы некоторых титановых минералов имели возраст до 2 млрд. лет, что доказывает их несомненную стабильность в течение геологических периодов времени.

Первый из разработанных способов получения композиции СИНРОК заключался в плавлении минералов с последующим медленным охлаждением. Однако в период создания этого метода (1970-е гг.) отсутствие надежных дистанционно управляемых плавиль-

телей, работающих при высоких температурах, не позволило разработать технологию плавления. В 1979—92 гг. основные усилия были направлены на разработку технологии подготовки шихты для получения керамики СИНРОК методом горячего прессования.

Как известно, качество конечного продукта при горячем прессовании зависит от качества шихты, степени ее гомогенности, реакционной способности и размеров частиц исходных материалов. На основании проведенных исследований был выбран метод подготовки шихты, позволяющий получить кальцинированный продукт, обладающий требуемыми свойствами. Было исследовано также несколько методов прессования [128].

Демонстрационная установка по производству керамики СИНРОК, использующая метод горячего прессования, разработана в Австралии. В контейнерах из нержавеющей стали при температуре 1150—1200 °С и давлении 14—21 МПа получают СИНРОК, способный включать 10—20% оксидов (имитаторов ВАО), при производительности установки 10 кг/ч по получаемому материалу [128].

Надо сказать, что на некоторое время интерес к данному процессу упал, и причиной тому были сложность получения качественной шихты для синтеза керамики СИНРОК, работа с пылящим материалом, а также отсутствие экспериментов, проведенных в «горячих» условиях с дистанционным управлением. С созданием «холодного» тигля и интенсификацией работ с фракционированными отходами интерес к материалам типа СИНРОК снова возобновился.

Сравнительный технико-экономический анализ технологий «СИНРОК» и остекловывания выявил значительное преимущество первой. Так, расчет стоимости обращения с ВАО (отходы от переработки отработавшего ядерного топлива реакторов ВВЭР-440 на одном из заводов ПО «Маяк») показал, что технология «СИНРОК» без фракционирования ВАО дешевле технологии, основанной на использовании фосфатного стекла и боросиликатного стекла на 17,5 и 13,5% соответственно. Суммарная стоимость обращения с ВАО за расчетный период по схеме «СИНРОК» с фракционированием ВАО ниже на 23,4% по сравнению с фракционированием и включением активных отходов в фосфатные стекла.

Другие варианты иммобилизации ВАО

На стадии разработки находятся еще два процесса, один из них разрабатывается в США (Аргонская национальная лаборатория — ANL), другой — совместно со специалистами США (ANL) и Австралии (Австралийская организация по ядерной науке и технике — ANSTO).

По первому процессу осуществляется иммобилизация ВАО в силикатные стекла. Шихта, включающая 38% (масс.) ZrO_2 , 30—50% оксидов ВАО и кремнезем, подвергается горячему прессованию при 800 °С и давлении 28 МПа. Образующийся стеклокристаллический материал содержит агрегаты кристаллов бадделеита (ZrO_2), окруженных частицами кремнезема. Он имеет высокую устойчивость к выщелачиванию, равную или более высокую, чем наиболее устойчивые французские боросиликатные стекла. Авторы метода предполагают (учитывая низкую температуру процесса и высокие качества отвержденного продукта), что данный

процесс может быть хорошей альтернативой традиционному процессу остекловывания.

Второй процесс представляет собой новую технологию прессования ВАО, которое осуществляется в дистанционно управляемой горячей камере. Планируется провести первую демонстрацию управляемого процесса горячего изостатического прессования с использованием активных отходов упрощенных составов. Технология предусматривает прессование контейнера с нагретыми отходами с тем, чтобы максимально уменьшить объем конечных отходов, уплотненных до состояния, подобного уплотнению горной породы. По сравнению с традиционным методом остекловывания по новой технологии обработки ВАО достигается лучшее связывание химических компонентов.

Надо сказать, что внедрение новых процессов тормозится из-за отсутствия технологии и оборудования для синтеза новых матричных композиций для иммобилизации ВАО. Так, предлагаемые керамические и минералоподобные матрицы требуют для своего получения существенно более высоких температур, чем те, которые могут быть обеспечены современными плавителями (исключение составляют индукционные плавители с «холодным» тиглем). Для синтеза указанных матриц наиболее перспективными направлениями представляются холодное прессование-спекание (США), горячее прессование (Австралия), плавление с последующей кристаллизацией, а также самораспространяющийся высокотемпературный синтез (Россия).

Несомненный интерес вызывает процесс переработки ВАО путем фиксации радионуклидов на силикагеле (сверхстехиометрическая сорбция). Этот метод позволяет фиксировать на силикагеле значительные количества радионуклидов в виде нитратов или оксидов с получением непьющего сыпучего гранулированного продукта [129, 130]. Максимальное насыщение силикагеля радионуклидами Cs и Sr составляет 500 и 200 мг/г силикагеля, соответственно. Удельная сорбция актиноидов достигает 700—1400 мг/г.

Процесс сверхстехиометрической сорбции осуществляется путем упаривания жидких ВАО досуха в присутствии неорганического сорбента — силикагеля. Конечными продуктами являются насыщенный радионуклидами силикагель (твердая фаза) и очищенный конденсат (жидкая фаза). После прокалывания насыщенного радионуклидами силикагеля получается гранулированная форма, которая может рассматриваться как форма для промежуточного хранения радионуклидов. При необходимости радионуклиды могут быть извлечены десорбцией или гранулированный продукт переработан в более устойчивую форму и захоронен. Отметим, что процесс получения формы промежуточного хранения непуниа прошел опытно-промышленную проверку на ПО «Маяк».

Как один из вариантов включения радионуклидов в соответствующую матрицу рассматривается процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-процесс) [130—132]. В последние годы этот процесс исследуется применительно к включению актиноидов в оксидные, титанатные, цирконатные, ниобатные и другие минералы. Суть процесса заключается в том, что при локальном инициировании скомпактированной смеси порошков горючего и окислителя реализуется волновой режим горения, при

котором химические превращения сосредоточиваются в узкой перемещающейся зоне горения.

Данный процесс позволяет получать матрицы минералоподобных систем заданного состава. Управлять процессом можно, используя расчетное соотношение восстановителя и окислителей (к которым относятся и некоторые оксиды, входящие в кальцинат ВАО), варьируя соотношение и состав компонентов шихты, регулируя скорость и температуру процесса путем введения необходимого количества разбавителей.

Основные параметры процесса: продолжительность инициирования 0,05—0,5 с, температура в волне горения, определяемая составом шихты, находится в интервале 1200—2200 °С, скорость горения 0,5—150 мм/с.

В состав СВС-шихты входят энергообразующие компоненты горючего (порошки металлов с большим сродством к кислороду — Al, Ti и др.) и окислителя (Fe₂O₃, MoO₃ и др.), а также добавки, в том числе содержащие радионуклиды. Элементы, входящие в шихту, как правило, участвуют в структурообразовании синтезируемого материала.

К достоинствам СВС-процесса относятся отсутствие внешних источников нагрева, малая энергоемкость, высокая производительность, простота конструкции технологического оборудования, возможность дистанционного управления процессом.

Технологический процесс иммобилизации ВАО в минералоподобные матрицы методом СВС включает в себя следующие основные операции: подготовку исходных компонентов и кальцината ВАО (сушка, измельчение, рассев, дозирование, смешивание), предварительную подпрессовку порции шихты, инициирование СВС-процесса и компактирование синтезируемого образца.

Метод СВС может считаться одним из перспективных методов иммобилизации ВАО и, особенно, фракционированных отходов.

Другой новый способ иммобилизации активных отходов заключается в локализации и концентрации радионуклидов в матрице керамического блока путем многократной пропитки его жидкими отходами. При последующем удалении влаги путем испарения осуществляется концентрирование и отверждение минеральной фазы жидких отходов. Далее блоки подвергаются термической обработке, в ходе которой происходит разложение солей труднорастворимых оксидов и локализация радиоактивных компонентов в матрице. Разрабатываемая технология имеет следующие преимущества:

- операции насыщения и сушки проводятся при комнатной температуре;
- емкость насыщения радионуклидами в 1,5—2 раза выше, чем у силикагеля и пенокорунда;
- для изготовления микросфер, являющихся основой керамического блока, используются зольные отходы энергетических предприятий, работающих на угле.

В заключение подведем итоги относительно состояния работ в области обращения с жидкими высокоактивными отходами. В настоящее время проблема экологически безопасной изоляции жидких ВАО от среды обитания человека и окружающей среды решается путем включения отходов в стойкие матричные композиции с последующим направлением отвержденного продукта на длительное хранение и далее на захоронение в геологических формациях.

В промышленном масштабе реализованы одностадийный процесс остекловывания жидких ВАО в керамическом плавителе с электрическим нагревом (Россия, США) и двухстадийный процесс остекловывания, в котором используется «горячий» металлический индукционный плавитель (Франция, Англия, Япония). Продолжается отработка двухстадийного процесса отверждения жидких ВАО с использованием индукционного плавителя типа «холодный» тигель, в котором можно проводить синтез различных по природе особо стойких матриц при температурах до 1800 °С. «Холодный» тигель имеет небольшие габариты, что позволяет легко осуществлять его демонтаж и дистанционную замену.

Проводятся работы, направленные на совершенствование характеристик стекол — материала матрицы (повышение степени включения ВАО, повышение стойкости стекол к выщелачиванию водой в широком интервале температур, снижение температуры синтеза стеклоподобных матриц). Одновременно разрабатываются альтернативные, более устойчивые матрицы (керамические, минералоподобные, стеклокристаллические и др.).

В стадии лабораторных исследований находятся новые технологические процессы иммобилизации ВАО (с СВЧ-нагревом, СВС-метод, сверхстехиометрическая сорбция и др.).

Завершая статью, отметим, что в области разработки и промышленного использования технологий иммобилизации жидких ВАО России принадлежит весомая, а по ряду направлений ведущая роль в мире.

ЛИТЕРАТУРА

- Отчеты предприятий по форме № 23тп (радиоактивность) Федерального государственного статистического наблюдения. ФГУП ВНИИХТ, 2000 г.
- Состояние природной среды на предприятиях Минатома России в 2001 г., Москва, ФГУП ВНИИХТ, 2002 г.
- Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
- Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В. и др. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997.
- Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999.
- Ewing R.C., Lutze W.Y. Radioactive Waste Forms for the Future. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1988.
- Characteristics of Solidated High-Level Waste Products. IAEA Techn. Rep. Ser. № 187, Vienna, 1979.
- Tempest P.A. Nucl. Techn., 1981, v. 52, 3, p. 415—425.
- Zachariassen W.H. J. Amer. Chem. Soc., 1932, v. 54, № 10, p. 3841—3851.
- Hench L.L., Clarke D.E., Campbell J. Nuclear and Chemical Waste Management, 1984, v. 5, p. 149—173.
- Hench L.L., Clarke D.E., Harker A.B. J. Mater. Sci., 1986, v. 21, p. 1457—1478.
- Chemical Durability and Related Properties of Solidified High-Level Waste Forms. IAEA Techn. Rep. Ser. № 257, Vienna, 1985.
- Lutze W. Silicate glasses. Radioactive Waste Forms for the Future. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1988, p. 1—160.
- Sombret C.G. Athens, Theoph. Publ., 1987, p. 69—160.
- Ewing R.C., Webert W.G., Clinard F.W. Progr. Nucl. Energy, 1995, v. 29, № 2, p. 63—127.
- Балуев А.В., Галкин Р.Я., Митяхина В.С., Исупов В.К. Радиохимия, 2000, т. 42, № 4, с. 295—307.
- Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Медведев Г.М. и др. Атомная энергия, 1997, т. 83, вып. 6, с. 446—452.
- Drozshko E.G., Suslov A.P., Fetisov V.J. e. a. Proc. of 1993 Int. Conf. on Nuclear Waste Management and Environment Remediation. Prague, 1993, p. 17—18.
- Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Дрозшко Е.Г. и др. Вopr. радиационной безопасности, 1996, № 2, с. 3—10.
- Иванов И.П., Котова Н.П. Радиохимия, 1999, т. 41, № 1, с. 90—94.
- Иванов И.П., Котова Н.П. Геол. рудн. месторожд., 1999, т. 41, № 4, с. 356—365.
- Bowan B.W., Brandys M.M. Proc. Nuclear and Hazardous Waste Management Int. Topic Meeting SPECTRUM'94, Atlanta, Georgia, USA, 1994, p. 2240—2243.
- Ericson R.E., Mazurovski B.A., Schepens R., Kinsler J. Proc. WM'99 Conf., February 28—March 4, 1999, CD version, Session 48.
- Marra S.L., O'Driscoll R.J., Fellingner T.L. e. a. Proc. WM'99 Conf., February 28—March 4, 1999, CD version, Session 48.
- Kuhn K.D., De A.K., Wiese H. Proc. of the 1991 Joint Int. Waste Management Conf., Seoul, Korea, 21—23 October 1991, v. 2, 1991, p. 1—6.
- Ewest E., Kutz W., Demonie M. e. a. Proc. of 1993 Int. Conf. on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, Prague, Czech Republic, 5—11 September, 1993. V. 1, p. 397—401.
- Sobolev I.A., Stefanovsky S.V., Omelianenko B.I. e. a. MRS Symp. Proc. «Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX», 1996, v. 465, p. 371—378.
- Петров Ю.Б., Печенков А.В., Любомиров А.М. и др. Изв. СПбЭТУ. Сер. Электротехнология, электротехника и электротехника, 2001, № 1, с. 12—15.
- Sobolev I.A., Lifanov F.A., Dmitriev S.A. e. a. Proc. Nuclear and Hazardous Waste Management Int. Topic Meeting SPECTRUM'94, Atlanta, Georgia, USA, 1994, p. 2250—2255.
- Kushnikov V.V., Matyunin Yu.I., Smelova T.V. Proc. of the Embedded Topical Meeting on DOE Spent Nuclear Fuel and Fissile Material Management, Reno, Nevada, USA, June 16—20, 1996, p. 192—196.
- Sobolev I.A., Dmitriev S.A., Lifanov F.A. e. a. Int. Conf. of Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems. GLOBAL 1995. Versailles, France, 1995, September 11—14, Proc. v. 1, p. 734—740.
- Jouan A., Boen R., Ladirat C. e. a. Int. Conf. of Future Nuclear System. GLOBAL 1997. Yokohama, Japan, 1997, October 5—10, Proc. v. 2, p. 831—835.
- Jouan A., Moncouyoux J.-P., Merlin S., Roux P. Radwaste Magazine, 1996, v. 3, № 2, p. 81.
- Jouan A. Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Disposal of Weapons Plutonium — Approaches and Prospects. St. Petersburg, Russia, May 14—17, 1995. Ed. E.R. Merz, C.E. Walter. Nato ASI Series, Disarmament Technologies, Kluwer Academic Publishers, v. 4, p. 197—207.
- Dzekun E.G., Glagovenko Y.V., Drojko E.G. e. a. Proc. Intern. Top. Meet. on Nucl. and Hazard. Waste Management. Spectrum'96, Seattle. Amer. Nucl. Soc., 1996, p. 2138—2139.
- Галкин Б.Я., Любцев Р.И., Есимантовский В.М. К вопросу о фракционировании высокоактивных отходов. Международный семинар. Селлафилд, Великобритания, сентябрь 1991.
- Римский-Корсаков А.А., Романовский Е.А. и др. Атомная энергия, 2000, т. 89, вып. 4, с. 293—303.
- Guy C., Audvbert F., Lartisrue J.B. e. a. Int. Workshop. «From Nuclear Fuel to Waste: Current Research». Paris, 2000. Phys. Acad. Sci. Paris, 2002, v. 3, p. 827—837.
- Стефановский С.В., Никонов Б.С., Омельяненко Б.И. и др. Физика и химия обработки материалов, 1997, т.6, с. 111—117.
- Matyunin Yu.I., Demin A.V., Smelova T.V., Yudinsev S.V., Lapina M.I. Proc. of Int. Conf. on Future Nuclear System, GLOBAL'97, v. 2, p. 1264—1269.

41. Новиков М.Г. Межд. конф. «Глубинное строение литосферы и нетрадиционное использование недр Земли». Киев, 1996. Тез. докл., с. 227.
42. Смелова Т.В., Крылова Н.В., Юдинцев С.В. и др. Докл. АН, Геохимия, 2000, т. 3, № 2, с. 242–246.
43. Стефановский С.В., Куляко Ю.М., Юдинцев С.В. и др. Вopr. радиационной безопасности, 2002, № 1, с. 15–27.
44. Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В. и др. Геол. рудн. месторожд., 1997, т. 39, № 3, с. 211–228.
45. Kesson S.E., Sinclair W.Y. Nuclear and Chemical Waste Management, 1983, v. 4, p. 259–265.
46. Алой А.С., Трофименко А.В., Исхакова О.А., Кольчева Т.И. Радиохимия, 1997, т. 39, № 6, с. 562–568.
47. Крюкова А.И., Артемьева Г.Ю., Демарин В.Г., Хомякова А.О. Там же, 1992, № 3, с. 194–200.
48. Ewing R. NUCAR 2001: V national symp. on nuclear and radiochemistry. Pune (India) 7–10 Feb. 2001. Proo., Babha Atomic Reseach Centre, 2001, p. 74–86.
49. Волков Ю.Ф. Сб. тр. ГНЦ РФ НИИ атомных реакторов, 2000, вып. 3, с. 3–17.
50. Ewing R.C., Lutze W., Weber W. J. of Mater. Res., 1995, v. 10, № 2, p. 243.
51. Котельников А.Р. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология, 1997, № 6, с. 3–15.
52. Котельников А.Р., Бычков А.М., Зырянов В.Н. и др. Геохимия, 1995, № 10, с. 1527–1532.
53. Патент РФ № 2038637, МПК6-G21F9/16, 1995.
54. Zyryanov Y.N., Vance E.R. Comparison of sodium zirconium phosphate-structured HLW forms and synroc for high-level nuclear waste immobilization. A.N.L. CMT CP 92-198, ANL/SMI/SP-90885.
55. Anthony R.G., Dosch R.G. e. a. Int. Eng. Chem. Res., 1994, v. 33, p. 2702–2705.
56. Su Y., Balmer M.L., Wang L. e. a. Mat. Res. Soc. Conf. Proc., Boston, 1998.
57. Bao Weimin, Xu Shiping, Li Yn e. a. J. Nucl. Mater., 2002, v. 301, p. 237–241.
58. Vance E.R., Gostons A., Day R.A. e. a. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996, v. 412, p. 41–47.
59. Buck E.C., Ebbinghaus B., Bakel A.Y., Bates Y.K. Ibid., 1997, v. 465, p. 1259–1267.
60. Пикаев А.К., Минаев А.А. Ж. неорган. химии, 2002, т. 47, № 4, с. 617–624.
61. Лизин А.А., Лукиных А.Н. Новые технологии для энергетики, промышленности и строительства, 2001, № 4, с. 213–218.
62. Новиков М.Г. Межд. конф. «Глубинное строение литосферы и нетрадиционное использование недр земли». Киев, 1996. Тез. докл., с. 227.
63. Козарь А.А. 7-я Межд. конф. Обнинск, 2001. Тез. докл., Обнинск, изд. ОИАТЭ, с. 61–70.
64. Mimura H., Akiba K. J. Nucl. Sci. and Technol., 1996, v. 53, № 6, p. 511–518.
65. Pokhitonov J.A., Starchenko V.A. e. a. Safe waste 2000. Proc. II Int. Conf., «Nucl. Waste: From Research to Industrial Maturity», Montpellier (France) 2–4 Oct. 2000, Societe Francaise d’Energie Nucleaire, 2000, v. 1, p. 293–300.
66. Burakov B.E., Anderson E.B. NUCEF’98, JAERI-Conf-99004, p. 295–306.
67. Полков Ю.Ф. Сб. тр. Димитровград, ГНЦ РФ НИИАР, 2000, вып. 3, с. 3–13.
68. Лаверов Н.П., Соболев И.А., Стефановский С.В. и др. Докл. АН, 1998, № 6, с. 111–117.
69. Stefanovsky S. V., Yuditsev S.V., Nikonov B.S. e. a. Sci. Basis Waste Manag. XXII. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1999, p. 121–128.
70. Ringwood A.E. Safe Disposal of High-Level Nuclear Reactor Waste: A New Strategy. Canberra: Australian National University Press, 1979.
71. Reeve K.D., Ringwood A.E. Radiactive Waste Management, v. 2, IAEA, Vienna, 1983, p. 307–324.
72. Ringwood A.E. Fortschr. Miner., 1980, Bd. 58, № 2, S. 149–168.
73. Ringwood A.E., Oversby V.M., Kesson S.E. Nucl. Chem. Waste Manag., 1981, v. 2, p. 287.
74. Reeve K.D., Levins D.M., Ramin e. a. Sci. Basis for Nucl. Waste Manag., 1982, v. 6, p. 99–106.
75. Ringwood A.E. Miner. Magaz., 1985, v. 49, pt. 2, № 351, p. 233–334.
76. Vance E.R., Begg B.D., Ball C.J. Mat. Res. Soc., Symp. Proc., 1995, v. 353, p. 767–774.
77. Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Курьянова О.И. и др. Атомная энергия, 2001, т. 90, вып. 6, с. 467–474.
78. Hart K.P., Zang Y., Begg B.D. Proc. Int. Symp. NUCEF 2001 «Scientific bases for criticality safety, separation process and waste disposal», 2002, p. 394–354.
79. Орлова А.И., Зырянов В.Н. и др. Радиохимия, 1996, т. 38, вып. 1, с. 22–25.
80. Zyryanov Y.N., Vance E.R. A.N.L. CMT CP 92-198, ANL/SMI/SP-90885.
81. Орлова А.И., Артемьева Г.Ю., Волков Ю.Ф. и др. Обнинский симп. 15-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 1993. Реф. докл., Обнинск, 1993, с. 91.
82. Орлова А.И. Обнинский симп. 15-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 1993. Реф. докл., Обнинск, 1993, с. 9–10.
83. IAEA-Tecdoc-680 «Quality assurance requiments and methods for high-level waste package acceptability», IAEA, 1992.
84. Maillet I., Sombret C. IAEA. Int. Conf. on Nuclear Power Performance and Safety Report «Vitrification of High-Level Wastes, French Experience», 1987.
85. Hoorebeve B.M., Potier I.M. Proc. of Second Annual Int. Conf., Las Vegas, Nevada, USA, 1991, p. 334.
86. Lutze W., Ewest E., Aerfs J. Acceptance requipment for Qualification of High level Waste. Forms and Packages. Vienna, 1991. (Докл. технич. комитет МАГАТЭ)
87. Lutze W., Ewing R.C. Radioactive Waste forms for the Future, 1988, North Holland. Amsteram, Oxford, New-York, Tokyo.
88. Larkin M.J. Nucl. Energy, 1986, v. 25, № 6, p. 343.
89. Beveridge G.D. Proc. Int. Conf., Las Vegas, Nevada, 1991, v. 1, ANS, p. 420.
90. United States Department of Energy «Waste Acceptance Preliminary Specifications for the West Valley Demonstration Project High Level Waste Form (Revision 1)» DOE/RW-0260, July 1989, Washington, 1989.
91. United States Department of Energy «Waste Acceptance Preliminary Specifications for the Defence Waste Processing Facility High Level Waste Form. Revisions 1», DOE/RW-0260, July 1989, Washington, 1989.
92. Verine B.B., Kenwes F. Acceptance Requirements for Qualificftion of High-Level Waste Forms and Packages, 1991, Vienna. (Докл. техн. комитет МАГАТЭ)
93. Мамаев Л.М., Кушиков В.В., Масанов О.Л. и др. Сб. реф. докл. XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Обнинский симпозиум, 1993, т. 2, с. 82–84.
94. Strachan D.M. Sci. Basis Nucl. Waste Management V, 1982, p. 181–191.
95. Adiga R., Barkatt Aa., Clark D.E. Nucl. Waste Manag., 1986, v. 20, p. 487–494.
96. Lemmens K., Van Iseghem P. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1992, v. 287, p. 49–56.
97. Grambow B. Sci. Basis Nucl. Waste Manag. V, 1982, p. 93.

98. Clark D.E., Schulz R.L., Wicks G.G., Lodding A.L. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1994, v. 333, p. 107–122.
99. Moncouyoux G.P. CEA/Valrho summer session proc. «Glass scientific research for performance containment», 1997, France, p. 40–44.
100. Puyon, Jacquet-Francillon N., Moncouyoux J. e. a. Proc. Int. Conf. Tech. Exhibition. «Global'93», Siattle, Washington, v. 2, p. 965–968.
101. Design and Operation of High Level Waste Vitrification and Storage Facility. IAEA Technical Reports Series, № 339, Vienna, 1992.
102. Fillet C., Dussosoy J.L., Advocat T. e. a. Int. Conf. on Future Nuclear Systems, Proc., 1997, v. 2, p. 840–844.
103. Moncouyoux J.P., Boen R., Poyon M., Jounan A. RECORD'91: 3-rd Int. Conf. Nucl., Fuel Reprocess and Waste Manag., Sendai, 1991, v. 1, p. 307.
104. Knyasev O.A., Nikonov B.S., Omelianenko B.I. e. a. Proc. Int. Top. Meet. on Nucl. and Hazard. Waste Manag., Spectrum'96, Seattle, Amer. Nucl. Soc., 1996, p. 2138–2139.
105. Sobolev I.A., Lifanov F.A., Dmitriyev S.A. e. a. Proceedings Nuclear and Hazardous Waste Management, International Topic Meeting SPECTRUM'94, Atlanta, Georgia, USA, 1994, p.2250-2255]
106. Petrov Yu.B., Lopukh D.B., Pechenkov A.Yu. Proc. XV Int. Congr. on Glass, 1989, Nauka, 3a, c. 72.
107. Vlasov V.I., Kedrovsky O.L., Nikiforov A.S. e. a. Back End of the Nuclear Fuel Cycle, IAEA, Vienna, 1987, p. 109.
108. Lifanov F.A., Stefanovsky S.V., Kobelev A.P. Glass and Ceramics (Russ.), 1991, т. 7, с. 10.
109. Lifanov F.A., Kobelev A.P., Dmitriev S.A. e. a. Proc. Int. Conf. on Nucler Waste Management and Environmental Remediation, September 5–11, 1993. Am. Soc. of Mechanical Engineers, New York, 1993, v. 3, p. 241.
110. Поляков А.С., Борисов Г.Б., Моисеенко Н.И. и др. Атомная энергия, 1994, т. 76, вып. 3, с. 183–188.
111. Рот Г. Атомная техника за рубежом, 1995, № 10.
112. Grunewald W., Roth G., Tobie W. Int. Conf. on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, 1993, Prague. Proc., v. 1, p. 113–118.
113. Дзекун Е.Г., Корченкин К.К., Машкин А.Н. и др. Тез. докл. 3-й Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2000». 2000, С-Петербург, с. 103.
114. Дзекун Е.Г., Медведев Г.М., Ремизов М.Б. и др. Там же, с. 124–125.
115. Ремезов М.Б., Дубков С.А., Гилев А.Г. и др. Тез. докл. 4-й Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2003», 2003, Озерск, с. 196.
116. Матюнин Ю.И., Самсонов В.Е., Александров В.В. и др. Тез. докл. 4-й Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2003», 2003, Озерск, с. 195.
117. Васильев А.В., Кудинов К.Г., Бычков С.И. и др. Вопросы радиационной безопасности, 2002, № 2(26), с. 29–35.
118. Куркумели А.А., Молохов М.Н., Борисов Г.Б. Атомная энергия, 1993, т. 83, вып. 3, с. 233–241.
119. Борисов Г.Б., Васильев А.В., Кудинов К.Г. и др. См. ссылку 113, с. 127.
120. Kudinov K.G., Tretyakov A.A., Sorokin Y.P. Proc. of the Meeting for Coordination and Review of Work Held in St. Petersburg, Russia, November 13–16, 2000, p. 33–38.
121. Kudinov K.G., Tretyakov A.A., Sorokin Y.P. Ibid., p. 39–44.
122. Molokhov M.N., Sorokin A.A. Ibid., p. 55–56.
123. Borisov G.B., Balashov A.V., Mansourov O.A. e. a. Proc. of the Meeting for Coordination and Review of Work Held in St. Petersburg, Russia, November 13–16, 2000, p. 57–60.
124. Borisov G.B., Balashov A.V., Mansourov O.A. e. a. Ibid., p. 61–63.
125. Aloy A.S., Burkhanov P.E., Gofman F.H. e. a. Ibid., p. 65–74.
126. Кудинов К.Г., Третьяков А.А., Сорокин Ю.П. и др. «Обзор договоров с ЛНЛЛ по обращению с избыточным оружейным плутонием в России», 14–18 января 2002 г. Санкт-Петербург, Россия. Тр. 3-ей ежегодной встречи по координации и обзору российских работ в рамках договоров с ЛНЛЛ, 2002, с. 50–53.
127. Алой А.С., Иванов Е.Ю., Кузнецов Б.С., Трофименко А.В. Там же, с. 69–72.
128. Ringwood A.E., Kesson S.E., Reeve K.D., e. a. «Radioactive Waste Forms for the Future». W. Lutze and R.C. Ewing. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V, 1988.
129. Коновалова Э.Е., Старков О.В., Мышковский М.П. и др. Тез. докл. 3-й Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2000», 2000, С-Петербург, с. 103.
130. Корченкин К.К., Машкин А.Н., Дзекун Е.Г. и др. Там же, с. 125.
131. Глазовский Э.М., Коновалов Э.Е., Куприн А.В. и др. Вопросы радиационной безопасности, 1998, № 4, с. 35–41.
132. Глазовский Э.М., Куприн А.В., Пелевин Л.П. и др. Тез. докл. 4-й Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2003», 2003, Озерск, с. 194.
133. Винокуров С.Е., Перевалов С.А., Куляко Ю.М. и др. Там же, с. 194.