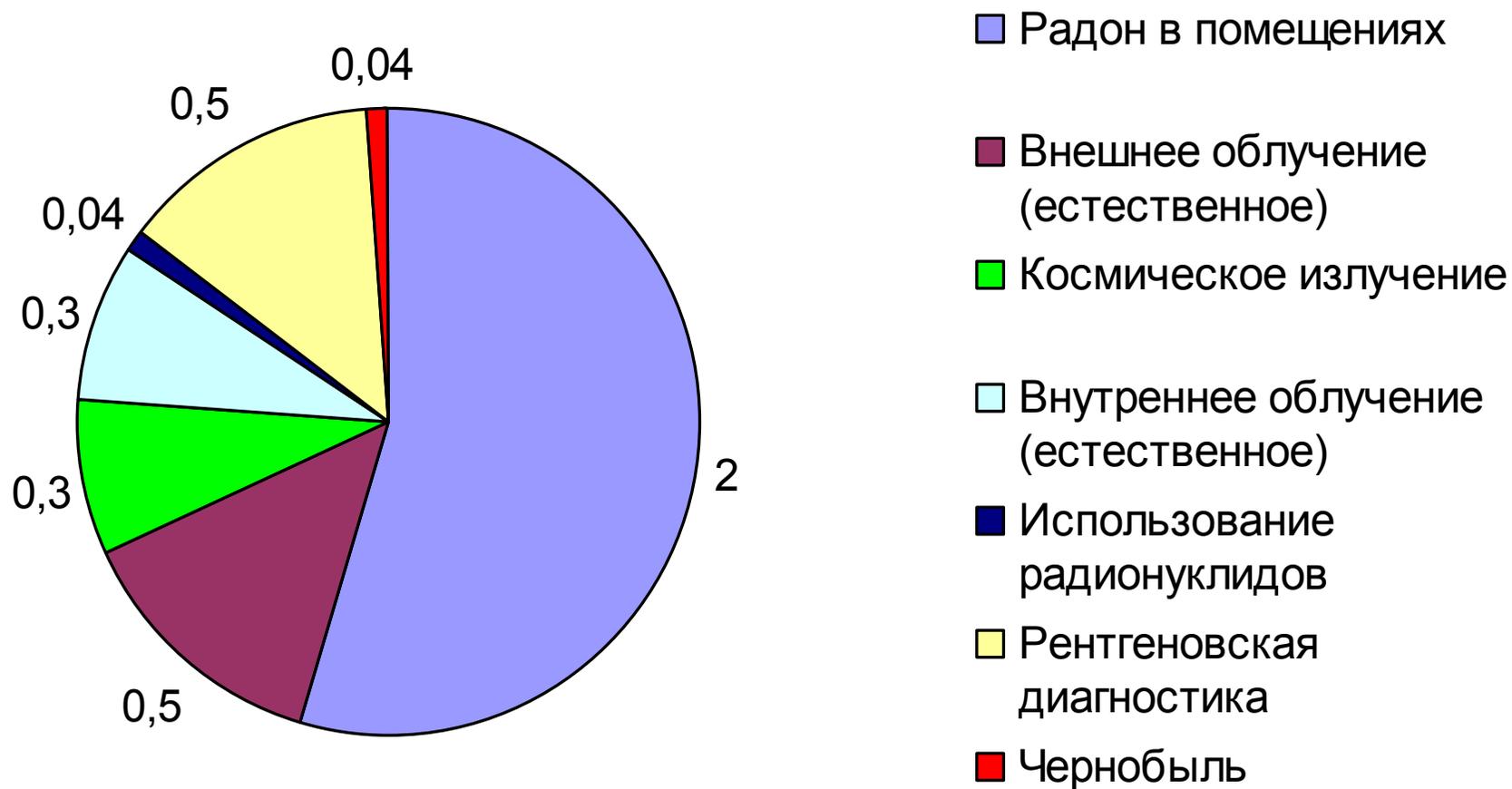


# Развитие ядерной энергетики и проблема радиоактивных отходов

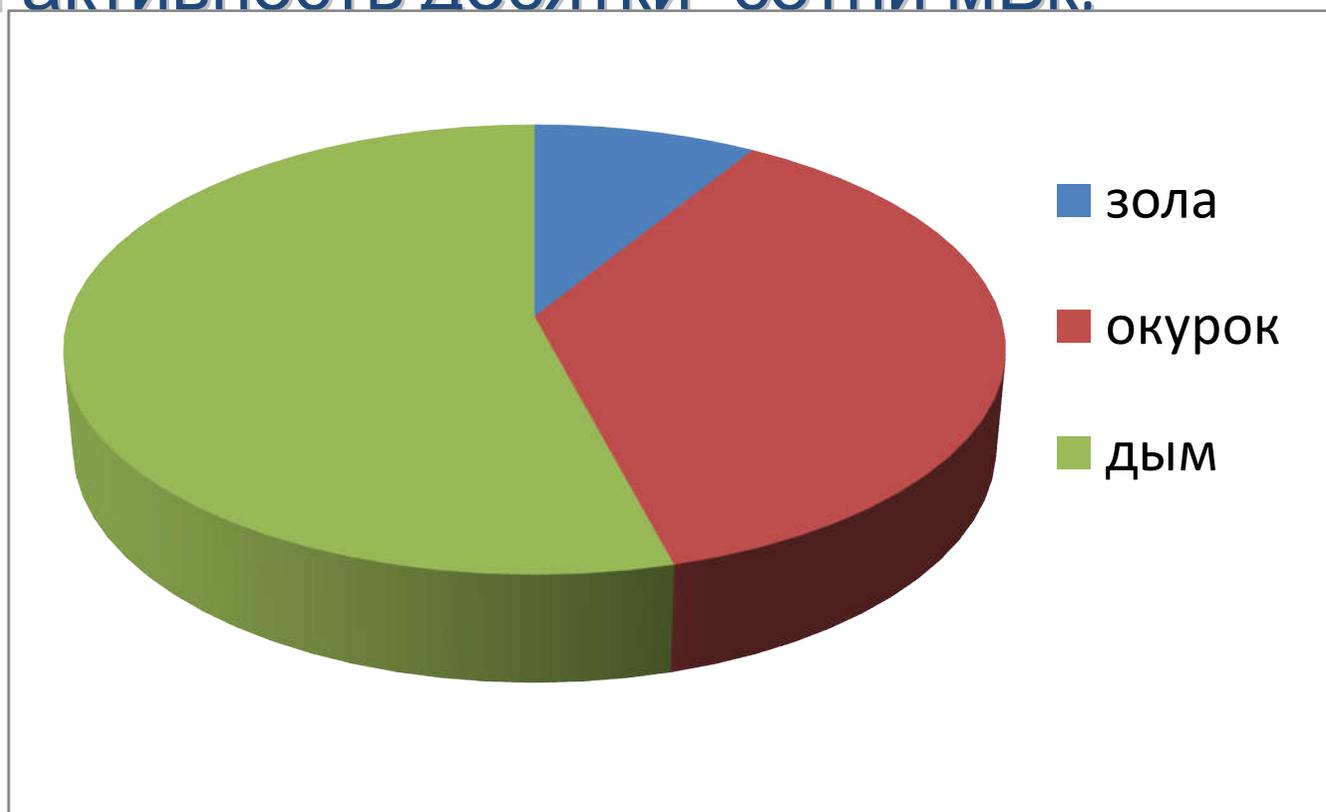
С.Н. Калмыков

## Составляющие индивидуальной дозы (мЗв), полученной среднестатистическим жителем Финляндии в 2000 г.



Доза, получаемая при курении 2 пачек сигарет в день превосходит в 7 раз дозу от естественных источников,

Общая активность десятки- сотни мБк.

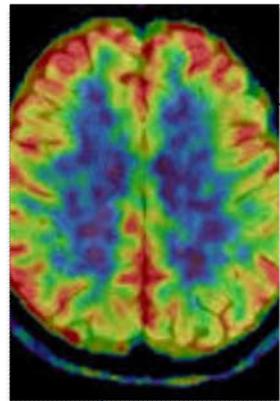




Радиохимическая  
технология



Окружающая  
среда



Ядерная  
медицина

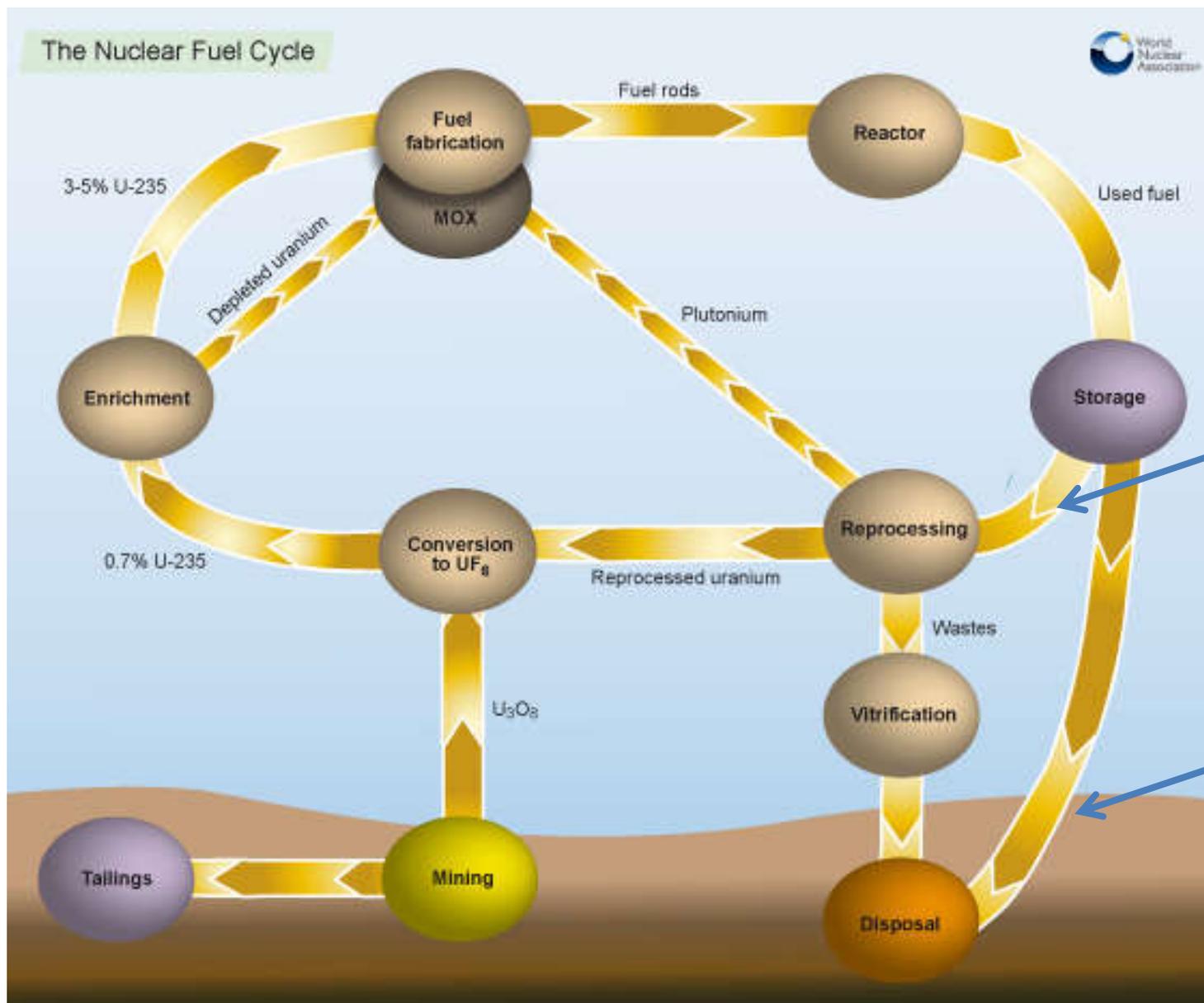
Ядерный топливный цикл включает все операции от добычи урановых руд и их переработки до захоронения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) или радиоактивных отходов (РАО), образовавшихся в результате переработки ОЯТ.

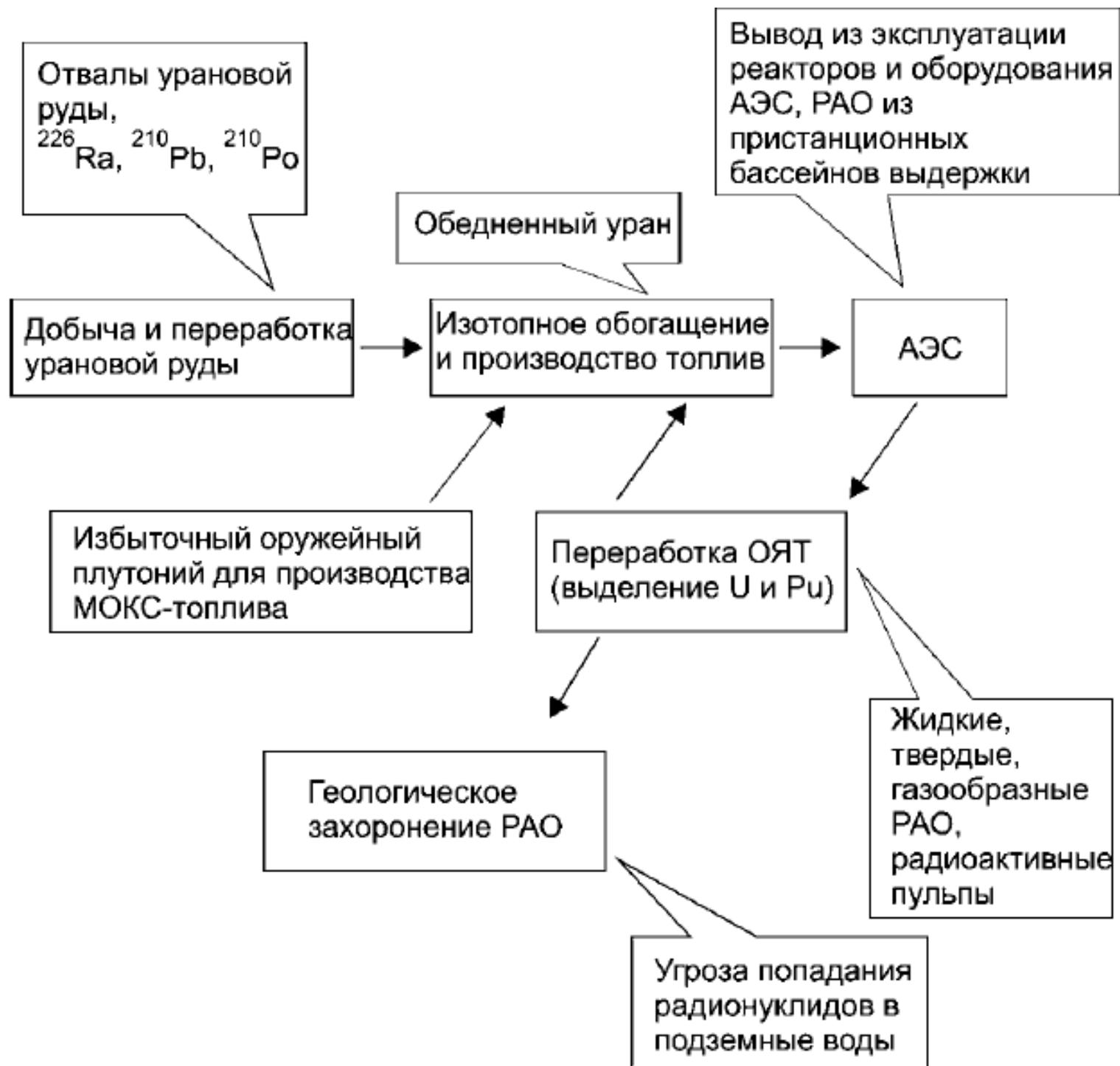
Способ обращения с отработавшим ядерным топливом:

Открытый ЯТЦ – Германия, Швеция, Швейцария, США, ...

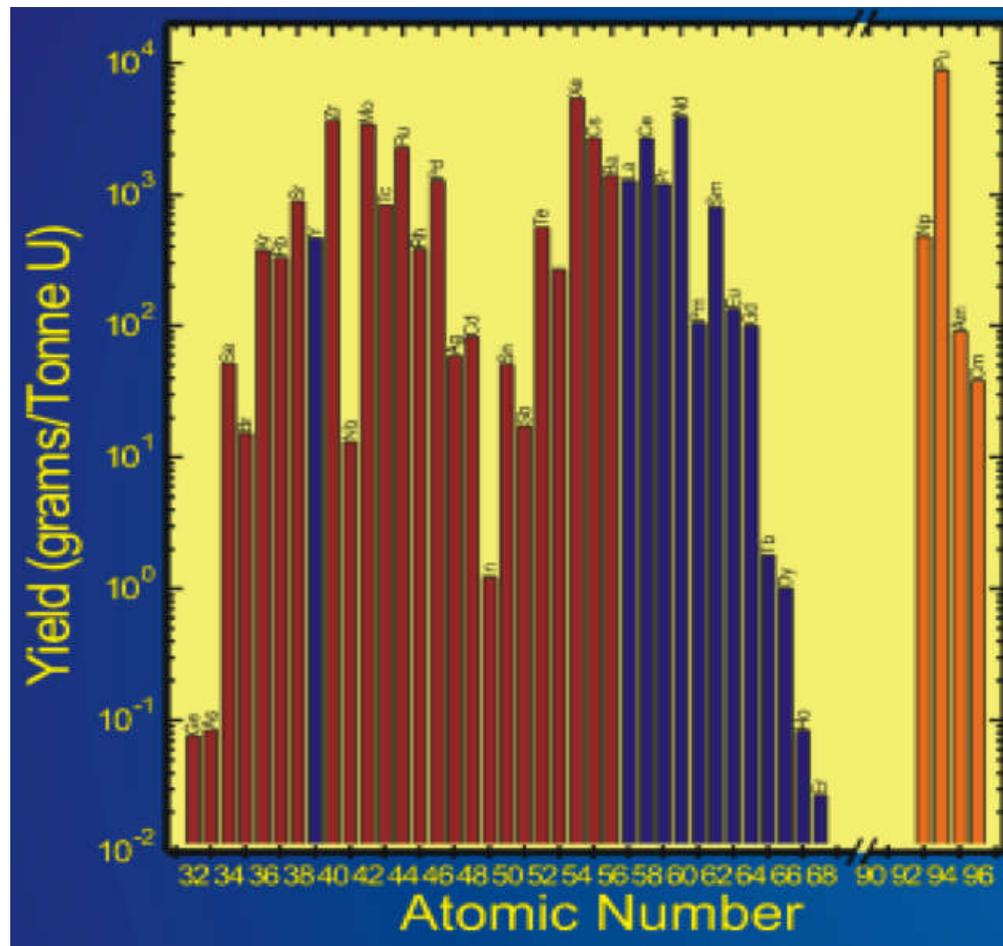
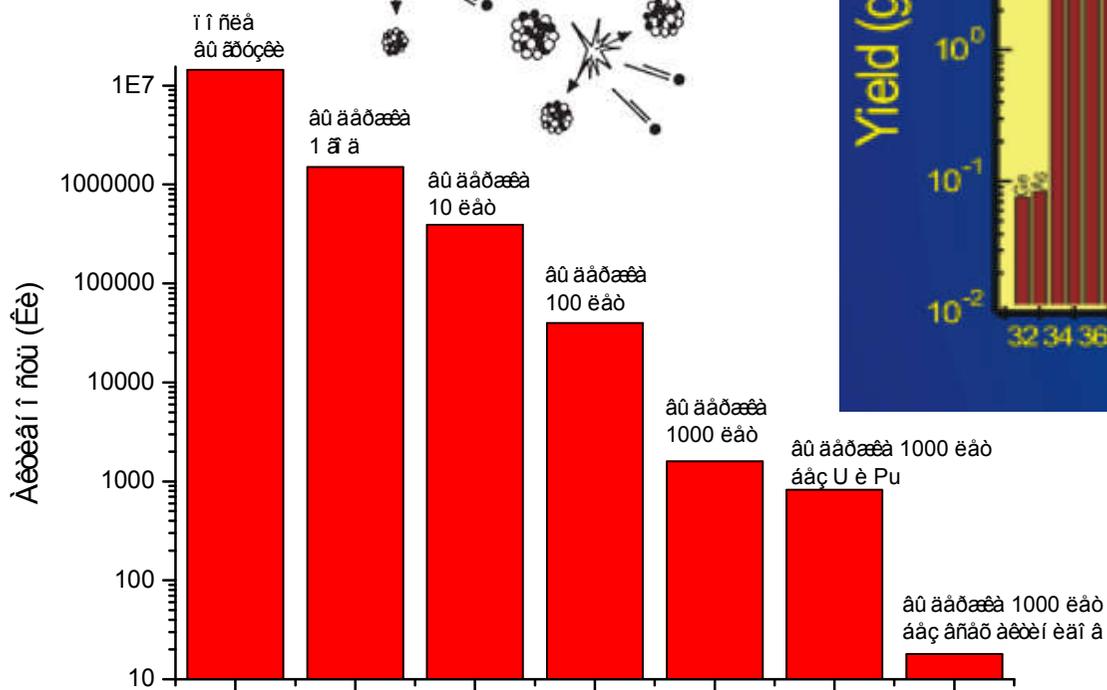
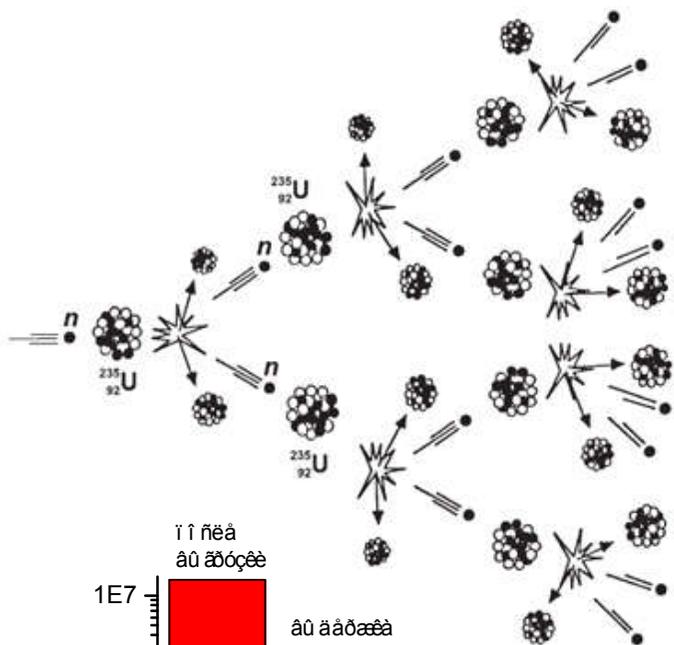
Замкнутый ЯТЦ – Великобритания, Франция, Россия, ...

# ядерный топливный цикл

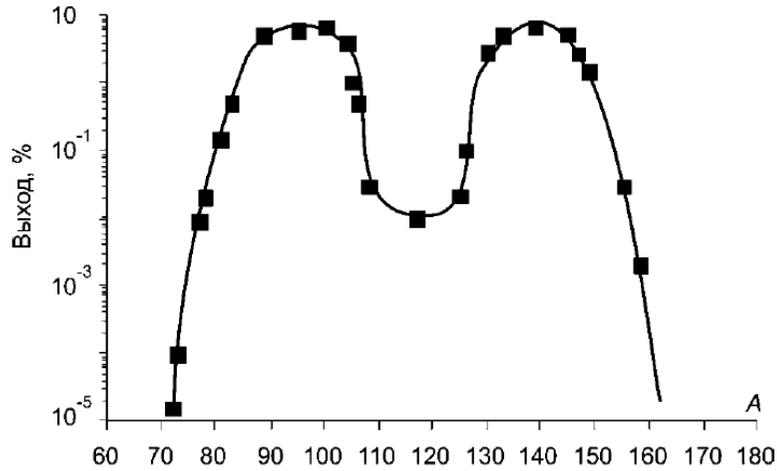




# Методы разделения в радиохимической технологии

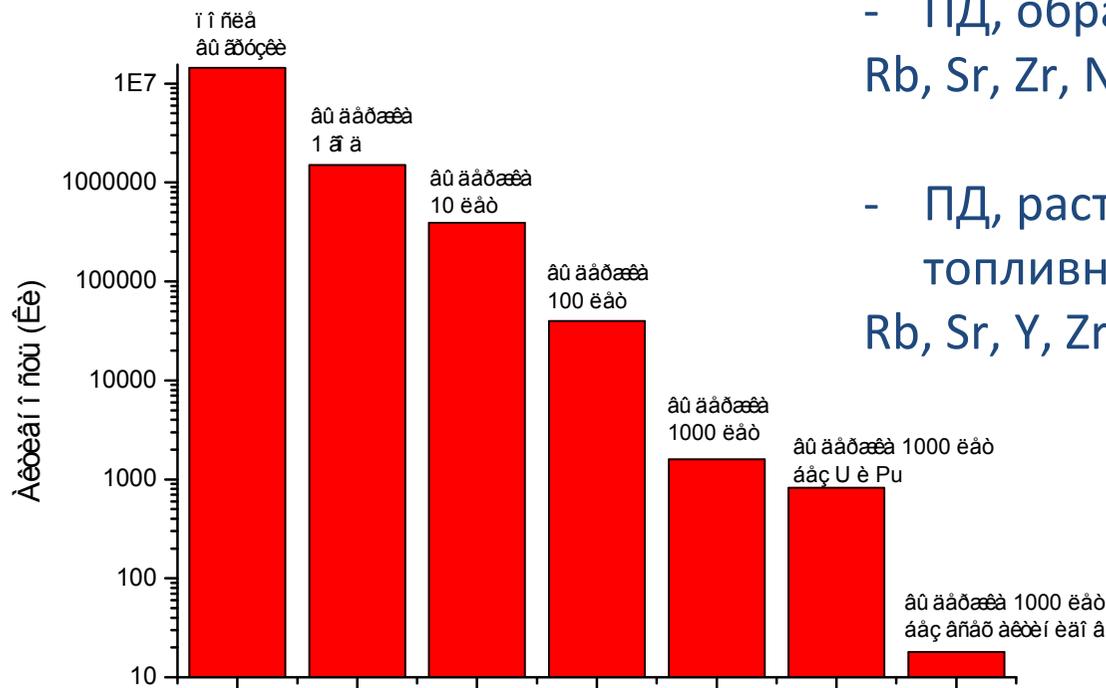


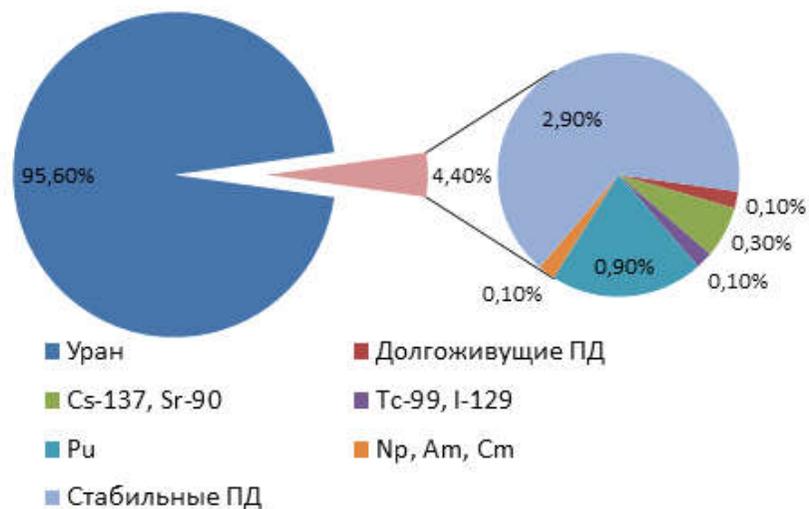
# Отработавшее ядерное топливо



## Продукты деления:

- Газы и легколетучие элементы:  
Br, Kr, Rb, I, Xe, Cs, Te;
- ПД, образующие металлические частицы:  
Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Se, Te
- ПД, образующие оксиды:  
Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Se, Te, Cs, Ba
- ПД, растворенные в форме оксидов в топливной матрице:  
Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu.



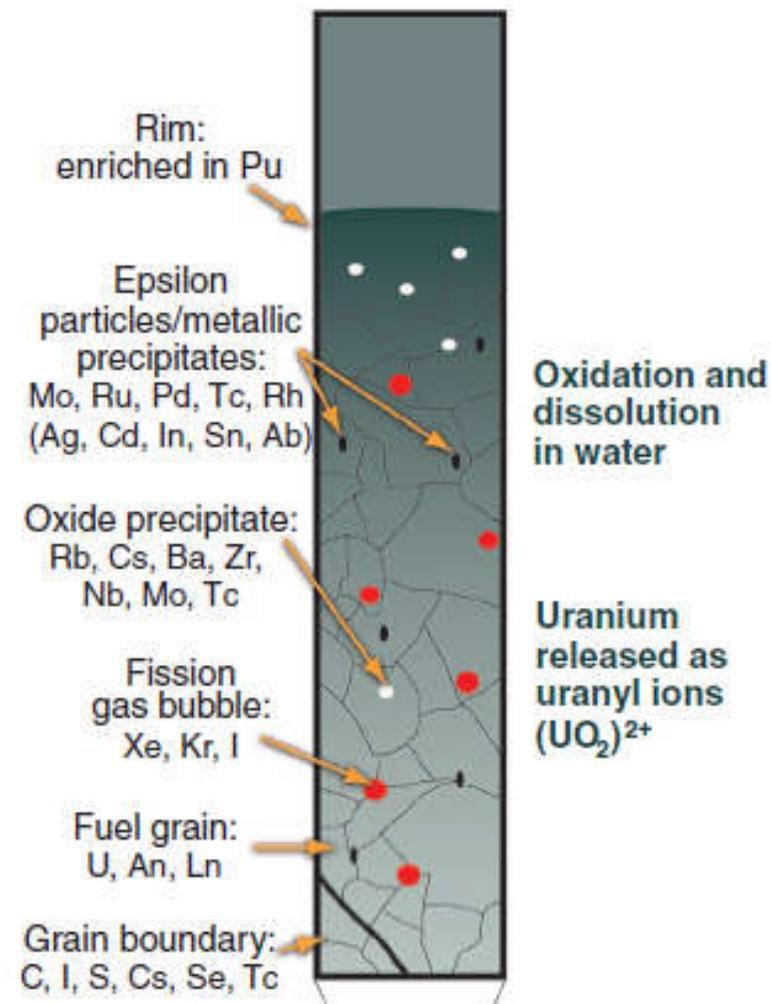


- Газы и легколетучие элементы:  
Br, Kr, Rb, I, Xe, Cs, Te;

- ПД, образующие металлические частицы:  
Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Se, Te

- ПД, образующие оксиды:  
Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Se, Te, Cs, Ba

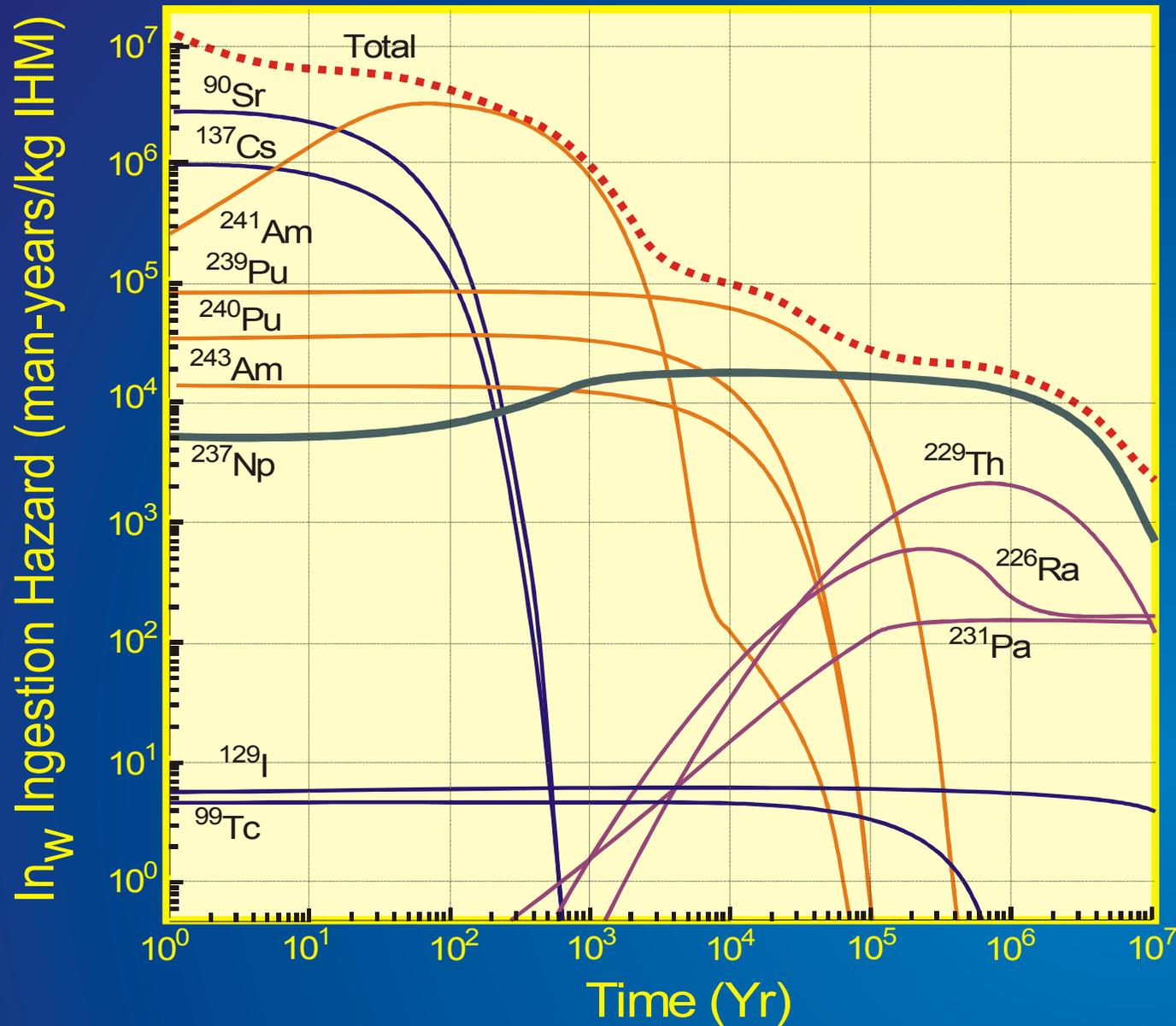
- ПД, растворенные в форме оксидов в топливной матрице:  
Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu.





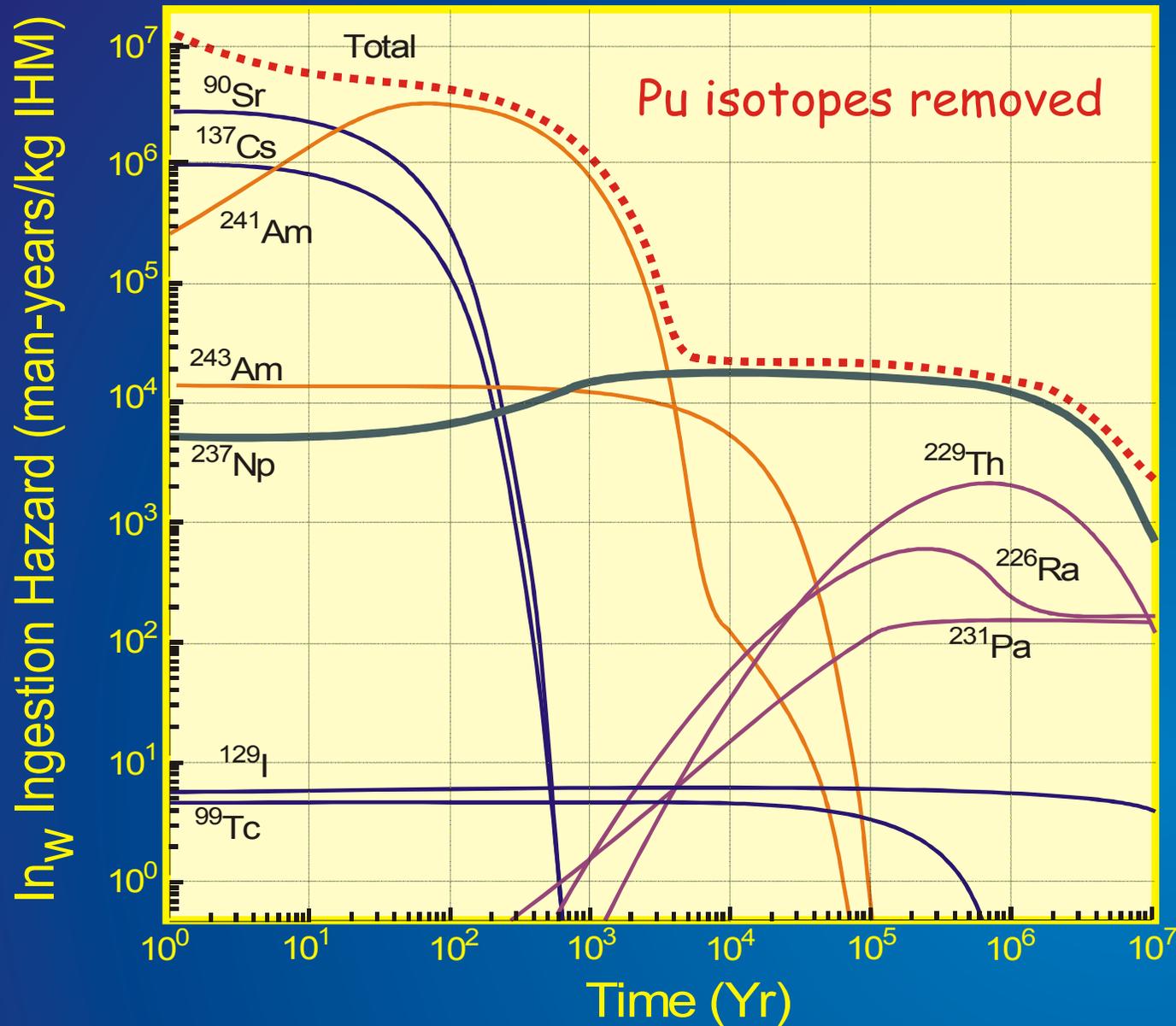
- ✓ На сегодня в мире наработано **290 тысяч тонн** ОЯТ, переработано **90 тысяч тонн**, и ежегодно из реакторов выгружается около **10 тысяч тонн** ОЯТ
- ✓ В России сегодня накоплено более **24 тысячи тонн** ОЯТ и каждый год добавляет к этой цифре ещё **650 тонн**

# Radiotoxicity as Ingestion Hazard



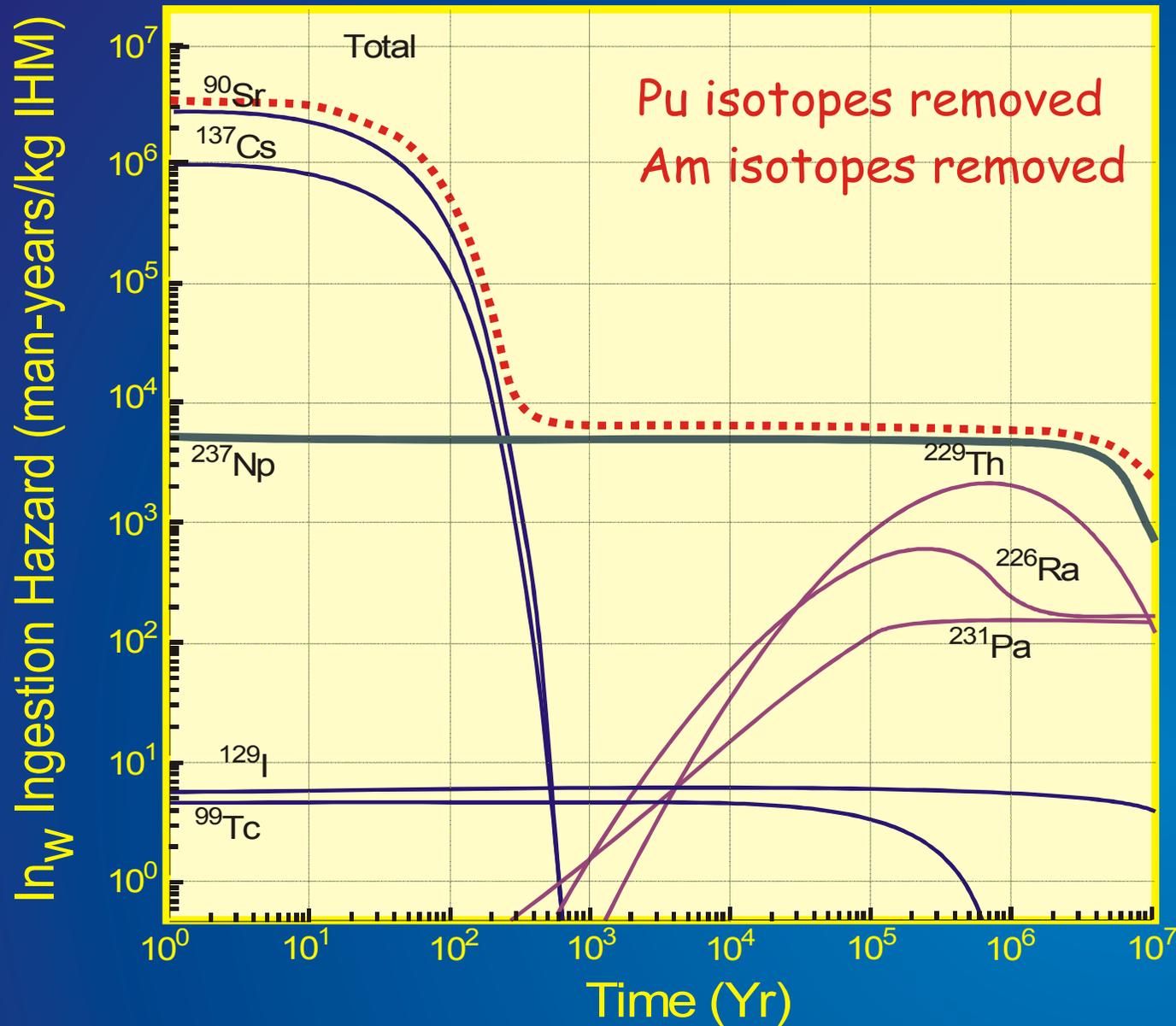
$In_w = A/ALI$  (man-years/kg spent fuel)  
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

# Radiotoxicity as Ingestion Hazard



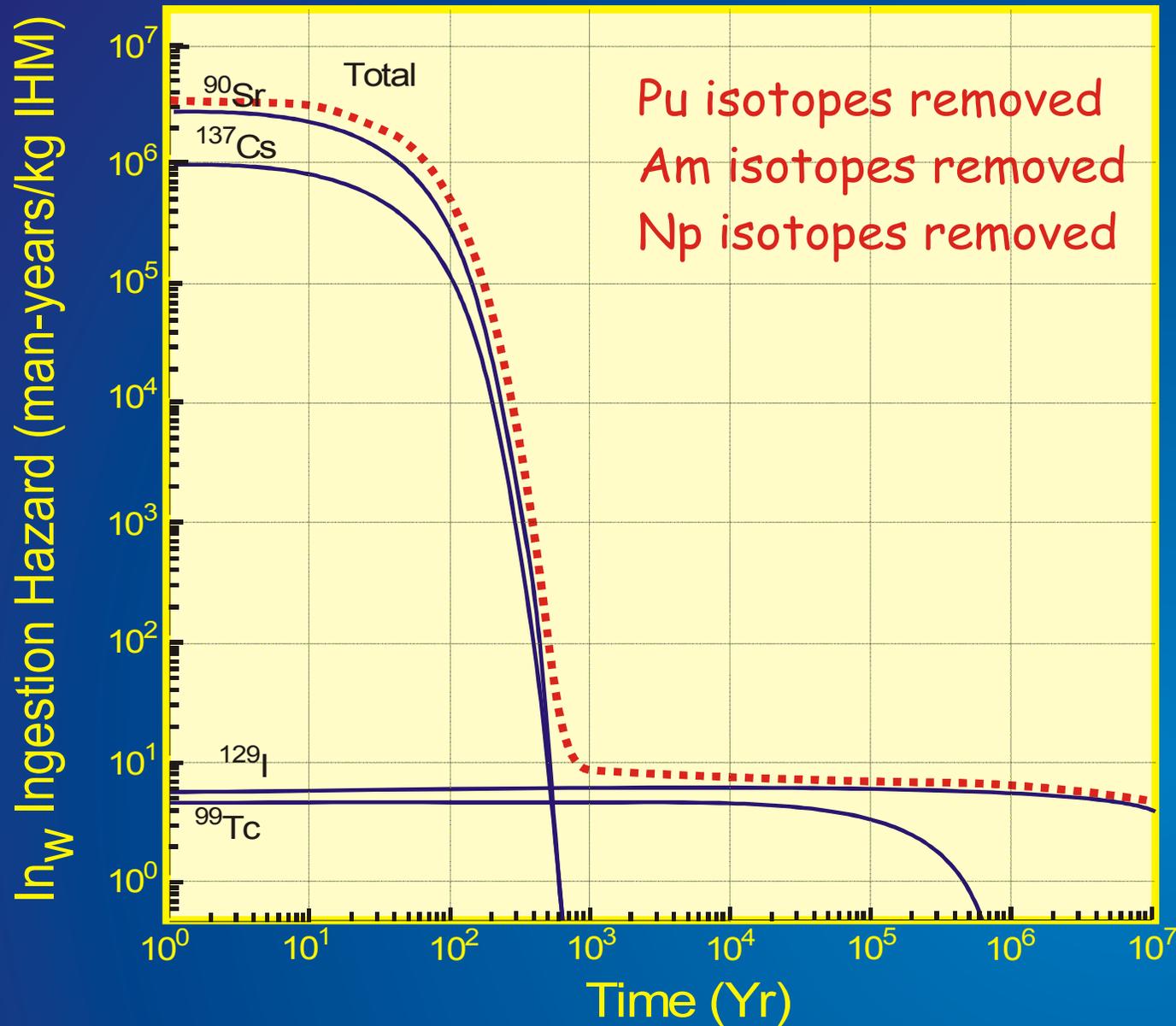
$In_w = A/ALI$  (man-years/kg spent fuel)  
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

# Radiotoxicity as Ingestion Hazard



$In_w = A/ALI$  (man-years/kg spent fuel)  
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

# Radiotoxicity as Ingestion Hazard



$In_w = A/ALI$  (man-years/kg spent fuel)  
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

# Разделение близких по химическим свойствам элементов

$^{152}\text{Eu}$  – 13.5 года

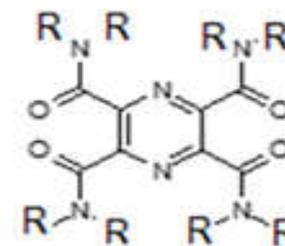
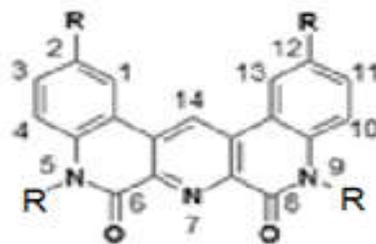
$^{154}\text{Eu}$  – 8.6 года

$^{241}\text{Am}$  – 432 года

$^{243}\text{Am}$  – 7370 года

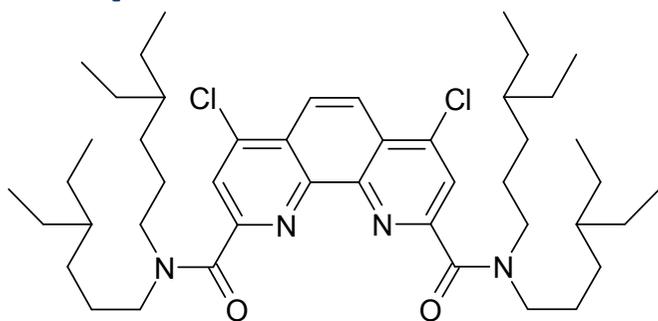
$^{244}\text{Cm}$  – 18.1 лет

По результатам суперкомпьютерного моделирования (методы квантовой химии высокого уровня) более 200 структур лигандов и их комплексов с актинидами и лантанидами выбраны три типа новых структур, обладающих наилучшими экстракционными свойствами.

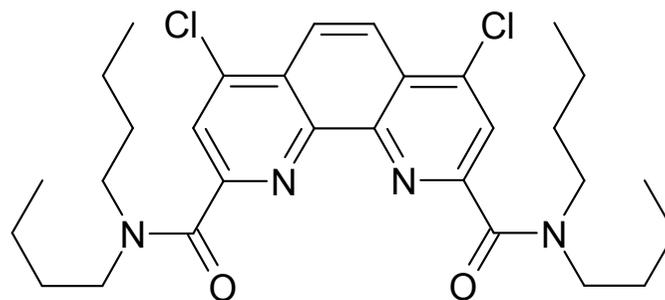


- Высокие коэффициенты селективности Am/Eu, Cm
- Высокая радиационная стойкость
- Высокая гидролитическая стойкость
- Высокая растворимость в разбавителях, используемых в

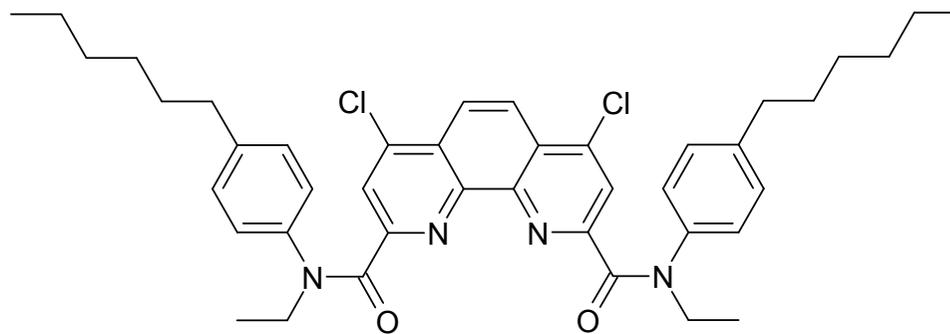
промышленности



**tEthHexClPhen**

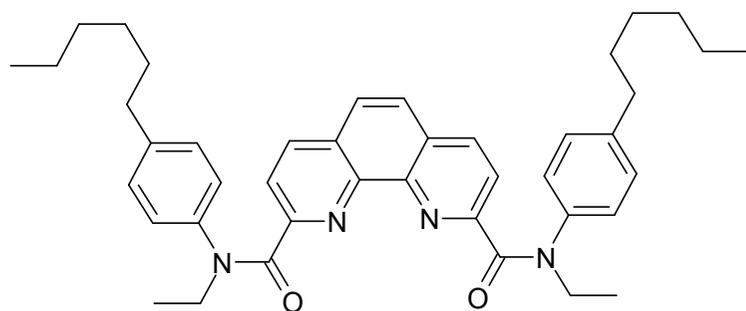


**tBuClPhen**



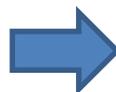
**Et(pHexPh)ClPhen**

## Диамиды фенантралиндикарбновой кислоты: направленная модификация лигандов

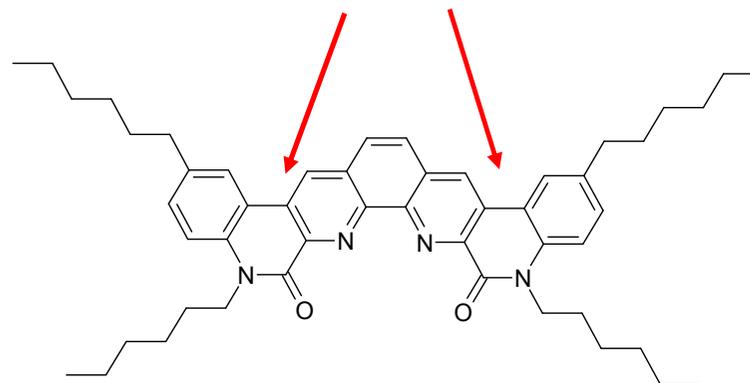


$$D(\text{Am}) = 100$$

$$C(\text{лиганда}) = 0,05$$



Замыкание циклов



$$D(\text{Am}) = 6500$$

$$C(\text{лиганда}) = 0,001$$

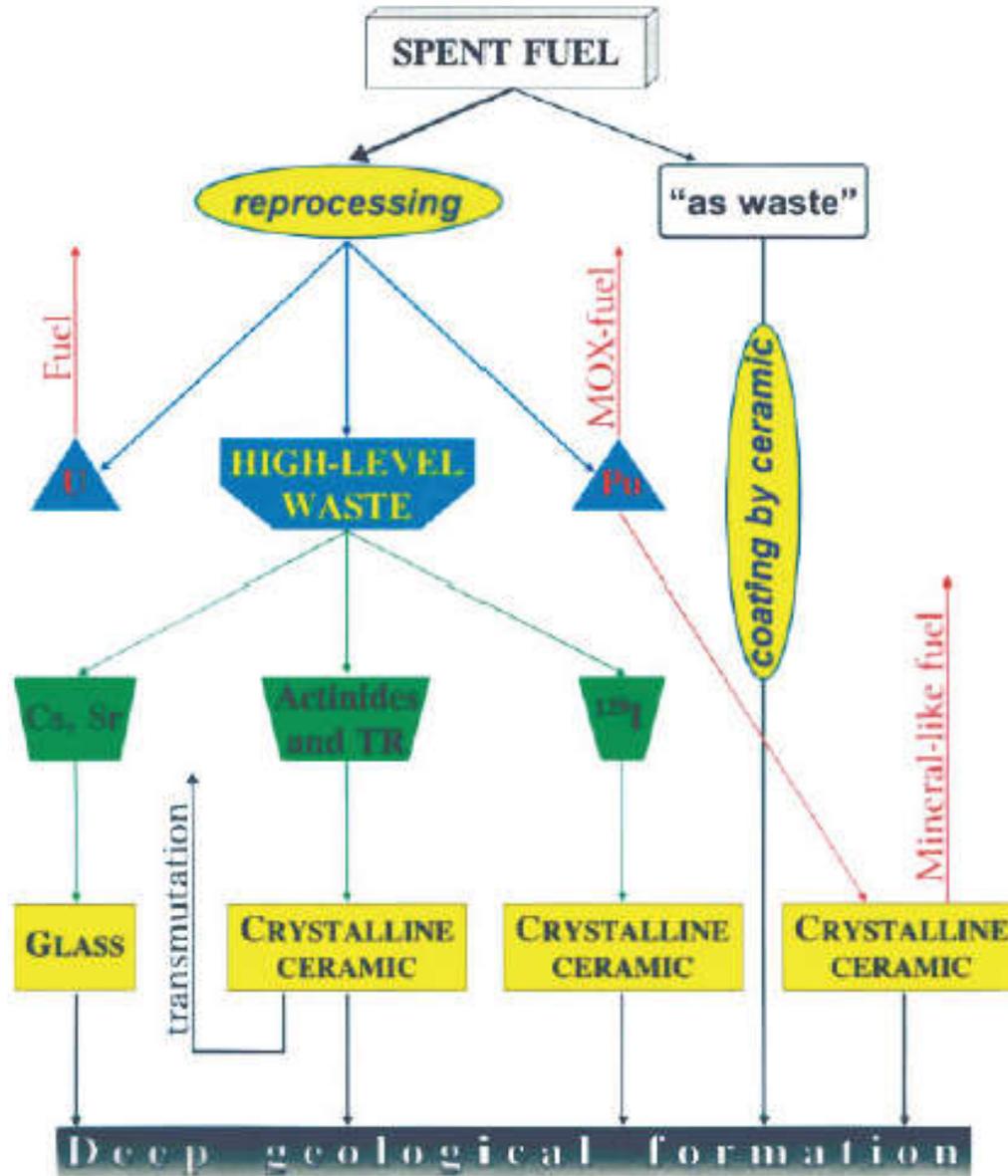
## Радиоактивные отходы (РАО)

ИСТОЧНИК	ОБЪЕМ (м <sup>3</sup> )	АКТИВНОСТЬ (Ки)
Добыча и переработка руд	10 <sup>8</sup>	1,8×10 <sup>5</sup>
Обогащение урана, производство ТВЭЛов	1,6 × 10 <sup>6</sup>	4 × 10 <sup>4</sup>
Атомные электростанции	3 × 10 <sup>5</sup>	2,5 × 10 <sup>3</sup>
Радиохимические предприятия	5 × 10 <sup>8</sup>	9 × 10 <sup>8</sup>
Эксплуатация атомных Подлодок, ледоколов	2,9 × 10 <sup>4</sup>	2,1 × 10 <sup>4</sup>
Строительство и утилизация подлодок	4 × 10 <sup>3</sup>	2 × 10 <sup>2</sup>
Изотопные источники	2,0 × 10 <sup>5</sup>	6,0 × 10 <sup>2</sup>

**В результате в России накоплено более  
600 миллионов м<sup>3</sup> радиоактивных отходов  
активностью 2,5 миллиарда Ки**

# Захоронение радиоактивных отходов

## Матрицы



## Стекла для иммобилизации РАО

Стекло, Страна.	<u>SiO<sub>2</sub></u>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>CaO</u>	<u>MgO</u>	Na <sub>2</sub> O	Другие, включая продукты деления и актиниды
R7/T7, Франция	47.2	-	14.9	4.4	4.1	-	10.6	18.8
DWPF, США	49.8	-	8.0	4.0	1.0	1.4	8.7	27.1
Отходы Magnox, Великобритания	47.2	-	16.9	4.8	-	5.3	8.4	17.4
PAMELA, Германия-Бельгия	52.7	-	13.2	2.7	4.6	2.2	5.9	18.7
Высокоактивные отходы, Россия	-	52.0	-	19.0	-	-	21.2	7.8
К-26, Отходы АЭС, Россия	48.2	-	7.5	2.5	15.5	-	16.1	10.2

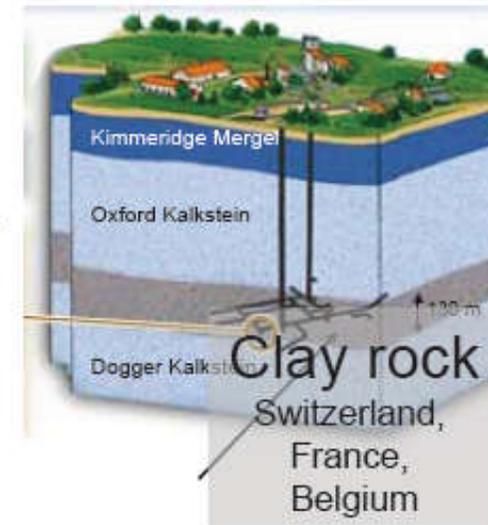
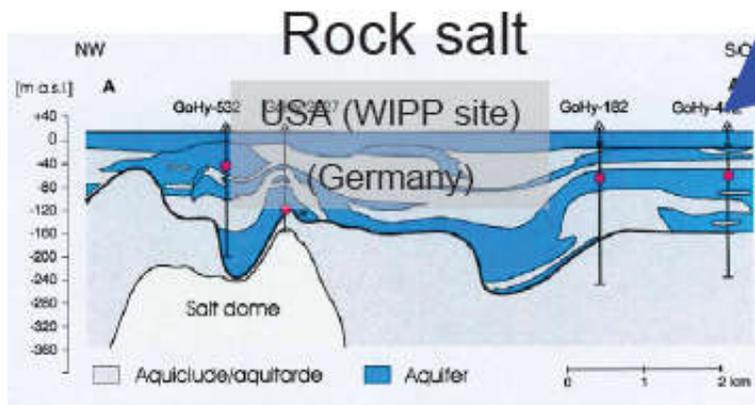
## Матрицы для захоронения РАО

<b>Простые оксиды</b>	
Диоксид циркония	$ZrO_2$
<b>Сложные оксиды</b>	
Пирохлор	$(Na, Ca, U)_2(Nb, Ti, Ta)_2O_6$
Муратаит	$(Na, Y)_4(Zn, Fe)_3(Ti, Nb)_6O_{18}(F, OH)_4$
Цирконолит	$CaZrTi_2O_7$
<b>Силикаты</b>	
Циркон	$ZrSiO_4$
Торит	$ThSiO_4$
Гранат	$(Ca, Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+}, Cr^{3+})_2(SiO_4)$
Бритолизит	$(Ca, Ce)_5(SiO_4)_3(OH, F)$
<b>Фосфаты</b>	
Монацит	$LnPO_4$
Апатит	$Ca_{4-x}Ln_{6+x}(PO_4)_y(O, F)_2$
Ксеноцитим	$VO_2$

# Захоронение РАО и/или ОЯТ



Disposal concepts



## Геологическое захоронение РАО и/или ОЯТ

Различные геологические / геохимические условия

Граниты

Туфы

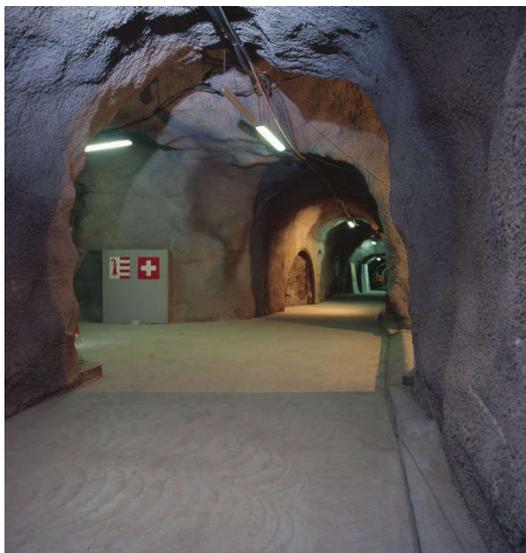
Глины

Солевые формации

окислительные условия

восстановительные условия

Глины



Switzerland,  
Mont Terri (Opalinus Clays)

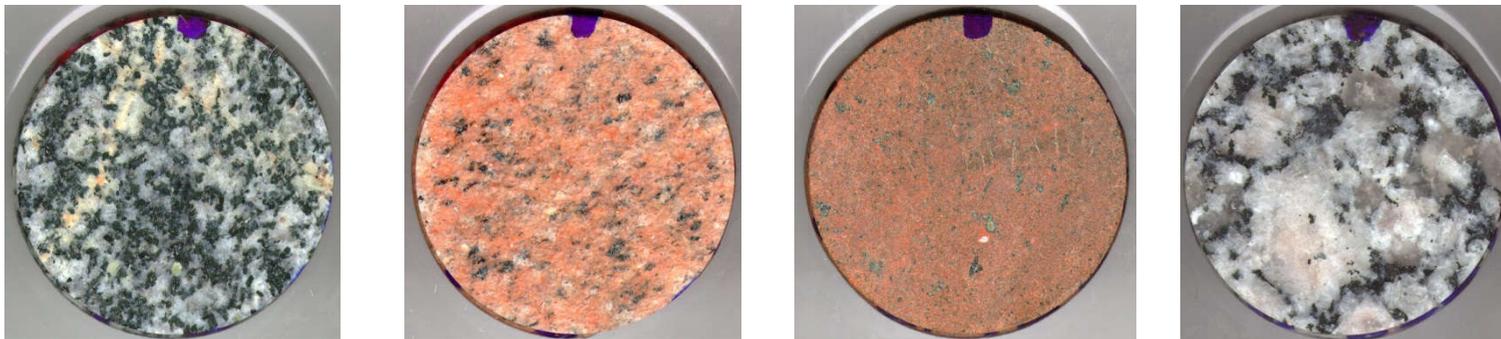


France,  
Bure, Mudstone

## Граниты



Switzerland,  
Grimsel Test Site



Россия,  
Granite samples from Niznekansk Rock Massif near Karasnoyarsk

## Вулканические туфы



Yucca Mountain, USA,  
project stopped in 2010

## Солевые формации



Germany,  
Gorleben, (moratorium)

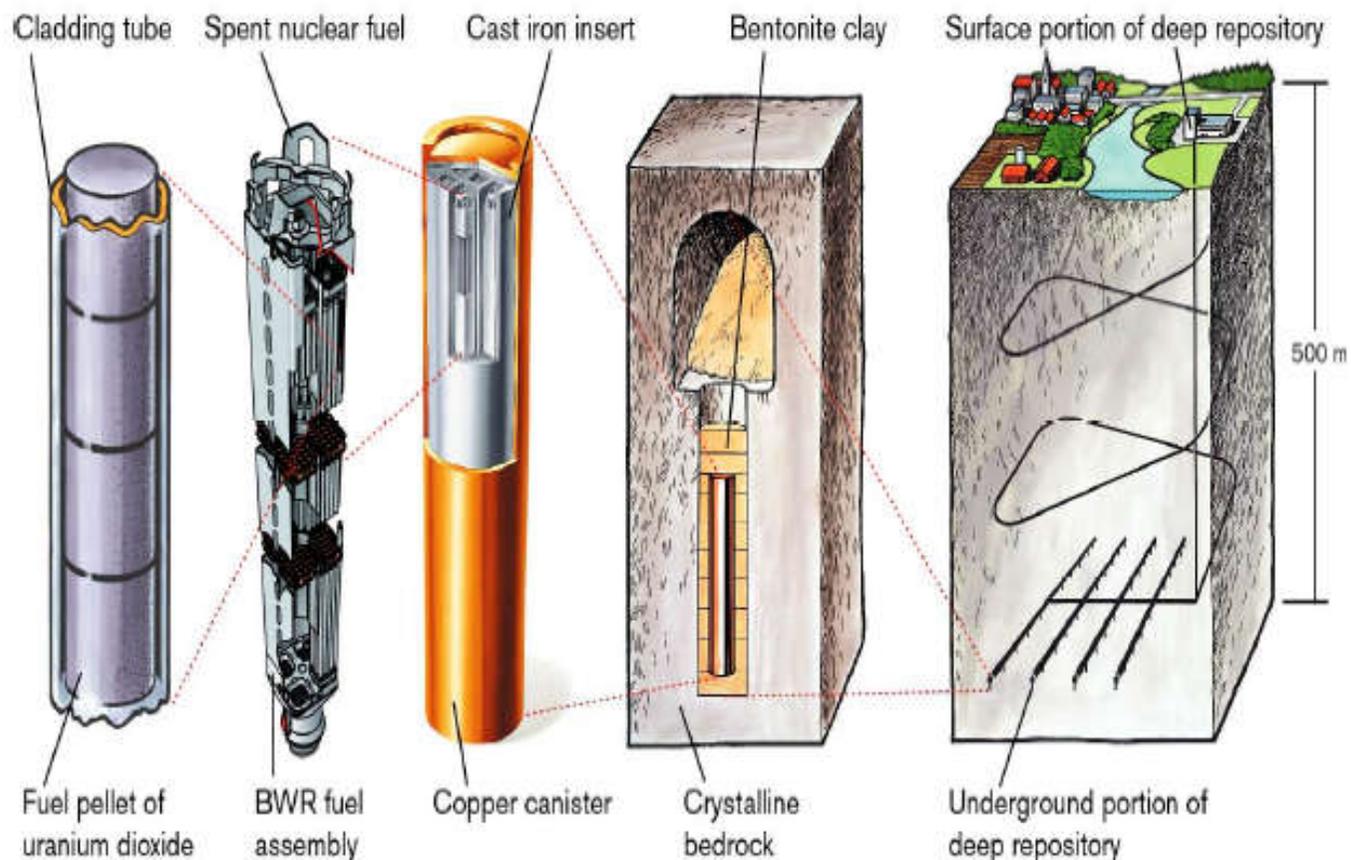
# Многобарьерная система при захоронении РАО/ОЯТ

**Инженерные барьеры:**

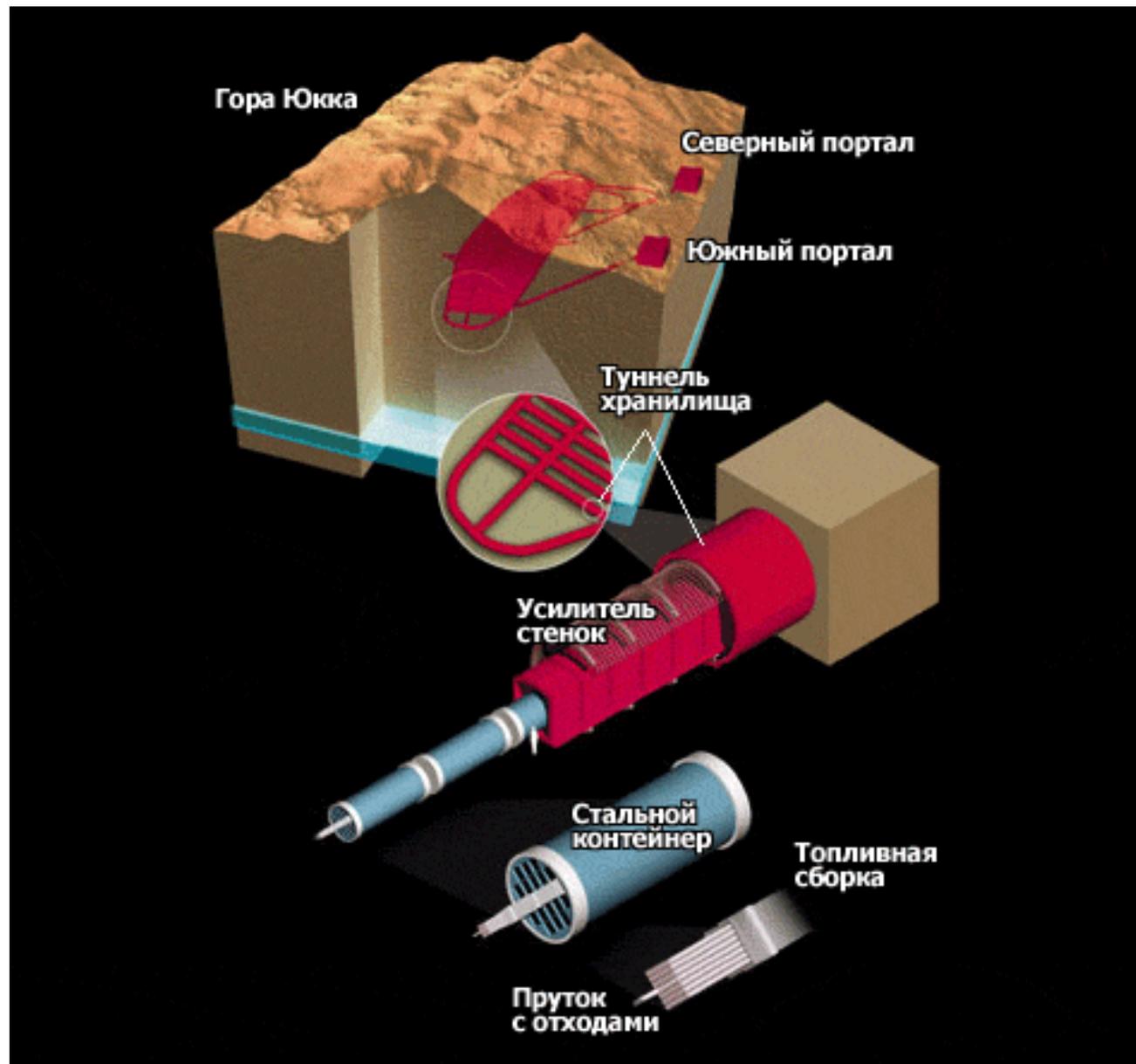
- матрица, в которую включены РАО (стекла, керамики)
- упаковка / контейнер
- буфер (глины, цементы, ...)

**Геохимические барьеры:** - горная порода

**Малонаселенное место, вне доступа подземных вод**

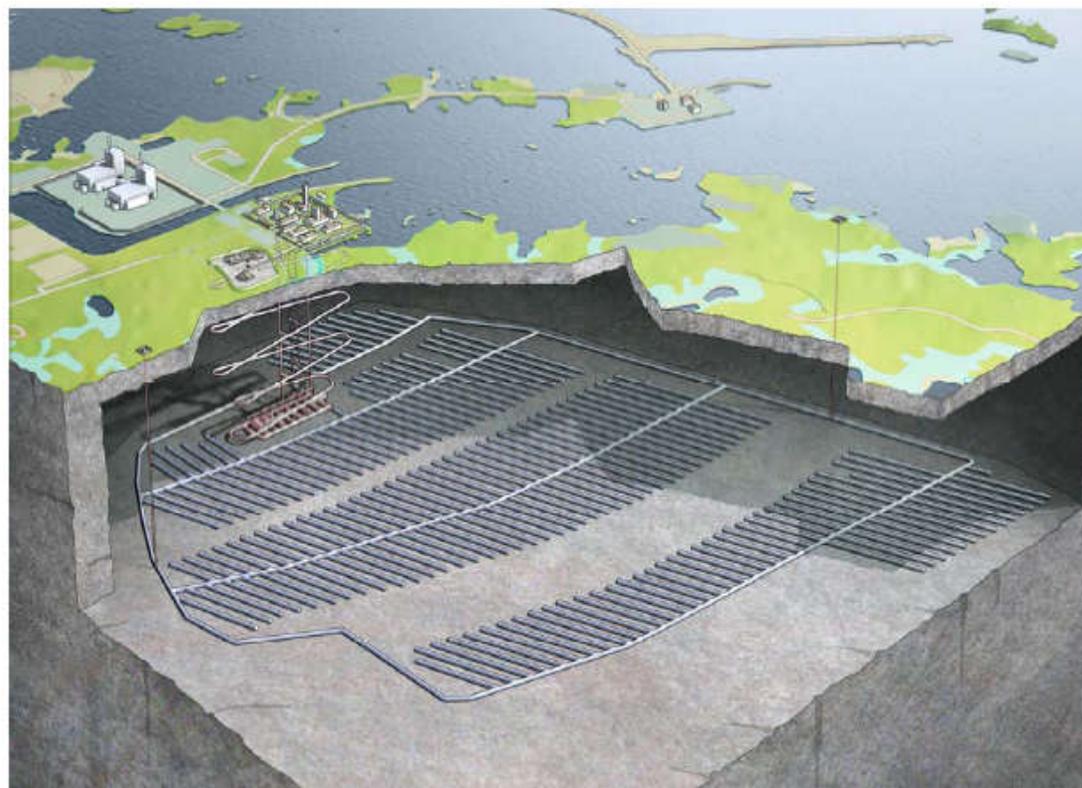


## Хранилище ОЯТ (США) Yucca Mountain, проект закрыт в 2010

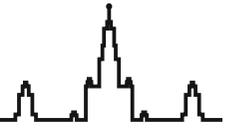
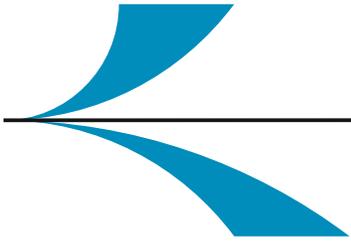


## Прямое захоронение ОЯТ – открытый ЯТЦ

Шведский подход:  
Канистры из меди 50 мм



Источник: SKB



# Проблема ядерного наследия



## Источники радиоактивного загрязнения южного Урала



22 декабря 1948 – завод по выделению оружейного плутония из облученного урана

Производительность – переработка до 1 тонны урановых блоков в день

**около  $10^5$  Ки**

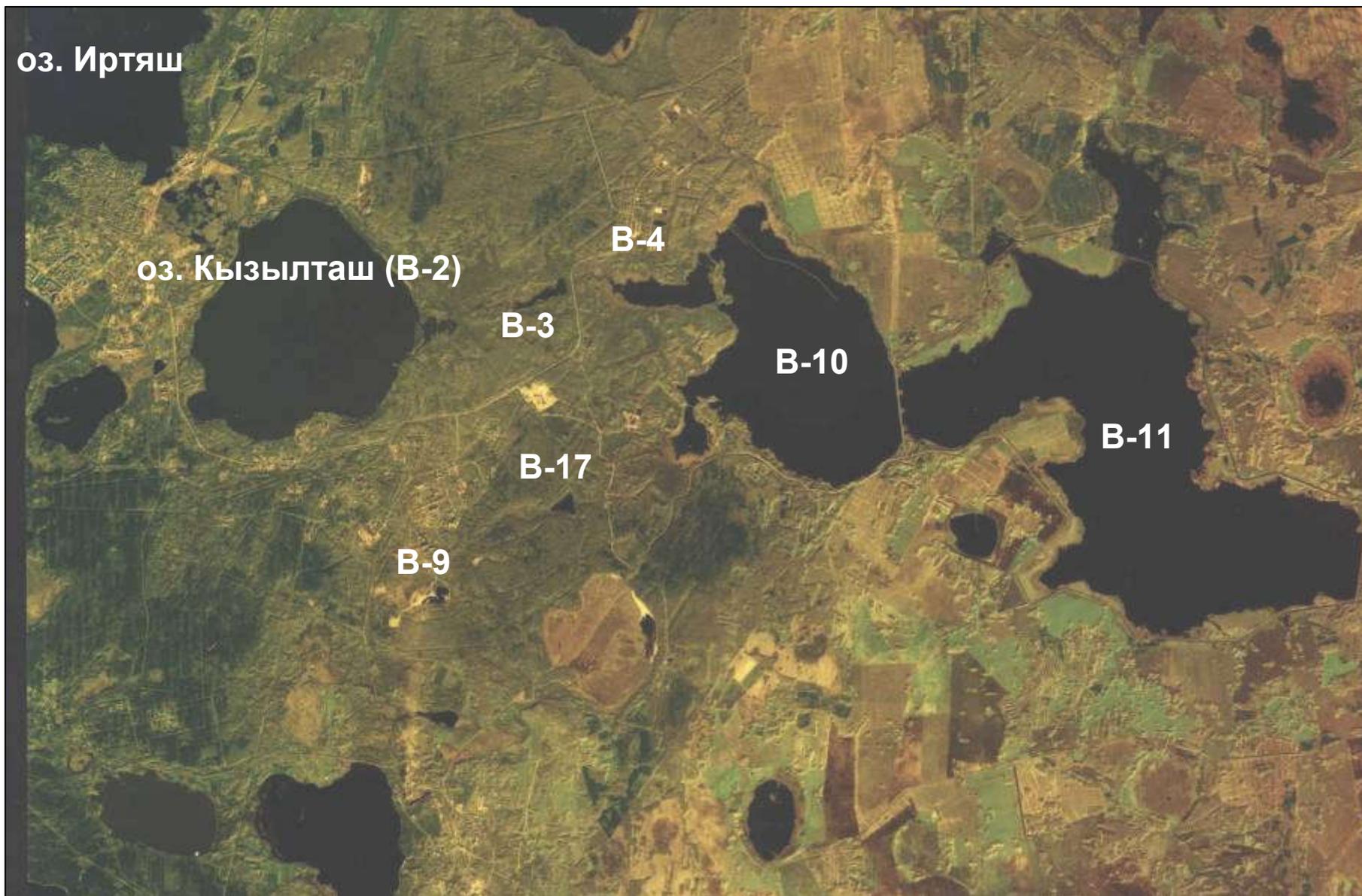
За год до пуска завода по получению оружейного плутония принято решение о строительстве комплекса «С» - закрытых емкостей для сброса ВАО из расчета **15000 м<sup>3</sup> в год**.  
Реальные объемы накопления ВАО составили **200 м<sup>3</sup> в день**.

Все ёмкости заполнились уже в 1950 г.  
Строительство новых ёмкостей стоило стране ~1 млн. рублей в день. Мера сбросов сточных вод в ёмкости «С» себя не оправдал.

С 1949 по 1956 гг. в р. Теча осуществлялся сброс отходов радиохимического производства. Всего за указанный период в реку было сброшено **76 млн. м<sup>3</sup>** сточных вод общей активностью около 2,8 млн Ки (по оценкам 1956 г.).



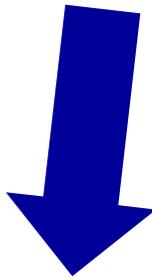
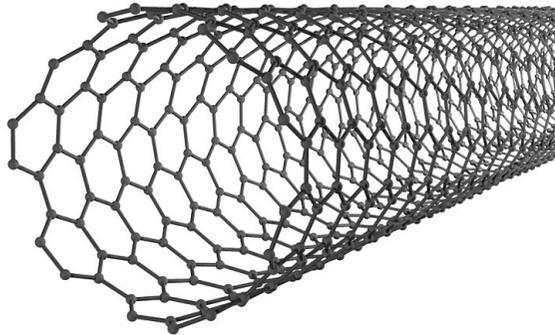
## Промышленные водоемы ПО «Маяк»



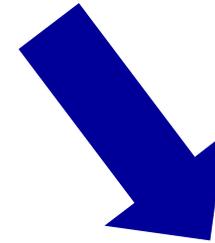
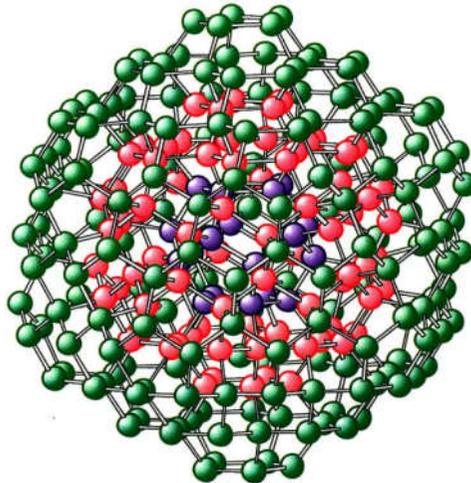
# Перспективные углеродные материалы



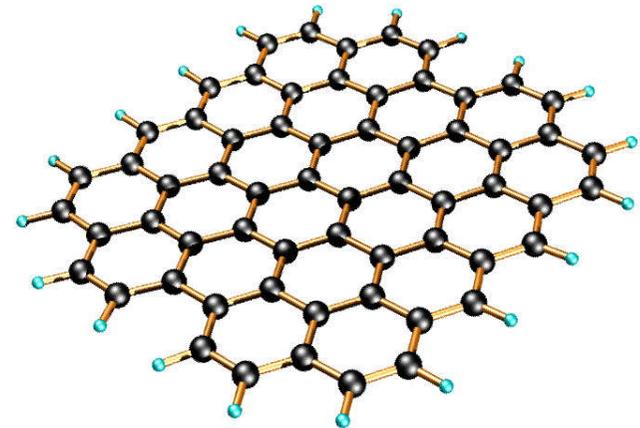
Углеродные  
нанотрубки



Наноалмазы



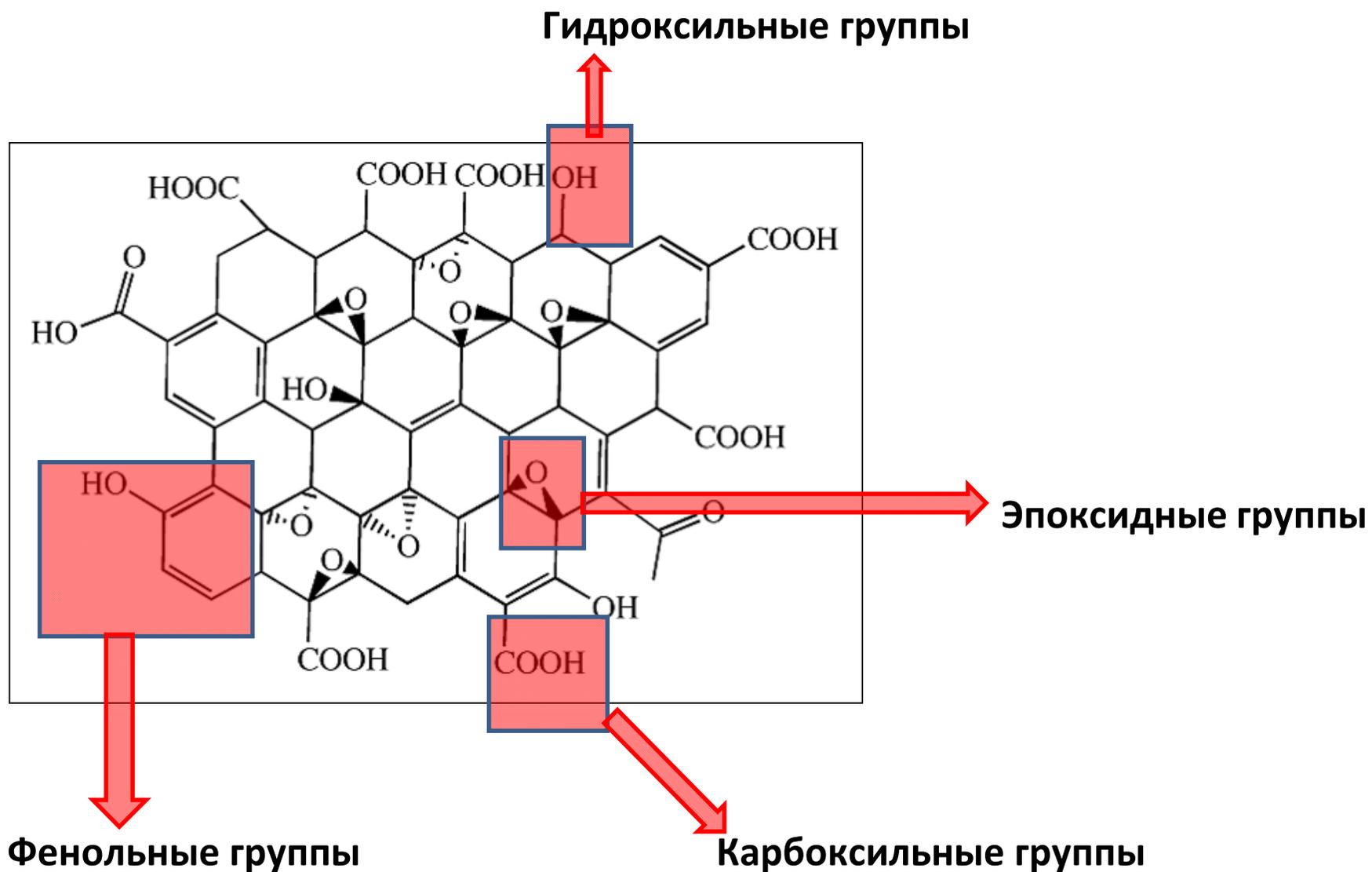
Оксид графена (ОГ)



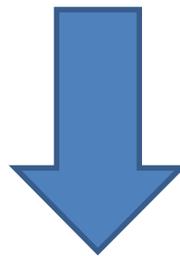
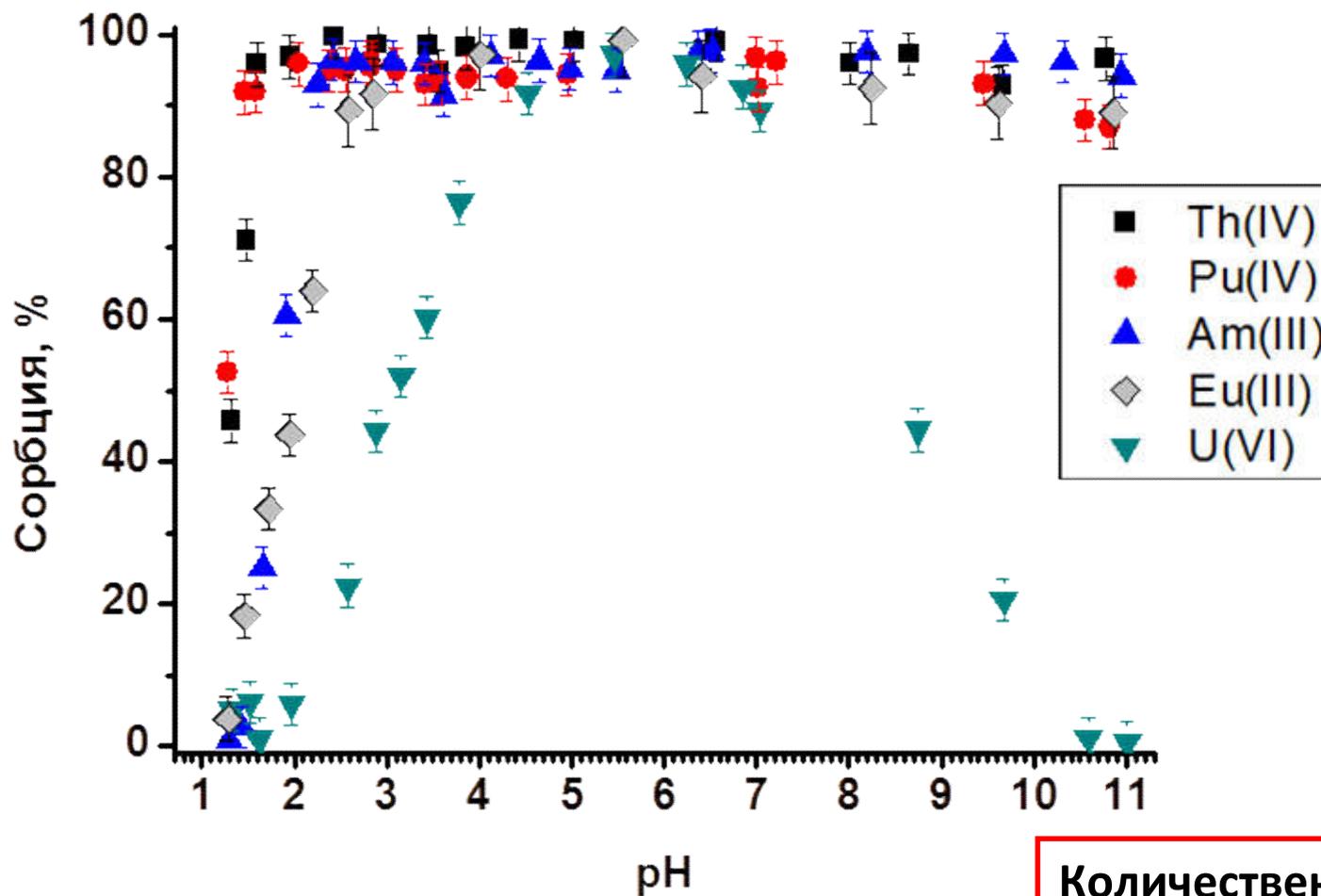
# Общие достоинства углеродных наноматериалов

- Высокие значения свободной удельной поверхности
- Низкая удельный вес
- Низкая стоимость
- Биодружелюбность
- Простота с обращение после извлечения радионуклидов
- Относительная простота химических свойств

# Структура оксида графена

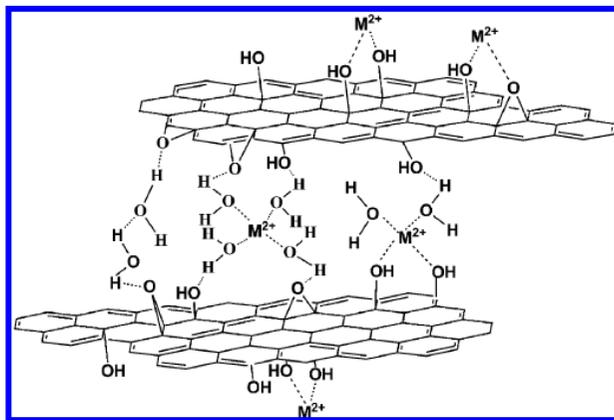
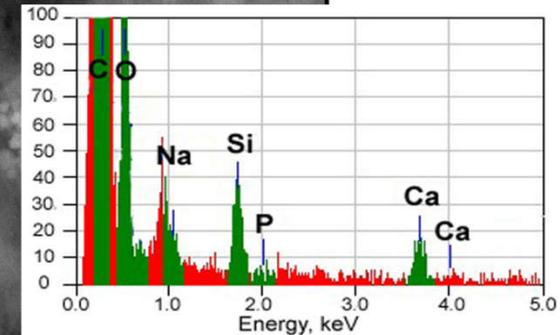
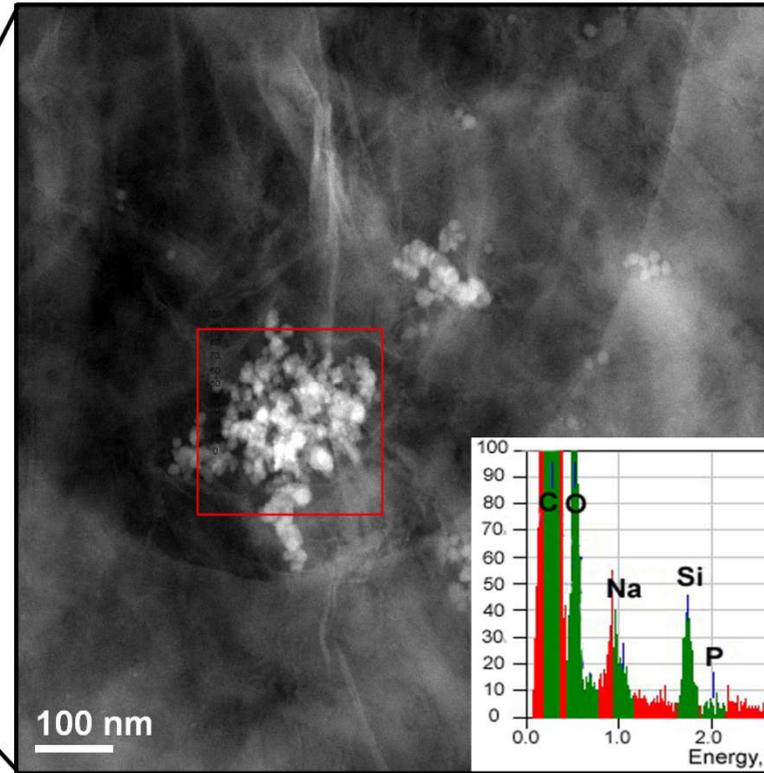
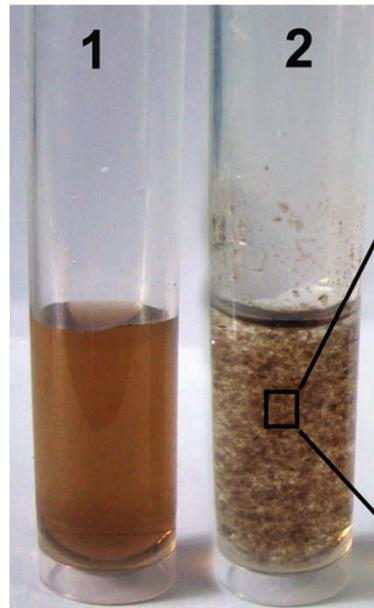


# Сорбция радионуклидов в широком диапазоне значений pH



Количественная сорбция  
Th(IV), Pu(IV) – рН > 1,5  
Am(III), Eu(III) – рН > 2,3

# Коагуляция оксида графена



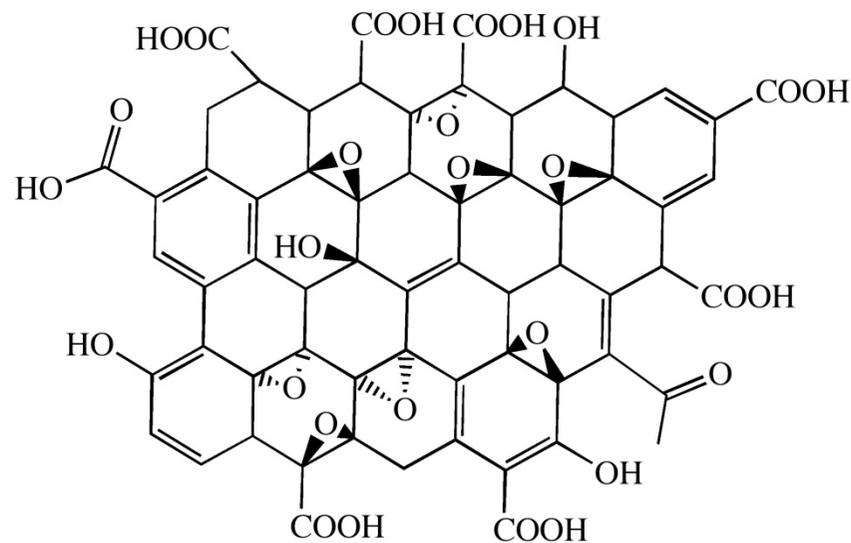
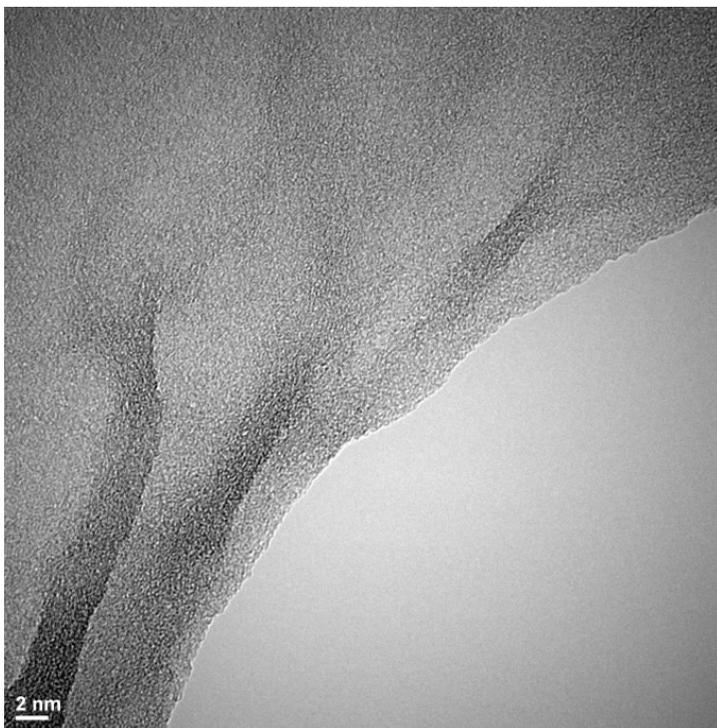
	pH = 3	pH = 7
Na <sup>+</sup>	-	0,4 M
Ca <sup>2+</sup>	0,007 M	0,001M
Eu <sup>3+</sup>	5·10 <sup>-5</sup> M	5·10 <sup>-5</sup> M

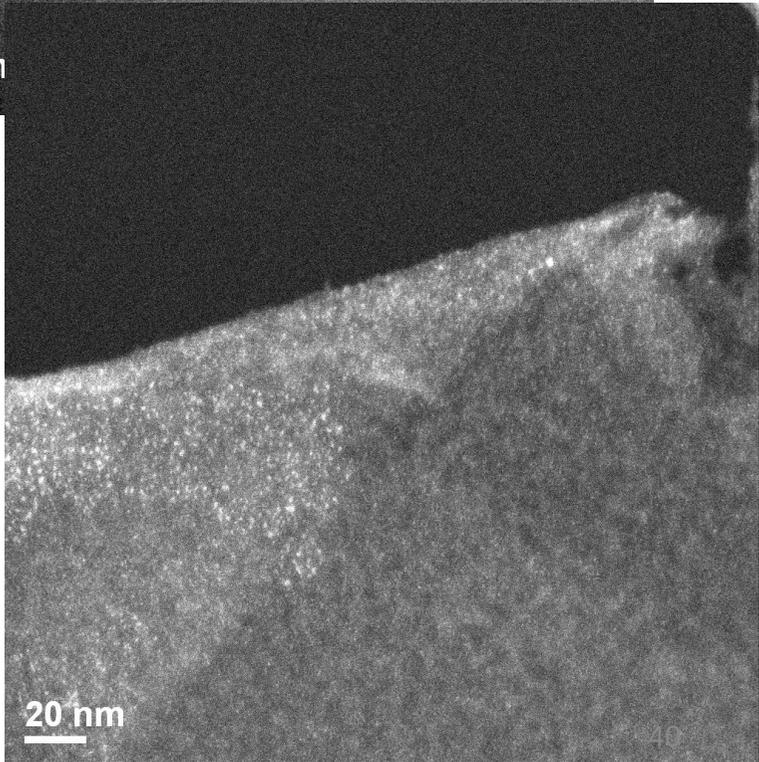
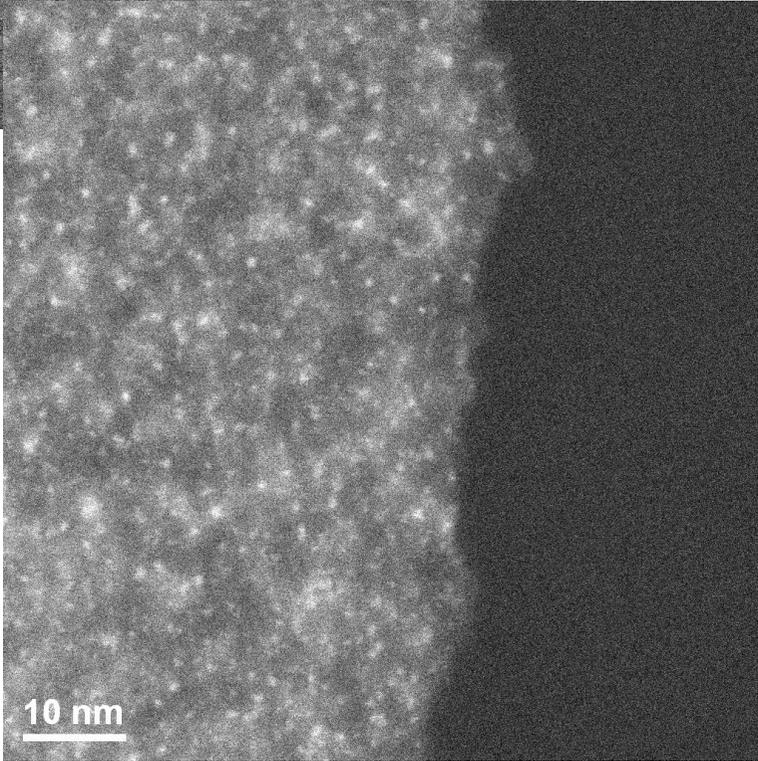
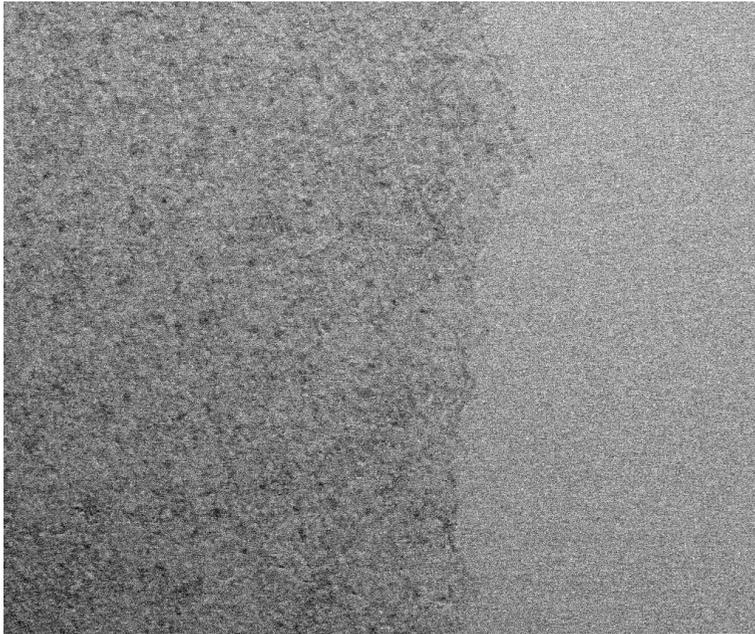
# Механизм

Оксид графена + Eu(III) 

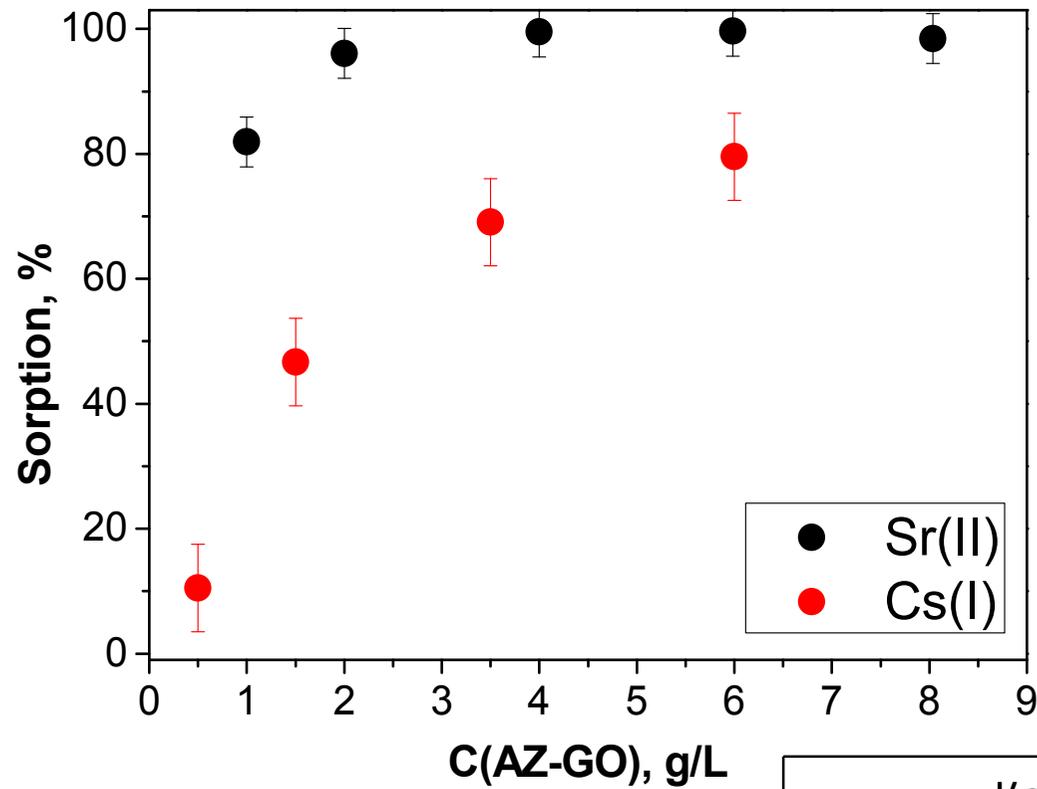
Распределение  
Eu(III) на  
поверхности ГО???

Есть ли  
предпочтительная  
сорбция на краях???





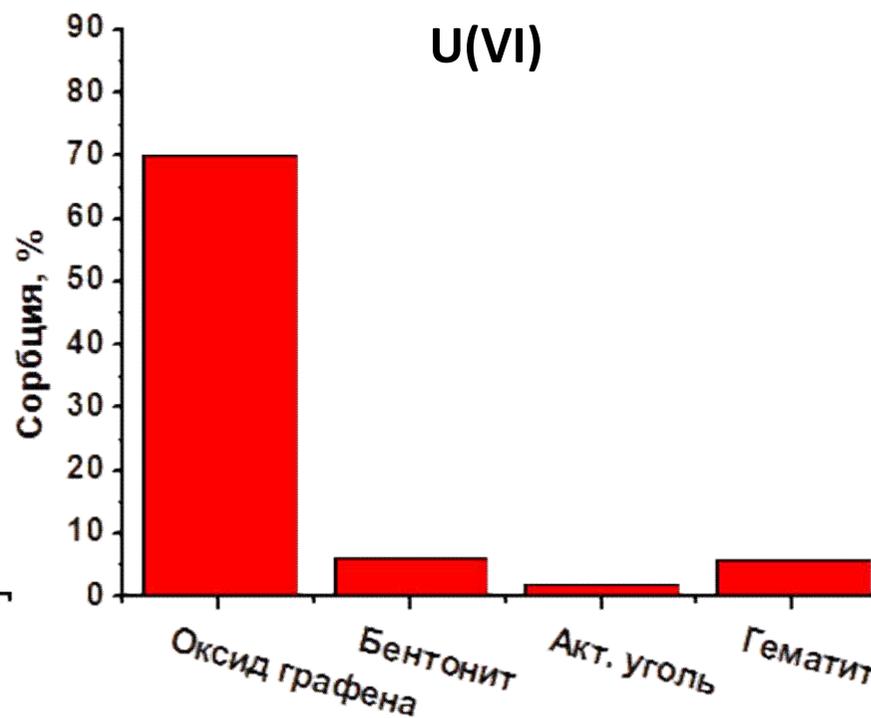
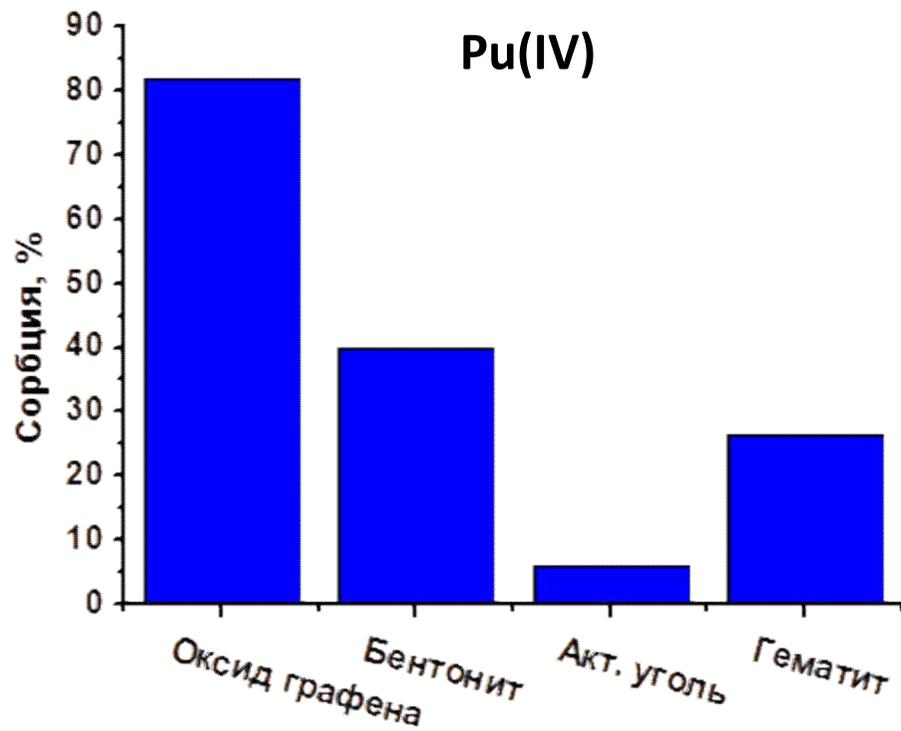
# Сорбция Sr(II) и Cs(I) из пресной воды



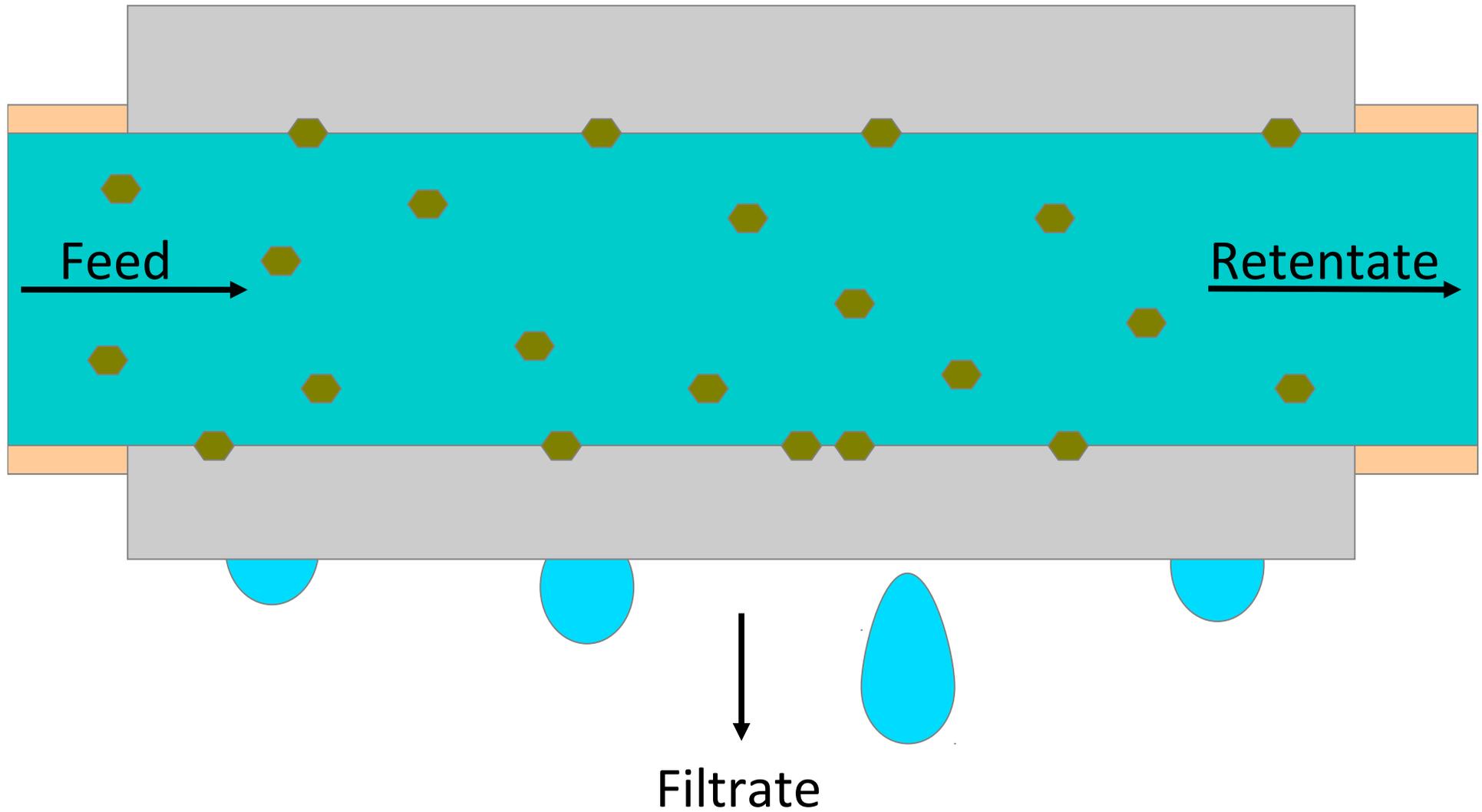
Концентрация, мг/л				pH
NaHCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	KCl	
96.0	60.0	60.0	4.0	7.2-8.0

# Сорбция Pu(IV) и U(VI) из раствора, симулирующего подземные воды ареола оз. Карачай (ПО «Маяк»)

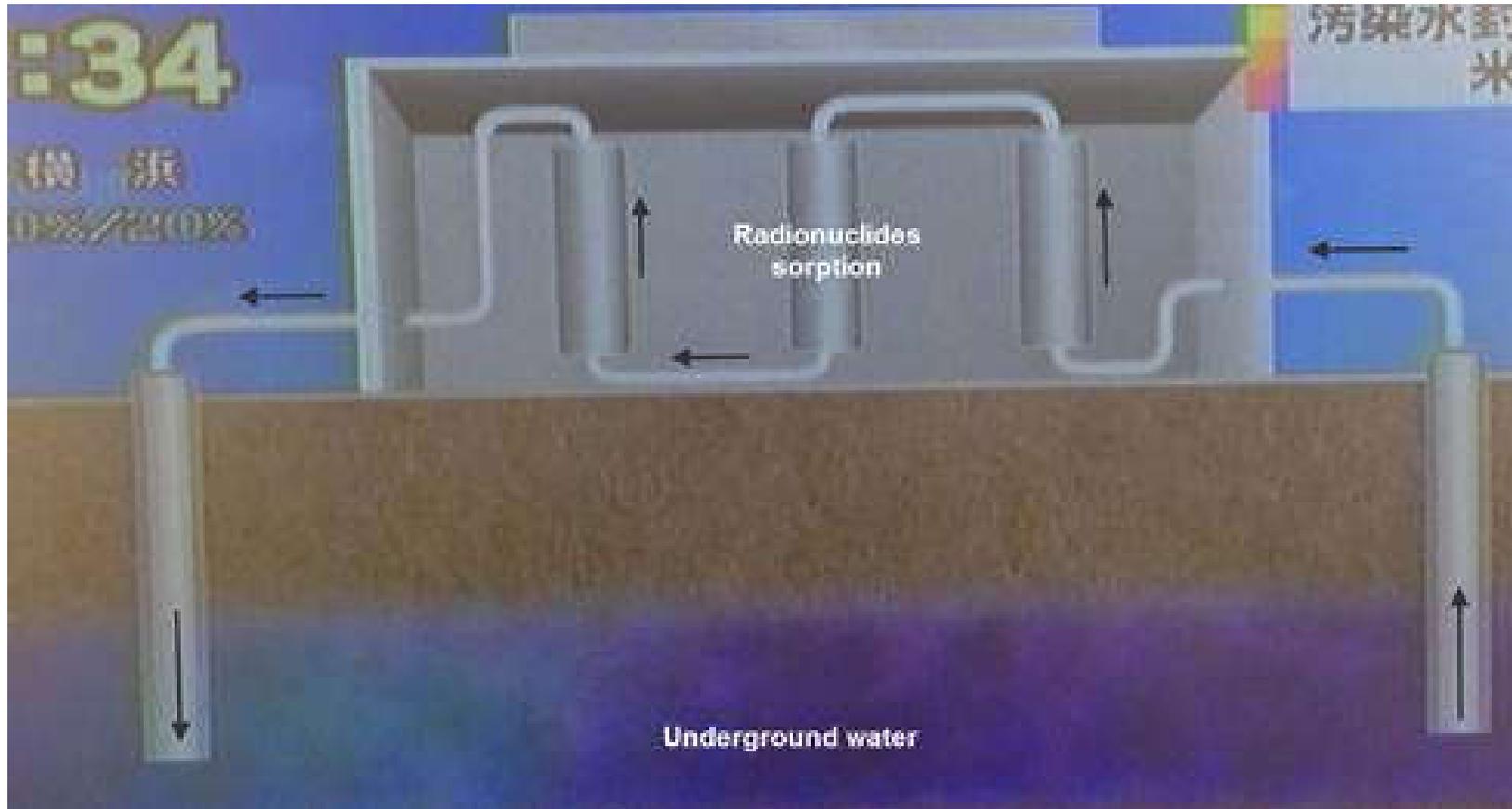
$C(\text{тв.фазы}) < 0,5 \text{ г/л}$



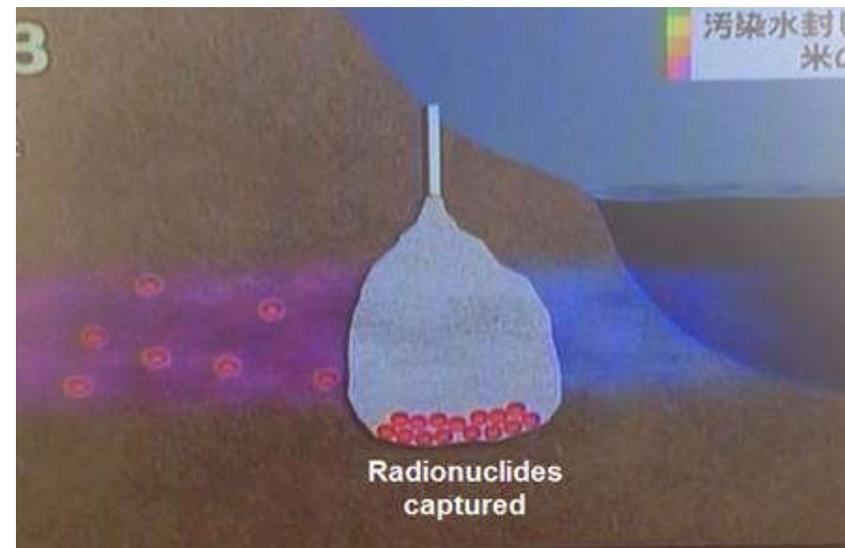
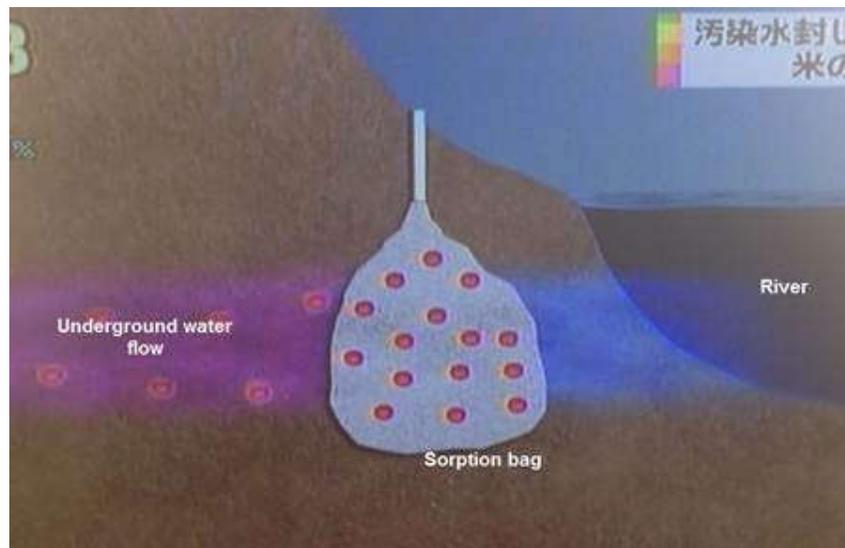
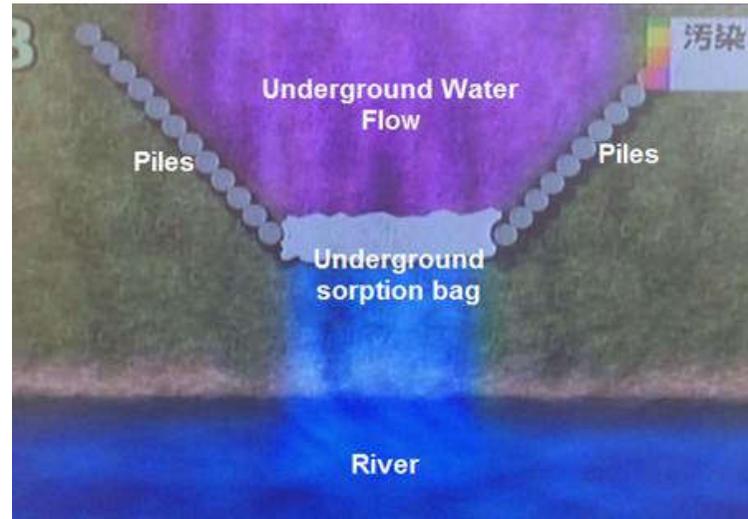
# Tangential flow (crossflow) filtration (TFF)



# TEPCO pump and treat approach



# TEPCO PRB approach



[www.zonko.com](http://www.zonko.com)

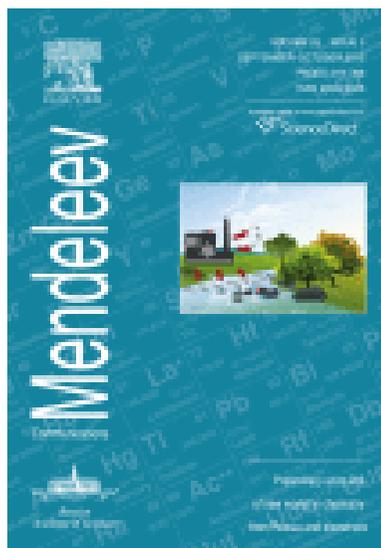
# Seawater purification



GO

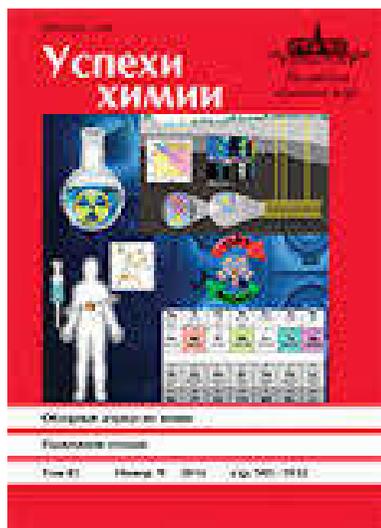


# Спасибо за внимание



Boris F. Myasoedov, Stepan N. Kalmykov  
Nuclear power industry and the environment  
Mendeleev Communications, Vol. 25, Iss.5, P. 319-328

Успехи химии. Выпуск 9, 2016 г.



Радиохимия сегодня  
С. Н. Калмыков

Поведение плутония в окружающей среде  
А. Ю. Романчук, С. Н. Калмыков, А. Керстинг, М.  
Заварин

Радионуклиды, испускающие частицы с коротким пробегом, и модульные нанотранспортеры для их доставки в раковые клетки-мишени

А. С. Семенов, Д. А. Акимов, С. Н. Калмыков

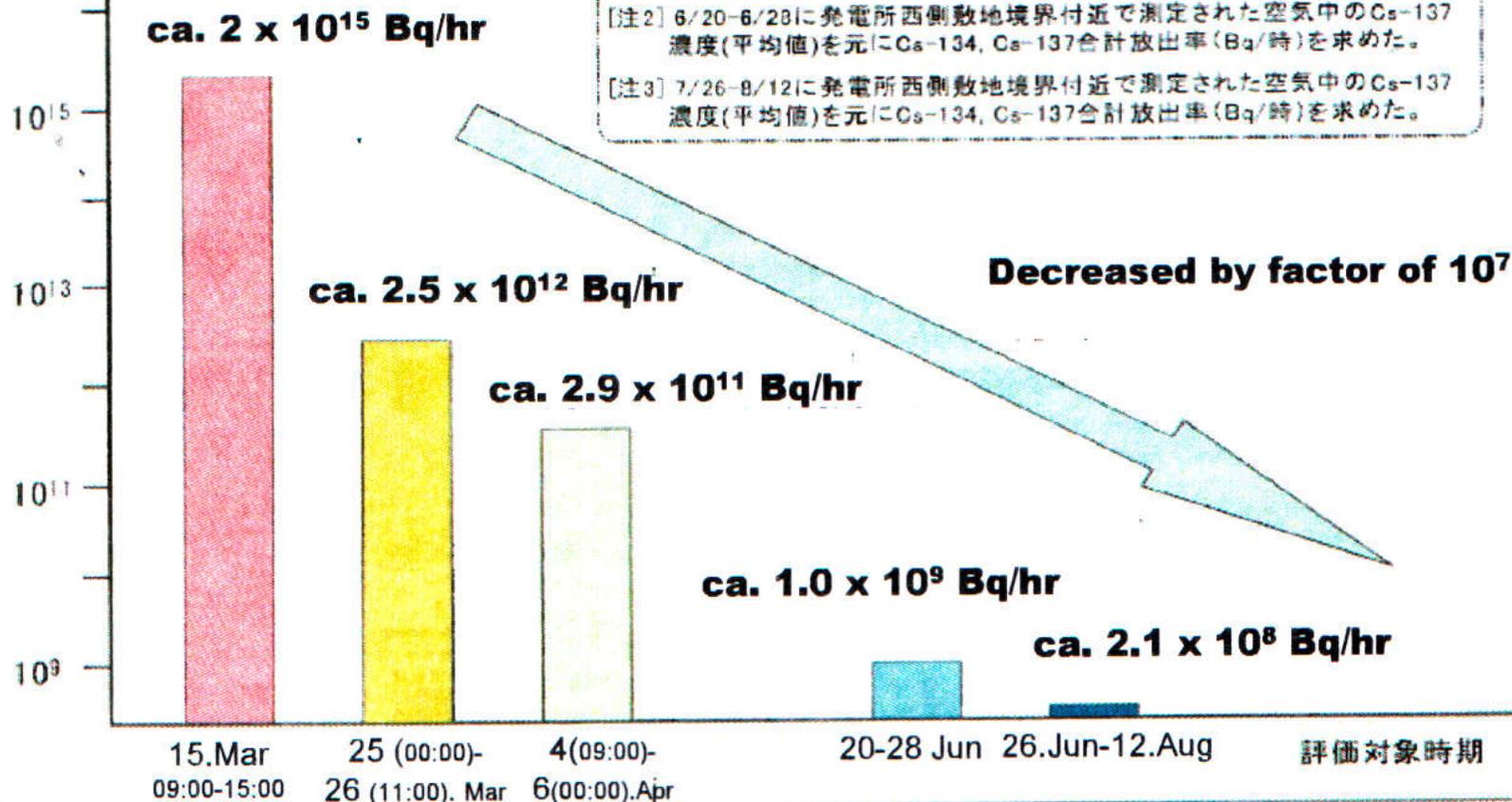
# Авария на АЭФ Фукусима



Реактор типа ВВР

## Discharge events of radioactivity from units 1 to 3

Discharge  
(Bq/hr)



[注1] 第31回原子力安全委員会資料に記載された3/15時点のCs-137放出率(Bq/時)よりCs-134, Cs-137合計放出率(Bq/時)を求めた。同様に3/25時点および4/5時点でのCs-134, Cs-137合計放出率(Bq/時)を求めた。

[注2] 6/20-6/28に発電所西側敷地境界付近で測定された空気中のCs-137濃度(平均値)を元にCs-134, Cs-137合計放出率(Bq/時)を求めた。

[注3] 7/26-8/12に発電所西側敷地境界付近で測定された空気中のCs-137濃度(平均値)を元にCs-134, Cs-137合計放出率(Bq/時)を求めた。

## Comparison of Discharged Radionuclides from Fukushima Dai-Ichi NPP and Chernobyl NPP Accidents

### Fukushima Dai-ichi NPP

- To atmosphere \*1

$^{131}\text{I}$  :  $1.3 \times 10^{17}$  Bq

$^{137}\text{Cs}$  :  $1.1 \times 10^{16}$  Bq

- To ocean \*2

$^{131}\text{I}$  :  $2.8 \times 10^{15}$  Bq

$^{134}\text{Cs}$  :  $0.94 \times 10^{15}$  Bq

$^{137}\text{Cs}$  :  $0.94 \times 10^{15}$  Bq

\*1 2011/8/23 NSC (Nuclear Safety Commission of Japan)

\*2 2011/4/21 TEPCO (Tokyo Electric Power Com.)

Total :  $1.4 \times 10^{19}$  Bq

$^{131}\text{I}$  :  $1.8 \times 10^{18}$  Bq

$^{137}\text{Cs}$  :  $8.5 \times 10^{16}$  Bq

$^{90}\text{Sr}$  :  $1.0 \times 10^{16}$  Bq

Total Pu :  $3 \times 10^{15}$  Bq

\*1 IAEA "STI/PUB/1239" (2006)

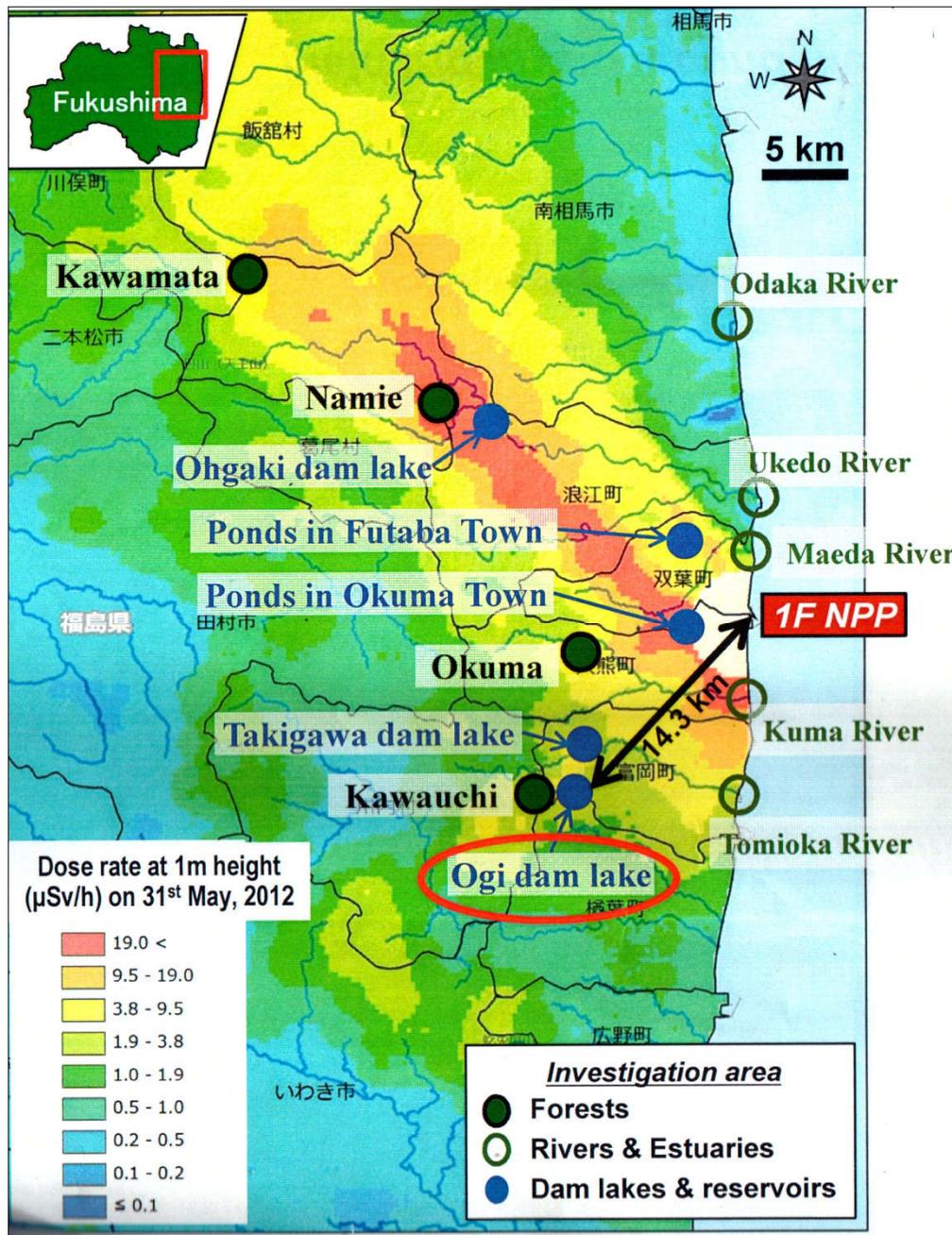
## 2. Land-use classification around the NPP site

### Fukushima Dai-ichi NPP

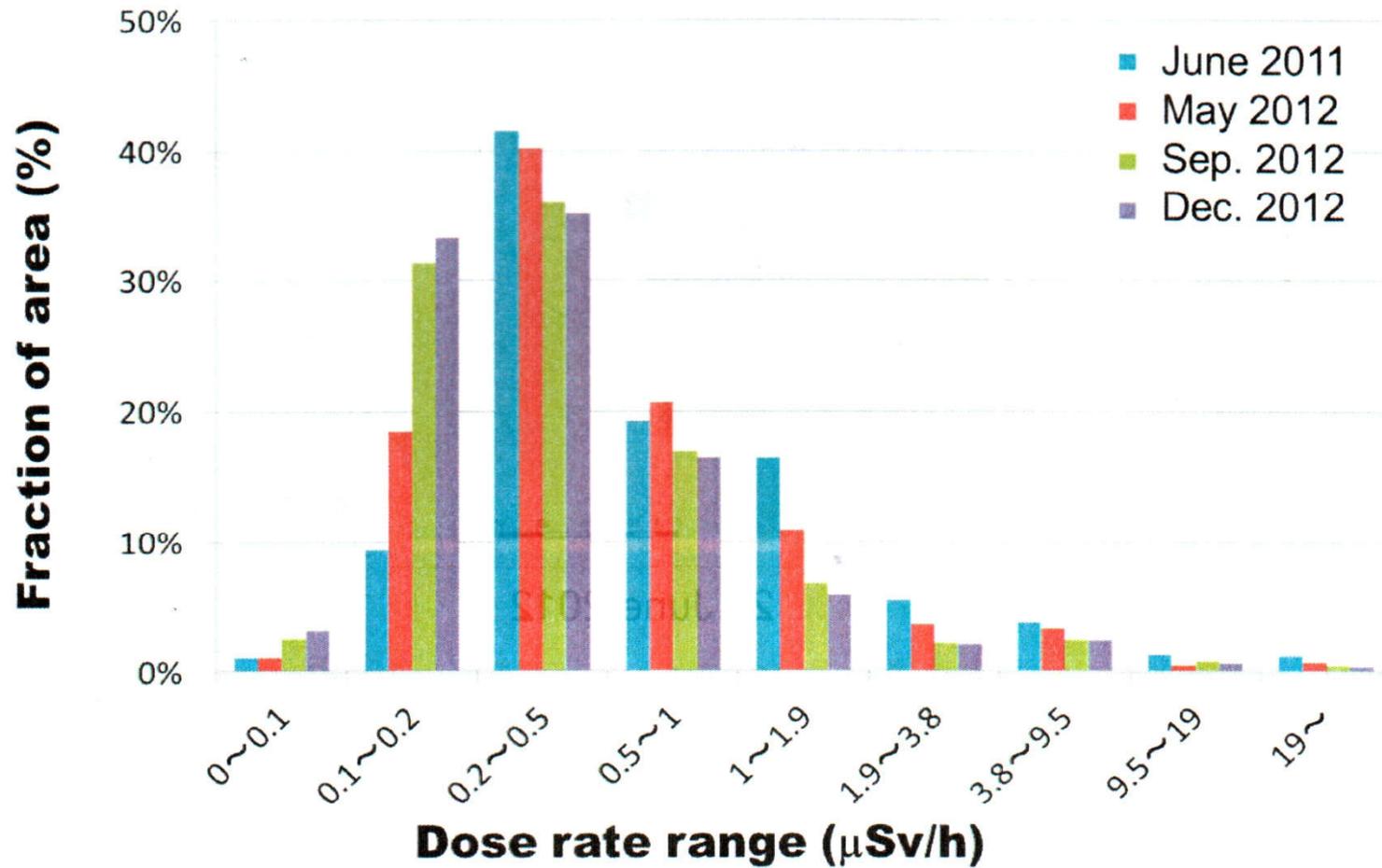
- Urban area; <5%
- Paddy field; <10%
- Other field; <10%
- Forest; > 75%

### Chernobyl (Av. Belarus)

- Agriculture; 43%
- Forest; 39%
- River & Lake; 2%

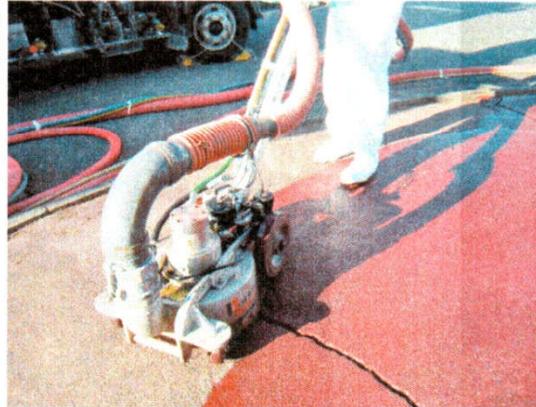


- Areas more than 0.2  $\mu\text{Sv/h}$  are decreasing, less than 0.2  $\mu\text{Sv/h}$  increasing.
- Nearly 70% of the total area has dose rates between 0.1-0.5  $\mu\text{Sv/h}$ .



# Clean-up of Roads and Pavement

## ◆ high pressure water

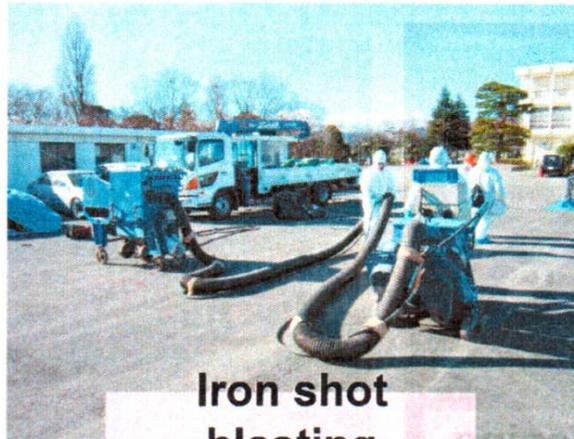


road cleaner

## ◆ surface stripping



## ◆ blasting



Iron shot  
blasting



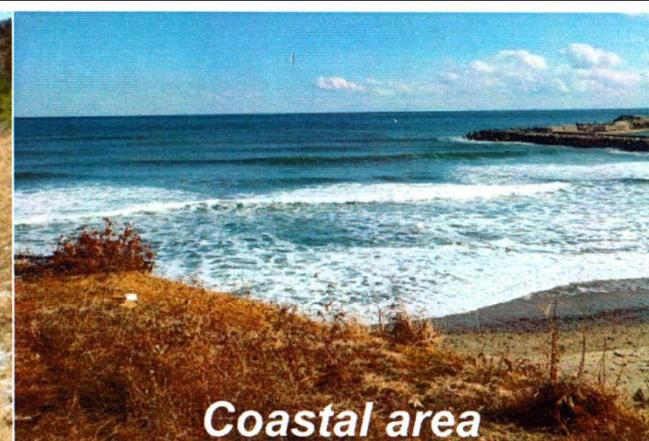
Ice blasting



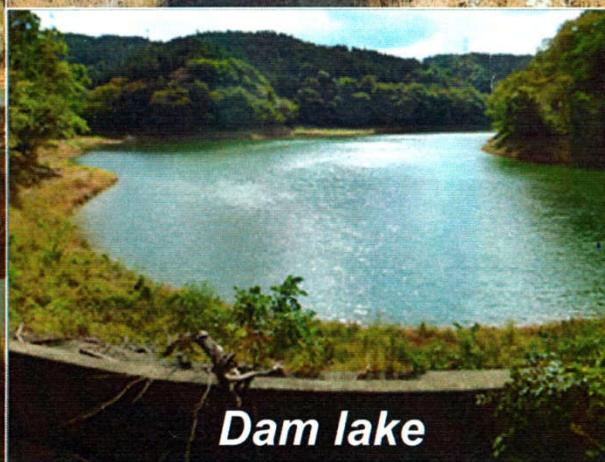
*Mountain forest*



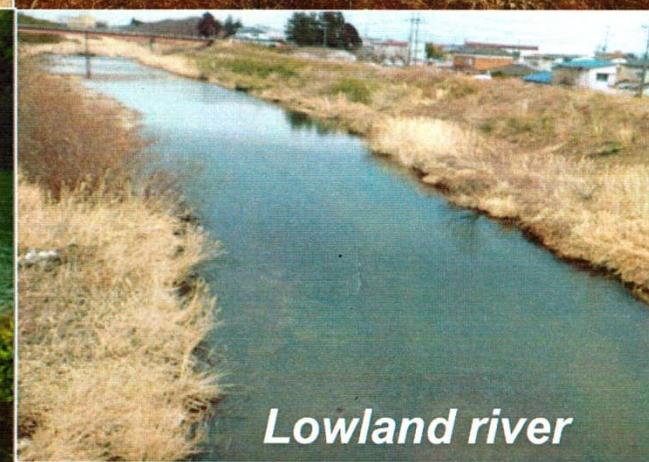
*Mountain river*



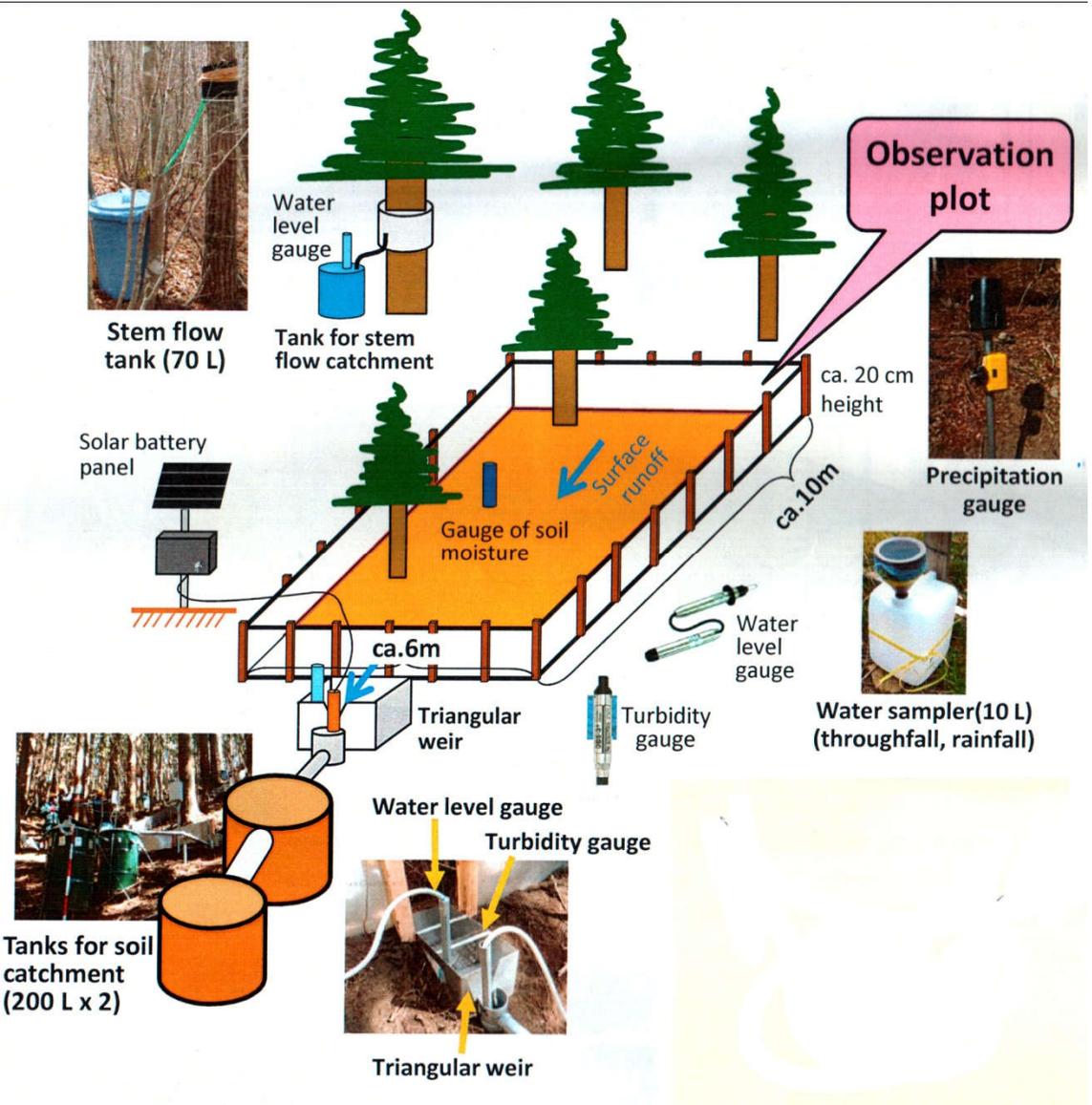
*Coastal area*



*Dam lake*

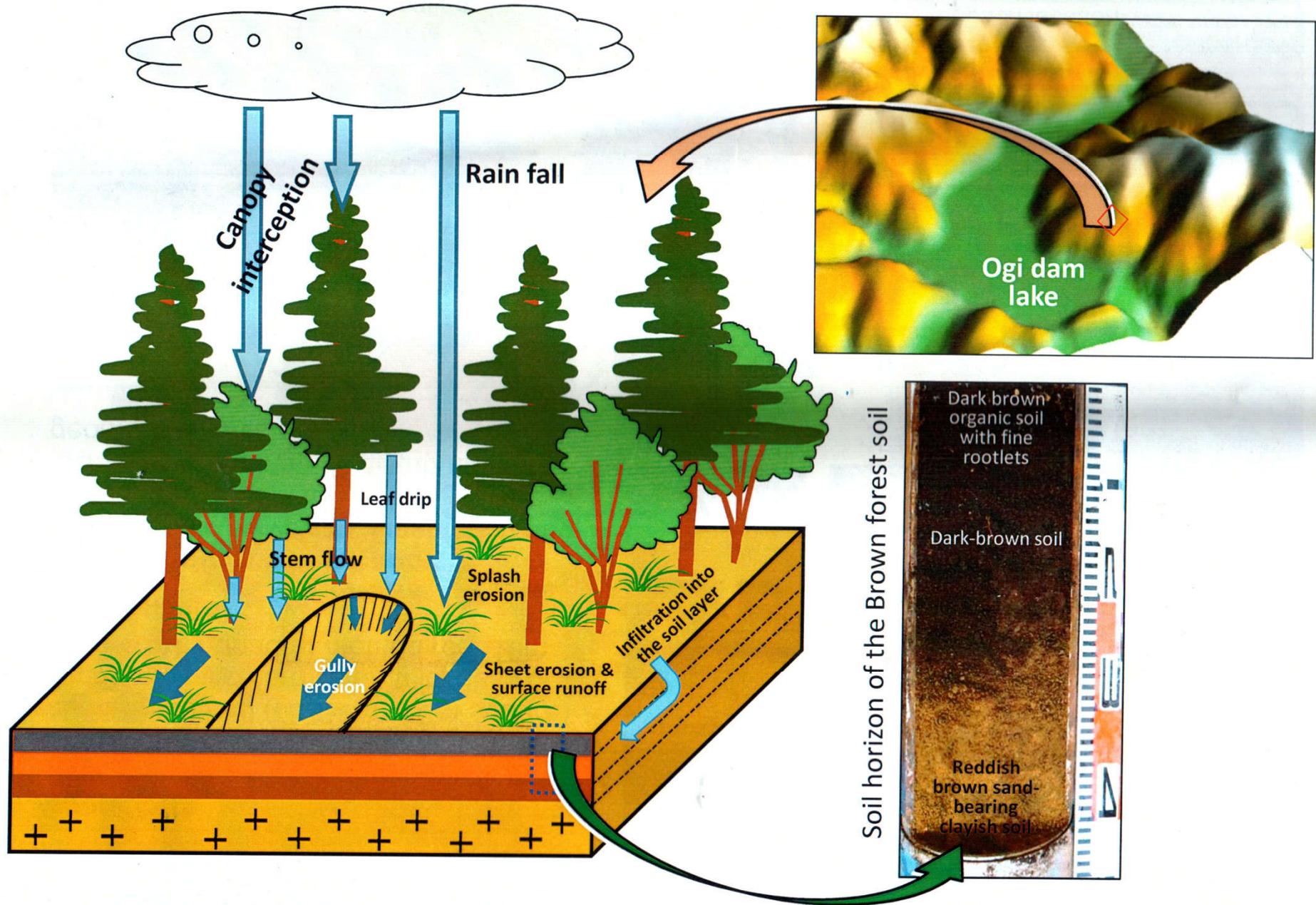


*Lowland river*

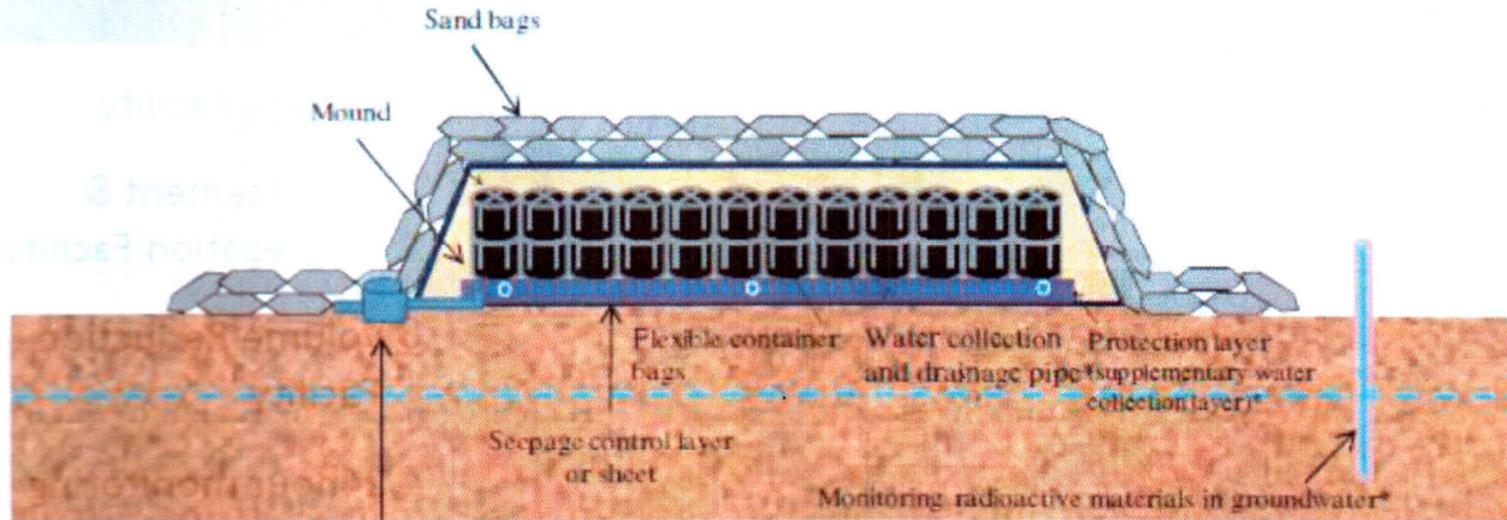


# Forest investigation

: System components, natural events, and processes



# Temporal Storage Sites



Tank for checking radioactive materials in the water seepage\*

\* The components indicated with a \* will not be installed when soil and waste is stored for short periods of time at decontamination sites



# Dam lake investigation: sampling of bottom deposits and dam water



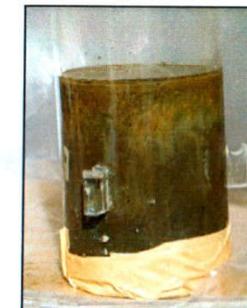
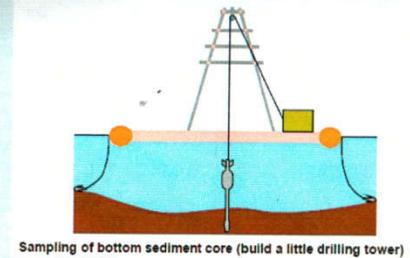
Water sampling  
(Heyroth sampling bottle)



Sampling of bottom deposits  
(Smith-McIntyre Bottom sampler)

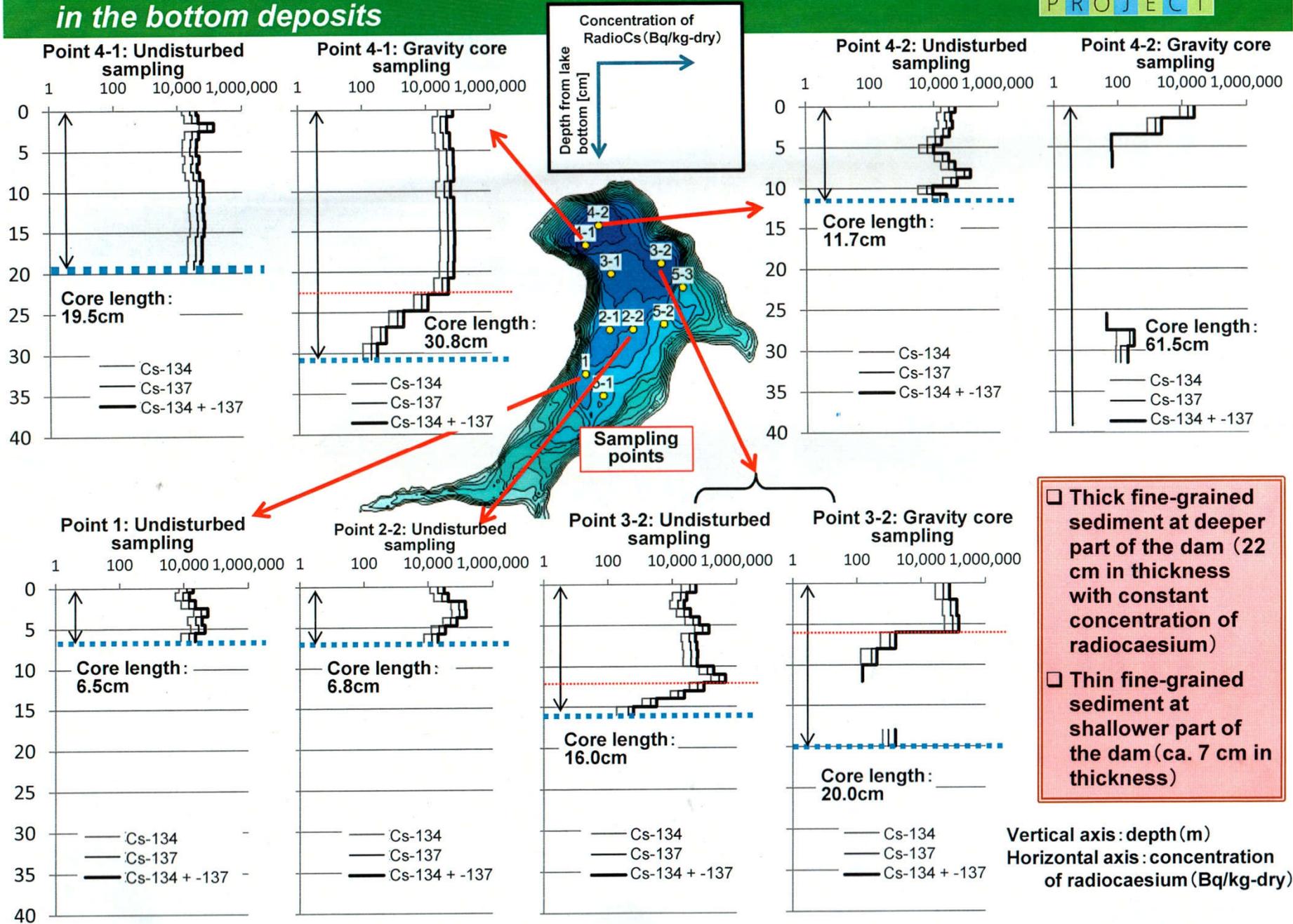


Core logging  
(undisturbed sampling)



Core logging (Gravity core sampler)

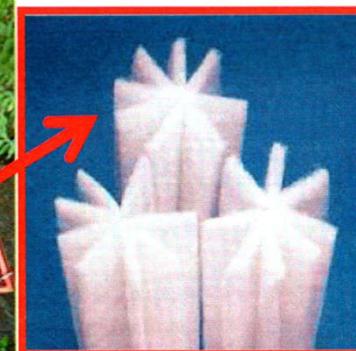
# Dam lake investigation: depth distribution of radiocaesium in the bottom deposits



Thick fine-grained sediment at deeper part of the dam (22 cm in thickness with constant concentration of radiocaesium)  
 Thin fine-grained sediment at shallower part of the dam (ca. 7 cm in thickness)

Vertical axis: depth (m)  
 Horizontal axis: concentration of radiocaesium (Bq/kg-dry)

# Testing of migration control: suspended solid in the stream



Traps of suspended solid in the river water by non-woven fabric









遊泳禁止  
川内村  
川教研

きけん  
このため池で  
あそばないで  
ください  
昭和十三年四月五日

ごみ捨て  
禁止  
ごみを捨てると  
汚れます。

JAXA  
空間線量及び  
気象データ測定中  
独立行政法人日本原子力研究開発機構  
環境放射線部 環境放射線測定センター  
連絡先 TEL024-529-5660

