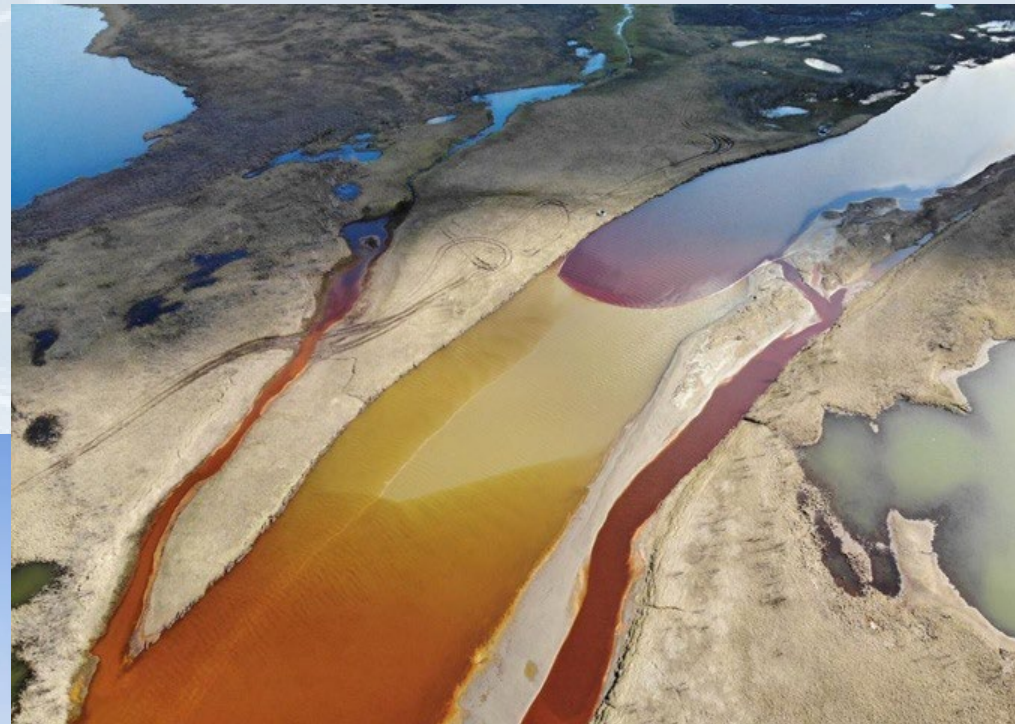


Очищение биосферы Земли от промышленных и радиоактивных ОТХОДОВ

Калмыков Степан Николаевич

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
Научный совет РАН по глобальным экологическим проблемам



Государственный реестр объектов накопленного вреда окружающей среде
(по состоянию на 07.05.2021)

327

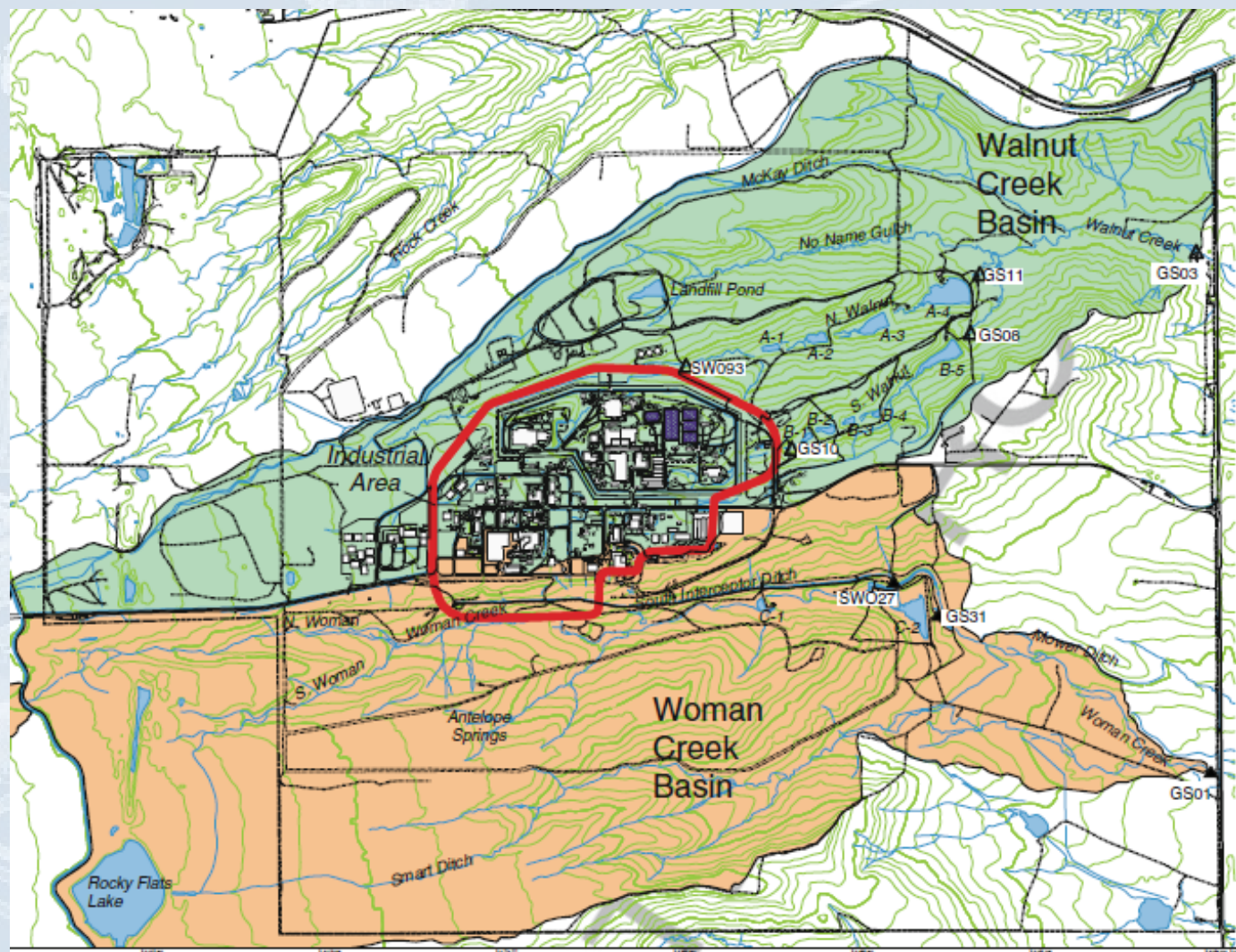
Стадии рекультивации

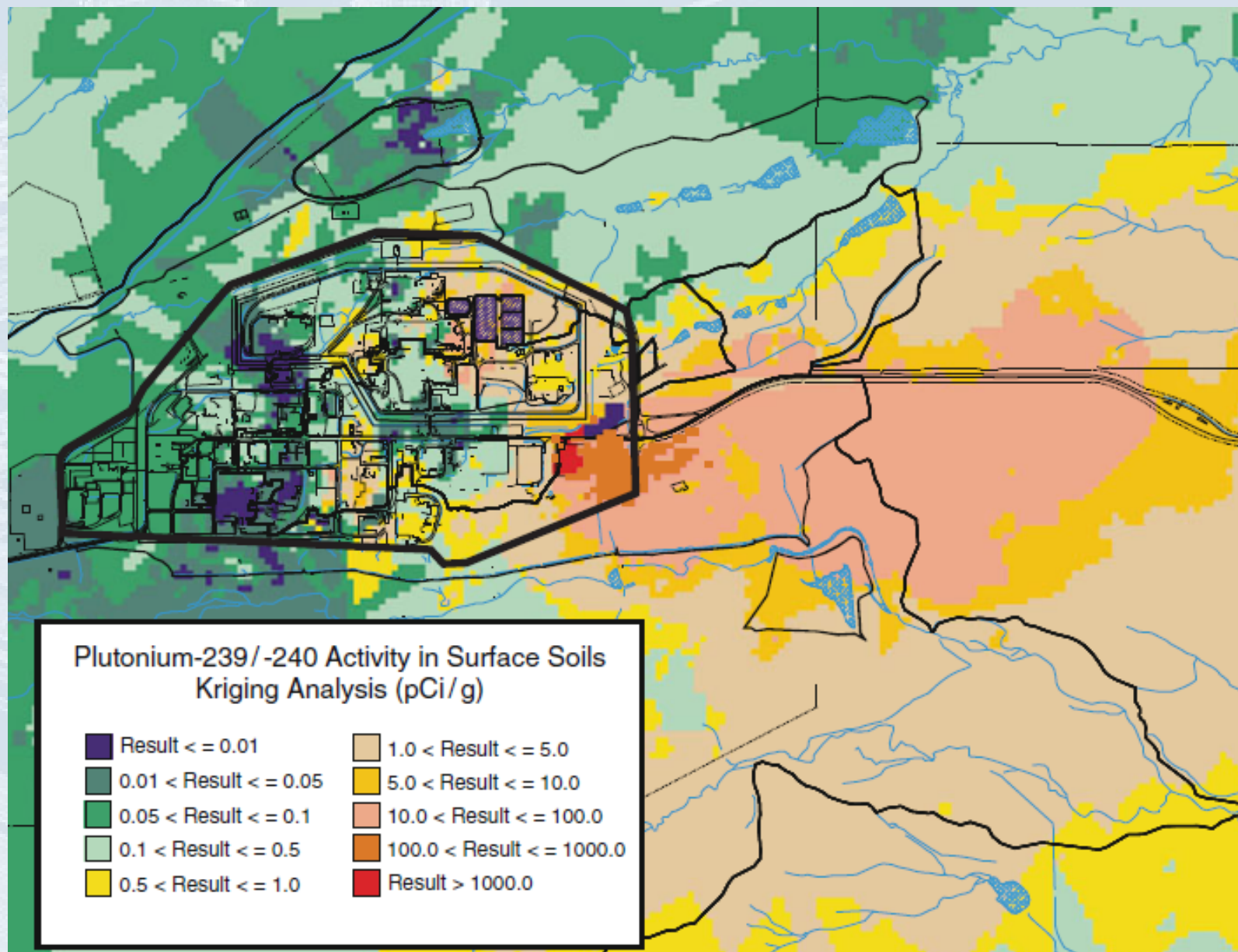


Rocky Flats Environmental Technology Site (RFETS)

1995





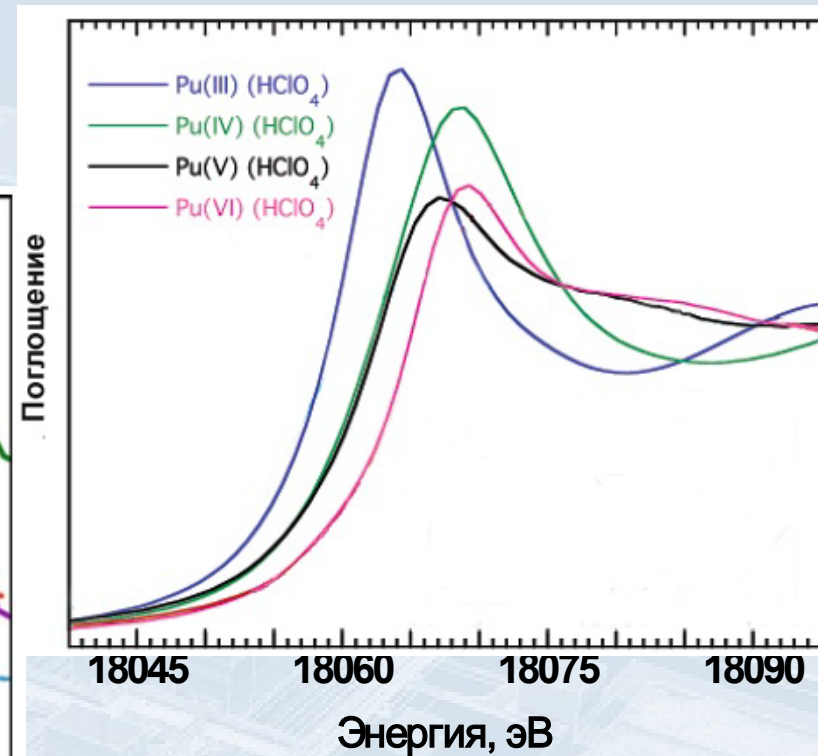
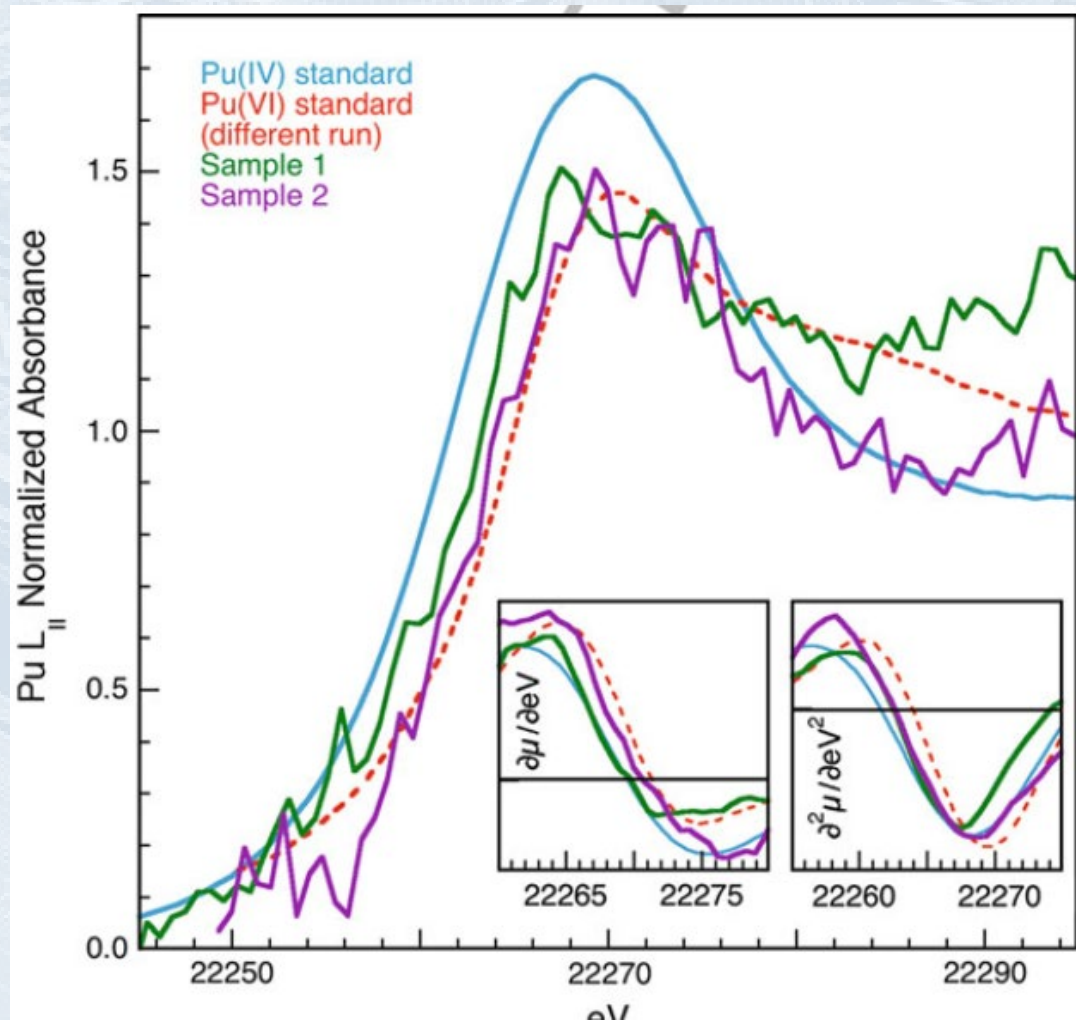


Определение физико-химических форм плутония

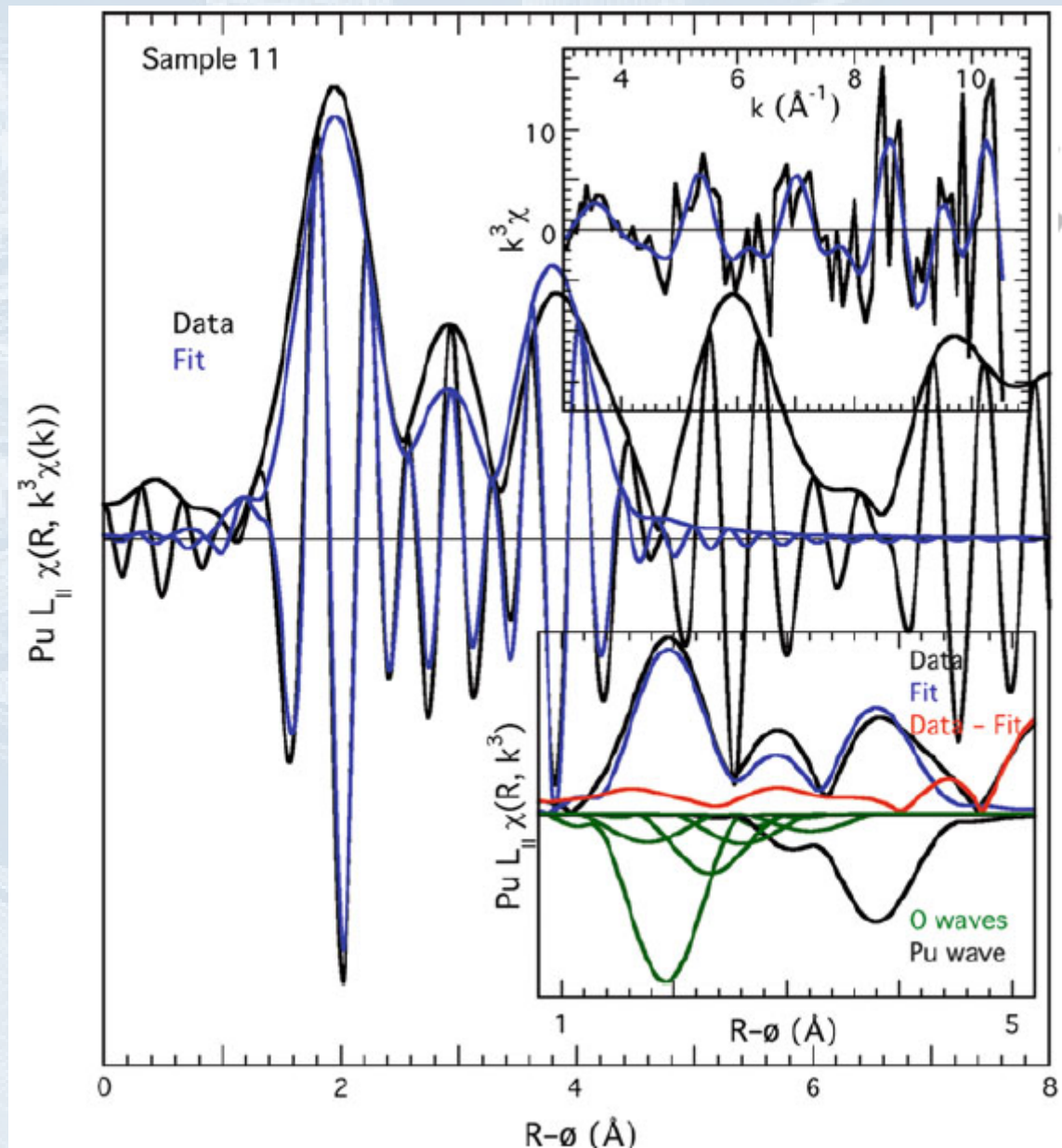
Спектральные и микроскопические методы:

XPS, EXAFS, XANES, ...

SEM, TEM, XRF, ...



EXAFS отдельных частиц, содержащих плутоний



Плутоний содержится
в оксидных частицах
типа PuO_{2+x}

Крайне высокая
стабильность и
кинетическая
инертность



Подходы к реабилитации

Механический сбор
поверхностной почвы



В 1995 US DOE оценила реабилитацию Rocky Flats в сумму \$37 млрд в течение 70 лет. В 1996, DOE и Kaiser-Hill начали работы по реабилитации, которые были завершены к концу 2006 года, потратив \$7 млрд.

Сверхсложный по химическому составу экологический объект с неизвестной неоднородной матрицей



Черная
дыра



г. Дзержинск, Нижегородская область

многокомпонентная система, образовавшаяся в ходе неконтролируемой утилизации с предприятий химической промышленности, в основном, что следует по результатам его исследования, органического синтеза полимеров.

«Черная дыра» — когда-то народное, а сейчас официальное название озера, куда сливали отходы Дзержинские предприятия. Карстовая воронка, заполненная черной жижой, 50 лет стекавшей сюда по трубам завода «Оргстекло».

Озеро площадью 1,5 га внесено в Книгу рекордов Гиннеса как «самый загрязненный малый водоем в мире».

До марта 2021 года точный химический состав отходов был неизвестен.

Общий объем отхода составляет порядка 50000 м³
(Данные гравirazведки, проведенной сотрудниками МГУ имени М.В.Ломоносова).



Выполненный объем работ по химическому анализу

Тщательная работа по отбору проб и пробоподготовке (установление фазового состава)

Трудоемкие методы классической «мокрой» химии

Привлечение **целого комплекса высокоинформативных хроматографических и спектральных методов (15)** для идентификация состава проб и установления их количественных характеристик:

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС)

Пиролитическая ГХ-МС

Ионная хроматография

Высоко-эффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с различными детекторами

МАЛДИ масс-спектрометрия

ЯМР (^1H , ^{13}C)

Термогравиметрический анализ

ИК-спектроскопия

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Рентгенофазовый анализ

Рентгено-флуоресцентный анализ

ИСП-АЭС

ИСП-МС и некоторые другие

УСЛОВИЯ РАБОТЫ (04.05.2021)



УСЛОВИЯ РАБОТЫ (04.05.2021)



Характеристика полигонов «Солзанский», «Бабхинский» Байкальского Целлюлозно-Бумажного Комбината



Схема карт-котлованов полигона «Солзанский»



Схема карт-котлованов полигона «Бабхинский»

Карты полигона «Солзанский»:

Объем – около 4,2 млн. т.

Содержимое - шлам-лигнин, смесь золошлаков и шлам-лигнина, загрязненная надшламовая вода, золошлаки, коросодержащие отходы, твердые бытовые отходы и строительные отходы.

Карты полигона «Бабхинский»:

Объем – более 2 млн. т.

Содержимое – золошлаки, твердые бытовые отходы и строительные отходы.

Очистные сооружения ОАО «БЦБК»:

Объем – до 250 тыс. м³

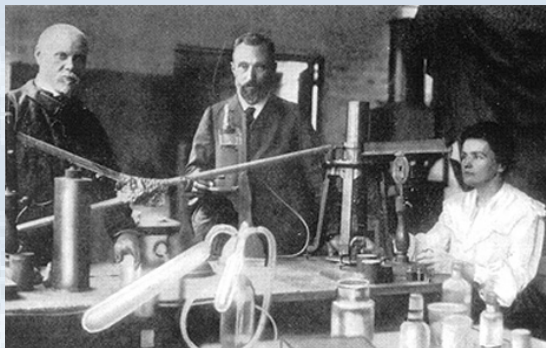
Содержимое - щелокосодержащая жидкость.



Площадка размещения цеха очистных сооружений

Технологическая схема для очистки щелокосодержащей жидкости и надшламовой воды





1896 год

Этап
фундаментальных
исследований



1932 – 1934 – 1938 – 1942

Оружейный этап



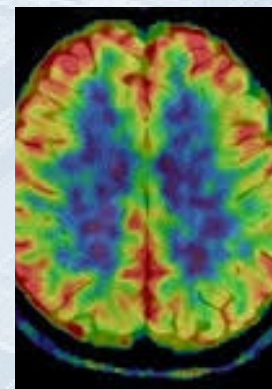
Мирный этап



Радиохимическая
технология



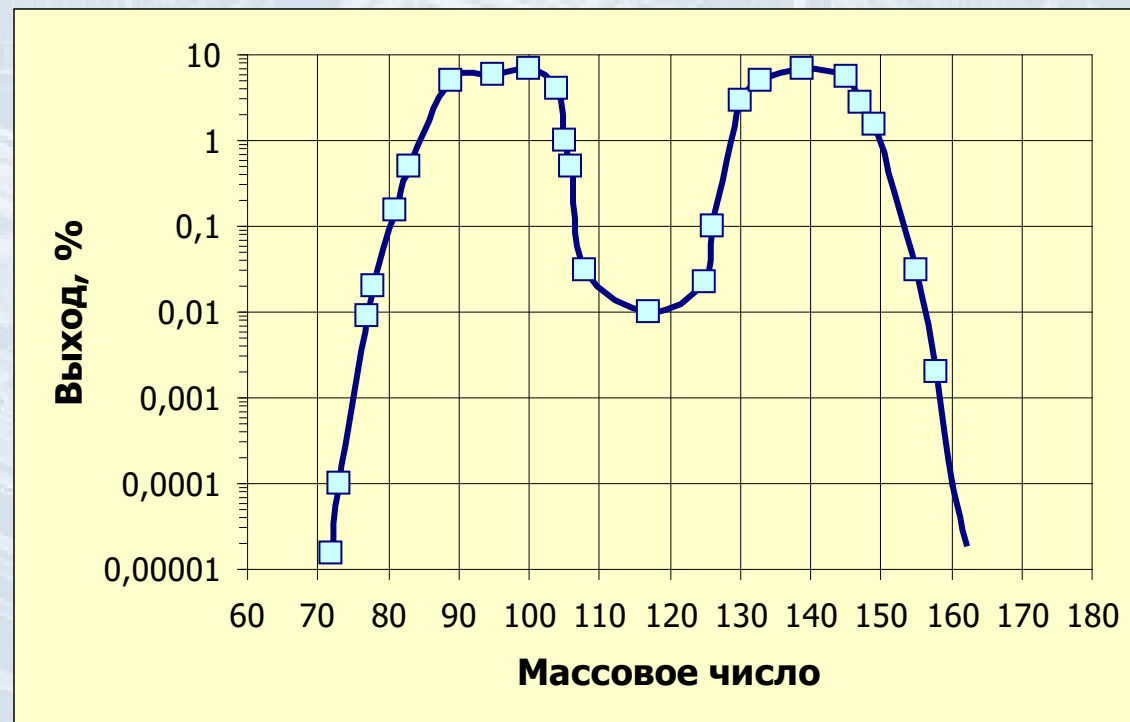
Окружающая
среда



Ядерная
медицина

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ЯДЕРНОМ РЕАКТОРЕ

- Продукты деления - ^{137}Cs (30 лет), ^{90}Sr (28 лет), ^{152}Eu (13,5 лет), ^{154}Eu (8,6 лет), ^{131}I (8 сут), ^{99}Tc (211000 лет) и др.
- Продукты активации - ^{60}Co (5 лет), трансурановые элементы.



Деление ядер ^{235}U тепловыми нейтронами

Продукты деления урана под действием тепловых нейтронов

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	'Ln'	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	'An'	Rf	Ha	Sg												
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



Actinides



Activation Products

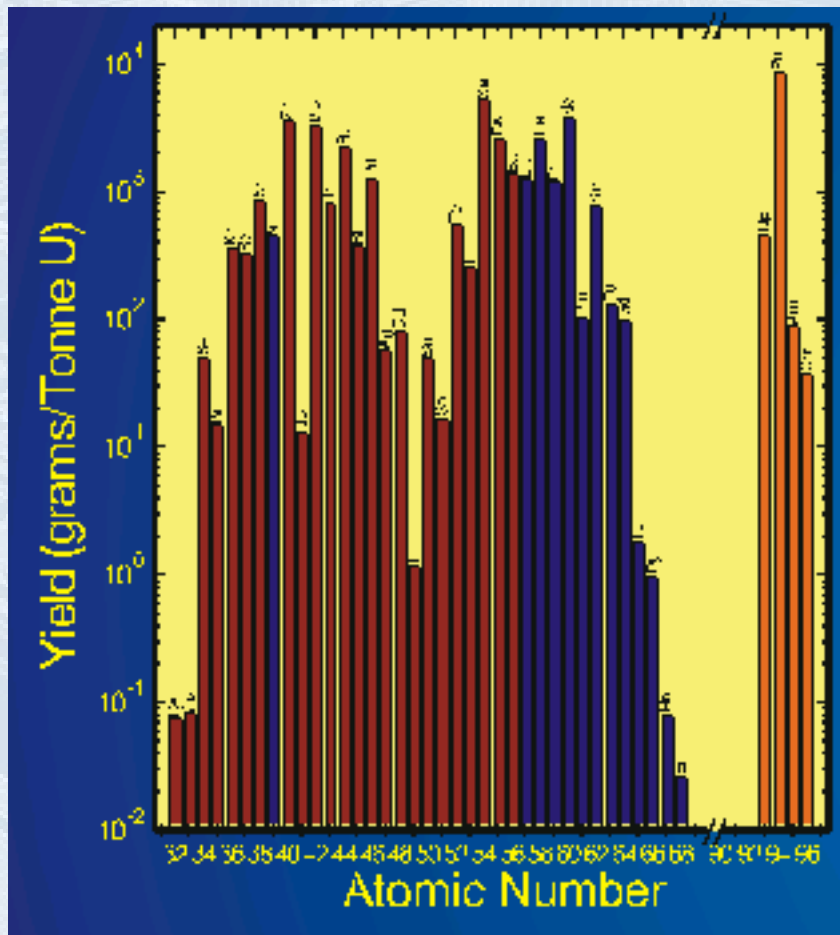


Fission Products



Actinide decay daughters

Состав отработанного ядерного топлива



^{238}U (942kg), ^{236}U (4.5kg), ^{235}U (8kg),
 ^{234}U (120g), ^{237}Np (482g), ^{238}Pu (168g),
 ^{239}Pu (5,260g), ^{240}Pu (2,160g), ^{241}Pu (1,008g),
 ^{242}Pu (352g), ^{241}Am (44.1g), $^{242\text{m}}\text{Am}$ (0.4g),
 ^{243}Am (91.2g), ^{242}Cm (5.82g), ^{243}Cm (0.12g),
 ^{244}Cm (31.1g), ^{245}Cm (1.76g)

Активность топлива:

14 410 000 Ки – после
разгрузки

1 497 000 Ки – 1 год

394 000 Ки – 10 лет

39 800 Ки – 100 лет

1 590 Ки – 1000 лет

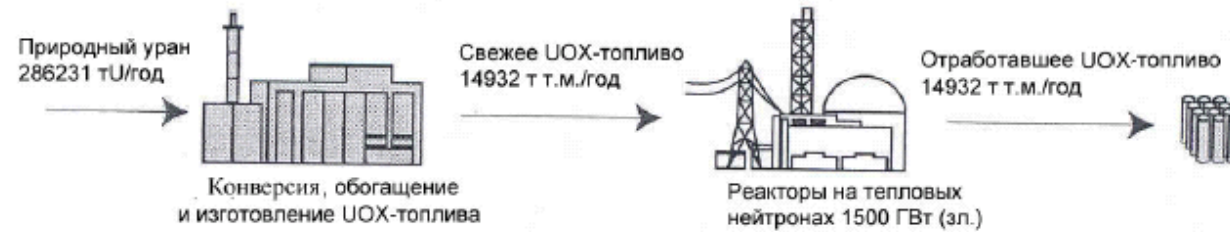
820 Ки -1000 лет (без урана и
плутония)

18 Ки – 1000 лет (без
актинидов)

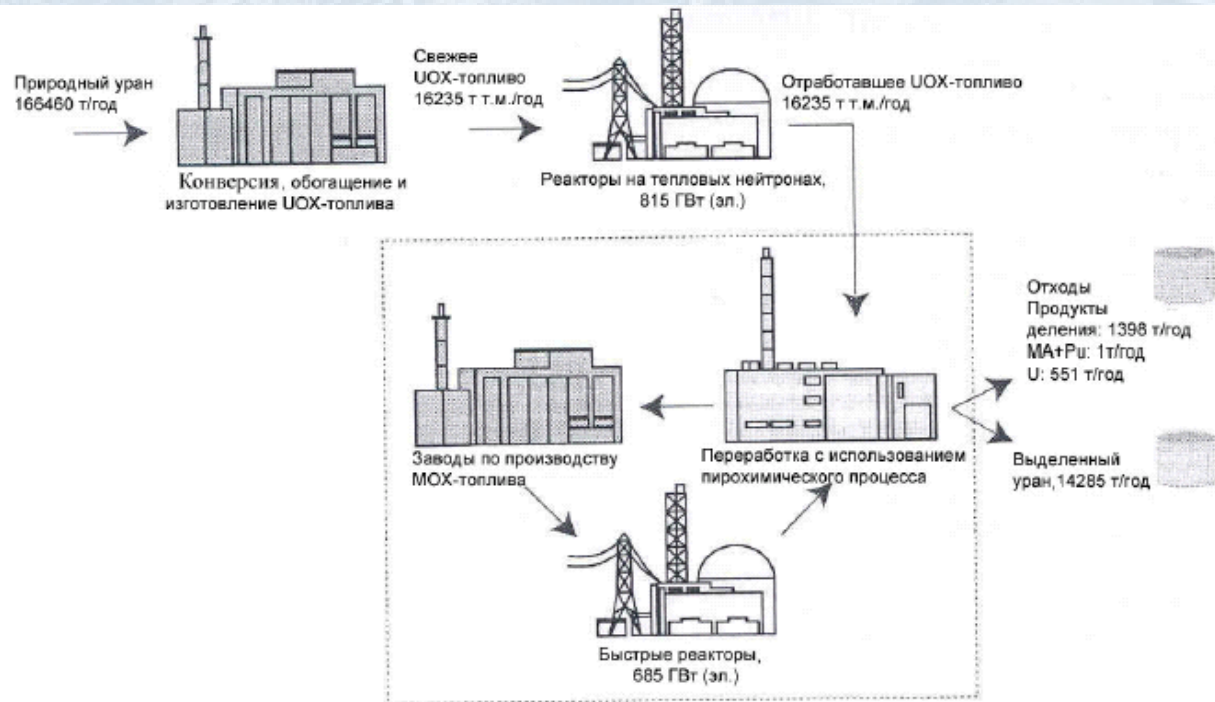
Виды ядерного топливного цикла:

Открытый

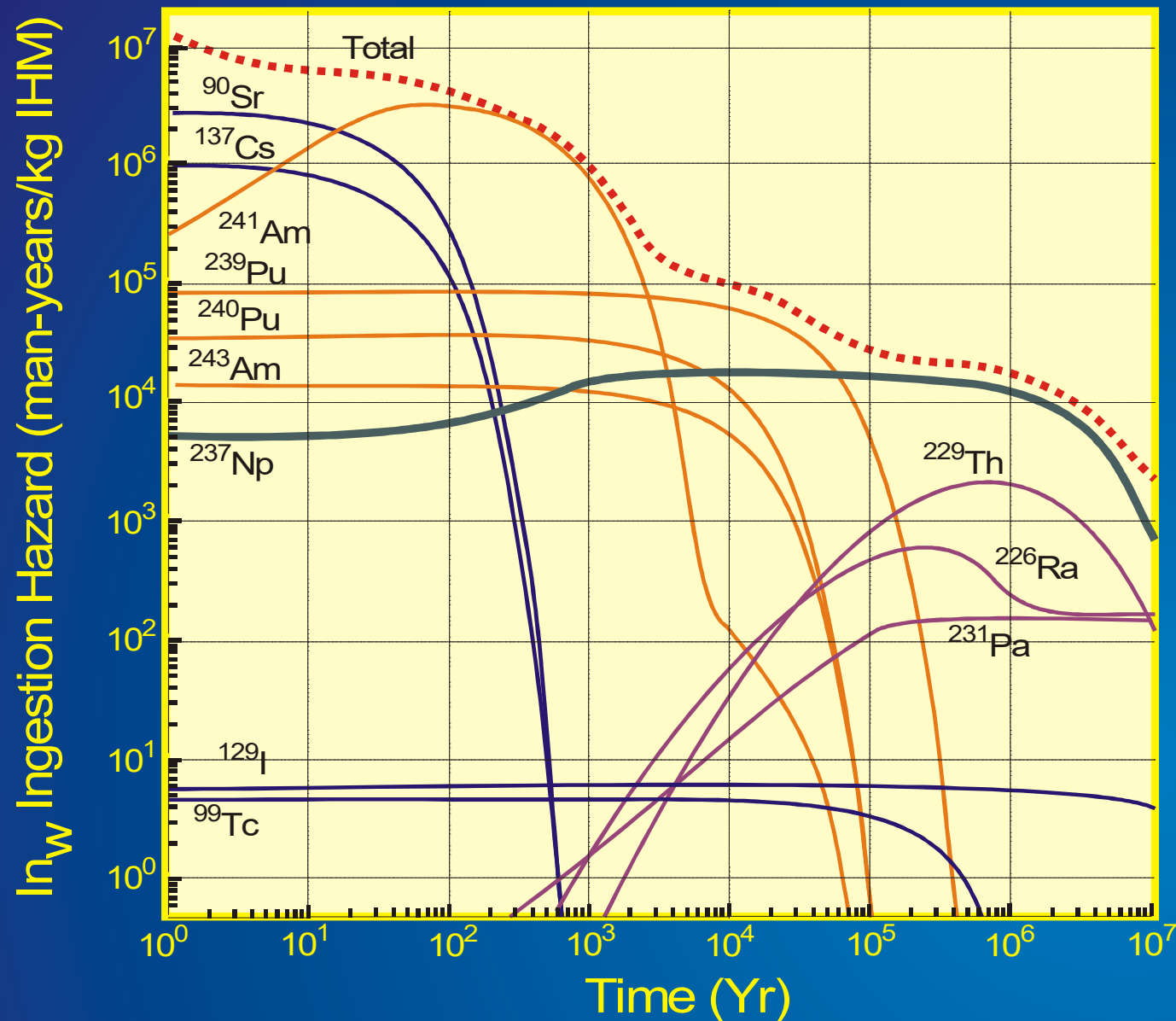
Высокая глубина выгорания: 100 ГВт сут/т т.м.



Закрытый

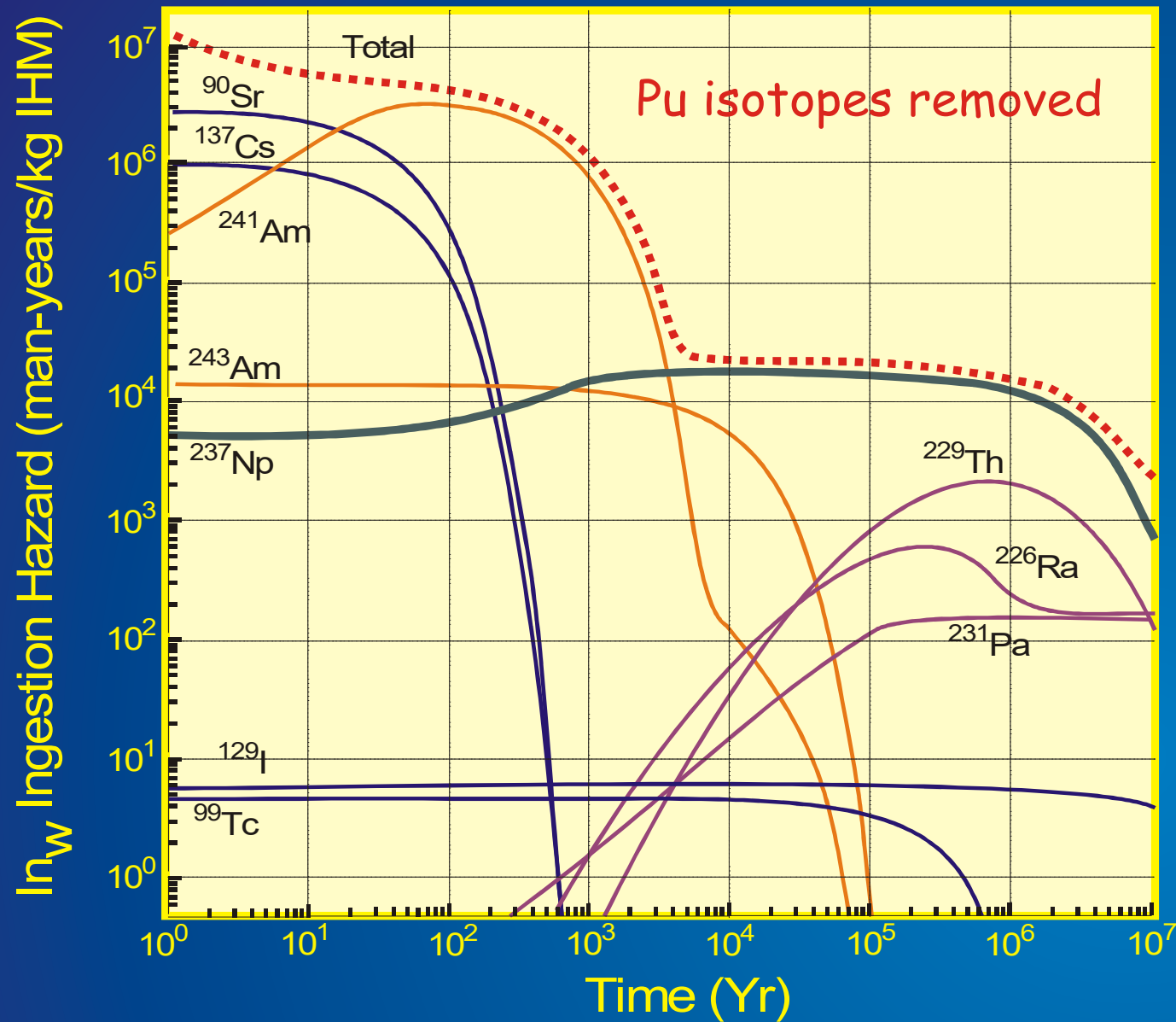


Radiotoxicity as Ingestion Hazard



$\text{In}_w = A/\text{ALI}$ (man-years/kg spent fuel)
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

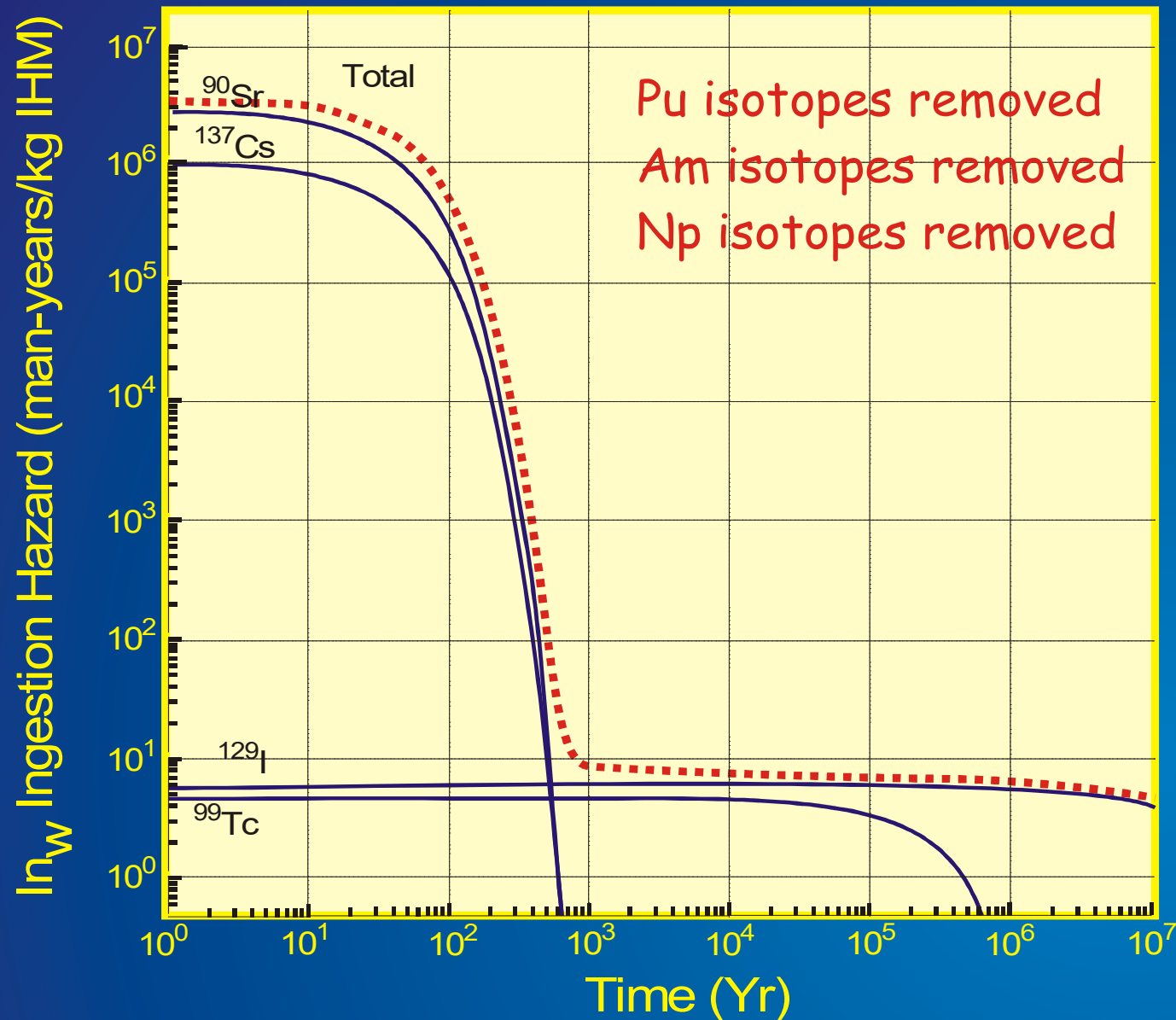
Radiotoxicity as Ingestion Hazard




$\text{In}_w = A/\text{ALI}$ (man-years/kg spent fuel)
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

$\text{In}_w = A/\text{ALI}$ (man-years/kg spent fuel)
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

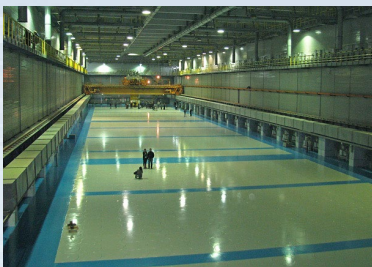
Radiotoxicity as Ingestion Hazard



$\text{In}_w = A/\text{ALI}$ (man-years/kg spent fuel)
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)



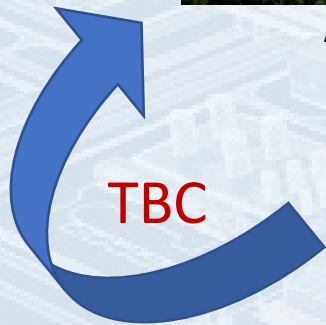
Современные технологии замыкания ЯТЦ. Двухкомпонентная ядерная энергетика.



Хранилище ОЯТ



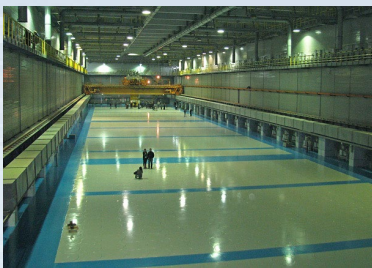
АЭС



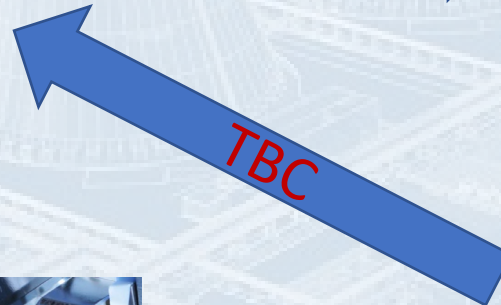
Обогащение урана
Фабрикация топлива



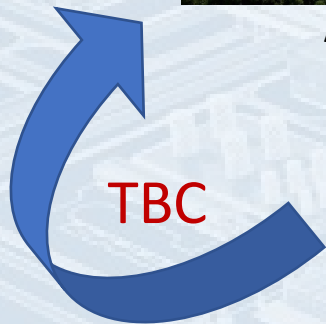
Добыча и извлечение урана



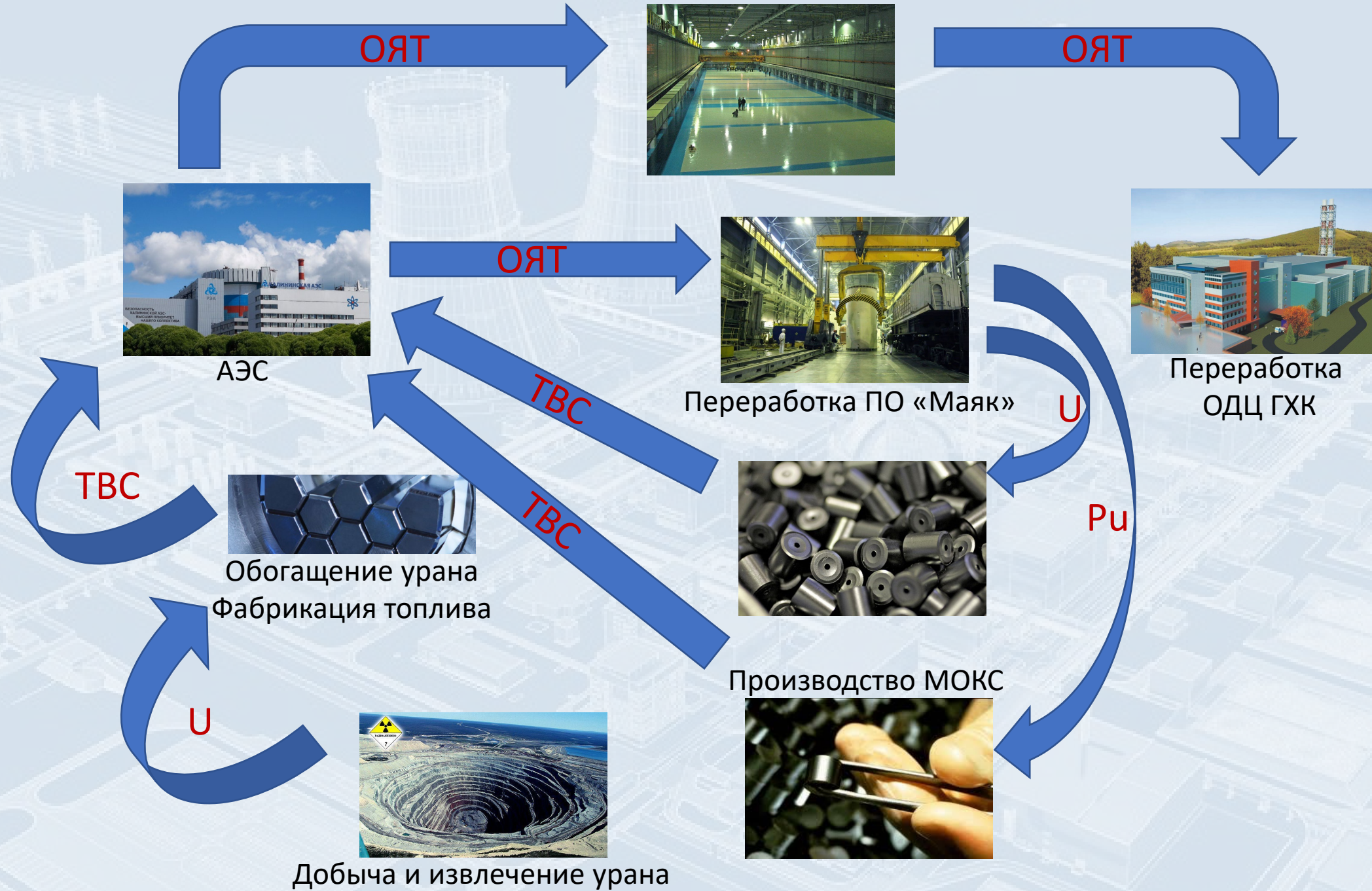
АЭС



Обогащение урана
Фабрикация топлива



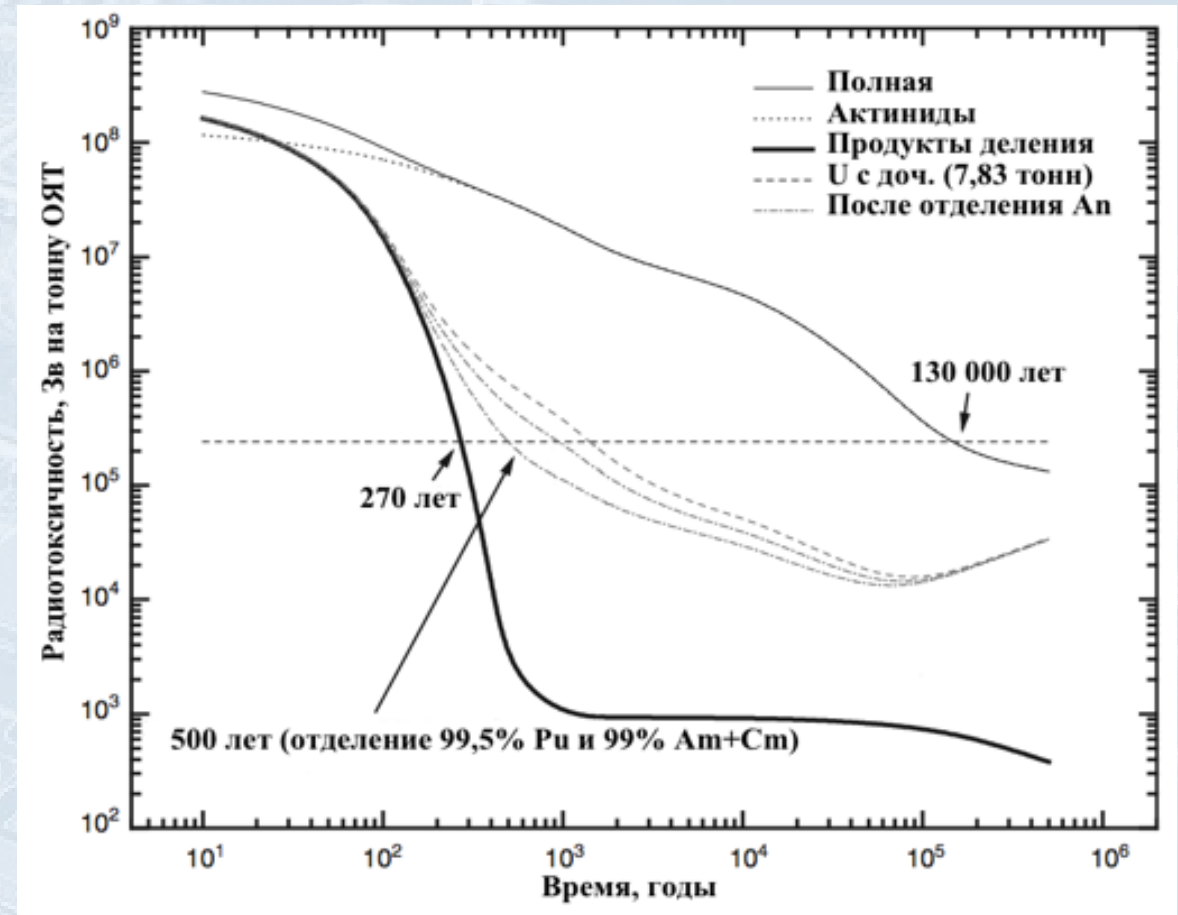
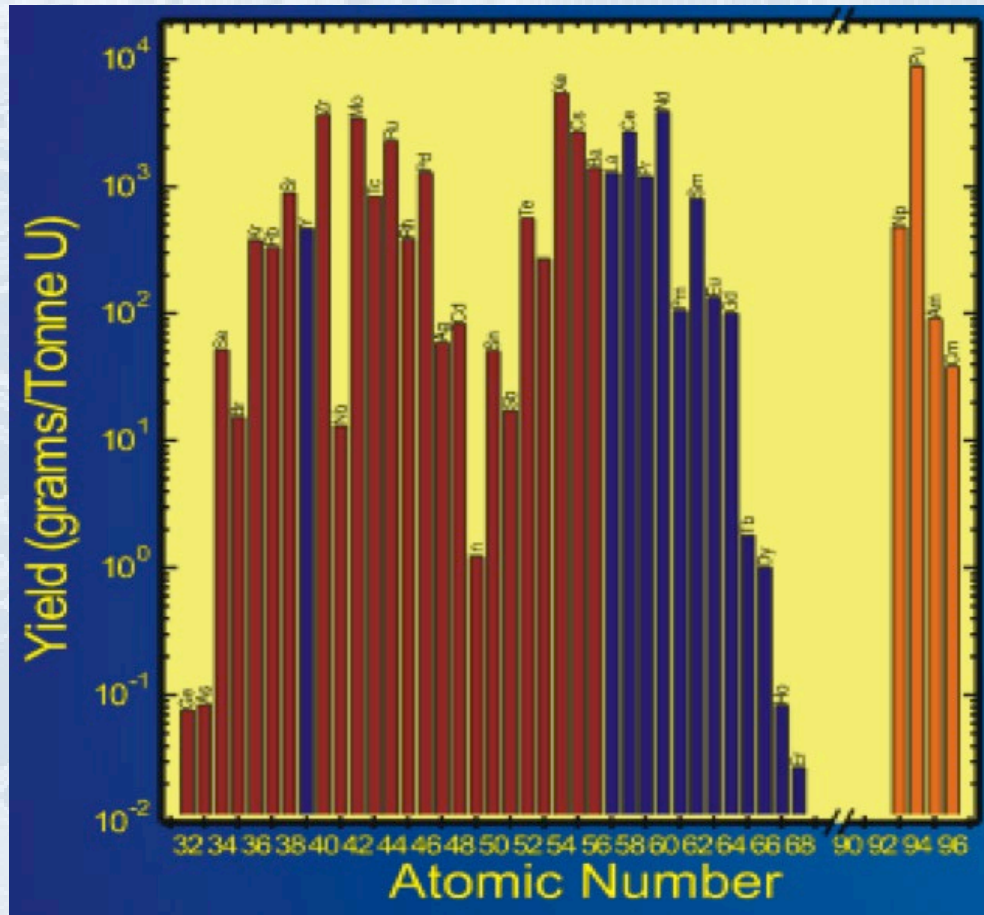
Добыча и извлечение урана





Новые радиохимические технологии замыкания ЯТЦ

В мире накоплено более 300 тысяч тонн ОЯТ,
Переработано около 100 тысяч тонн,
Ежегодно из реакторов выгружается около 10 тысяч тонн ОЯТ
В России накоплено более 24 тысяч тонн ОЯТ и каждый год добавляет к этой цифре ещё 650 тонн



Факты:

- Добыча урана – СССР – 16-18 тыс. тонн в год, Россия - около 3 тыс. тонн (около 5 % мирового производства);
- В мире функционирует 450 коммерческих реакторов, которые потребляют в год 67 тысяч тонн урана. **Это означает, что производство топлива из природного урана обеспечивает лишь 60 % объёма его потребления;**
- 93 % урана добывается шахтным способом и лишь 7 % - методом подземного выщелачивания;



**Двухкомпонентная АЭ – сокращение добычи урана –
решение экономической и экологической проблемы**

Фракционирование радиоактивных отходов. Разделение близких по свойствам элементов- $\text{Eu}^{3+}/\text{Am}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$

^{152}Eu – 13.5 года

^{154}Eu – 8.6 года

^{241}Am – 432 года

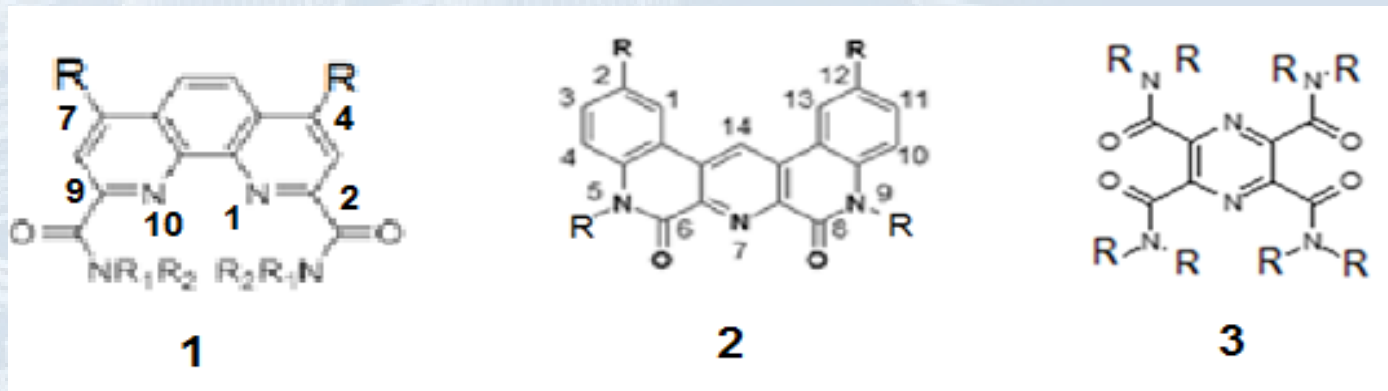
^{243}Am – 7370 года

^{244}Cm – 18.1 лет

- ☐ Квантово-химические расчеты
- ☐ Методы машинного обучения
- ☐ Проведение лабораторных экстракционных исследований
- ☐ Испытание радиационной и гидролитической стойкости, испытание на пожаровзрывобезопасность
- ☐ Проведение динамических испытаний на следовых и макро-количествах радионуклидов

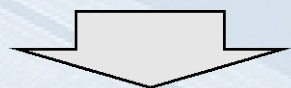
Разделение близких по химическим свойствам элементов

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.

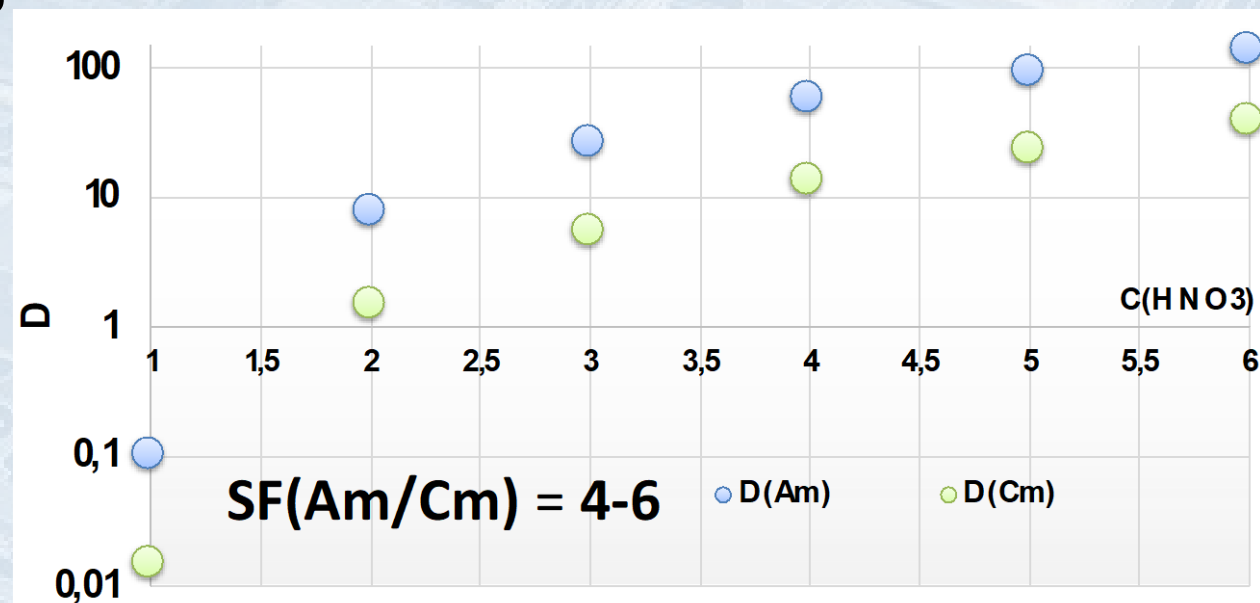


Принципиально новый подход к поиску селективных по отношению к An(III) лигандов
Расчёт структуры и разности энергий образования комплексов с Am(III) и Eu(III)

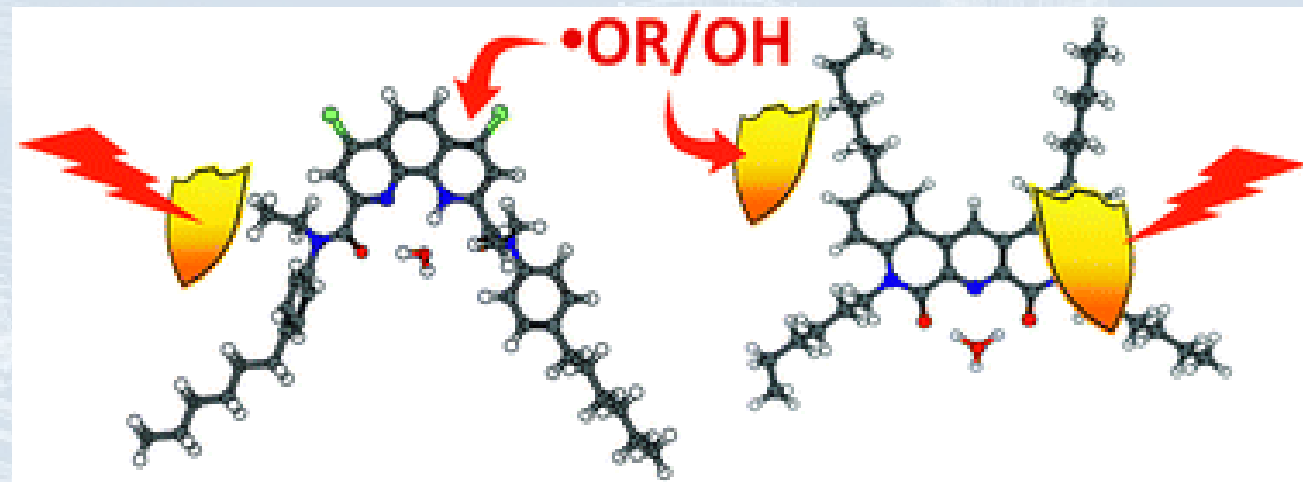
$$-RT \ln SF_{Am/Eu} = \Delta \Delta G_{298}^{eq}(Am-Eu)$$



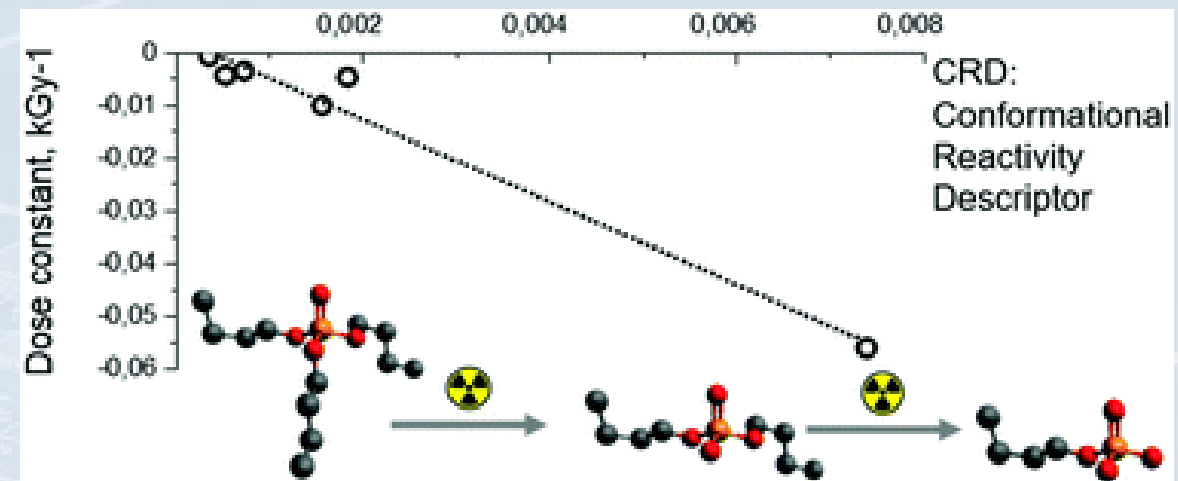
Предсказание
коэффициентов разделения



ПРЕДСКАЗАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЛИГАНДОВ

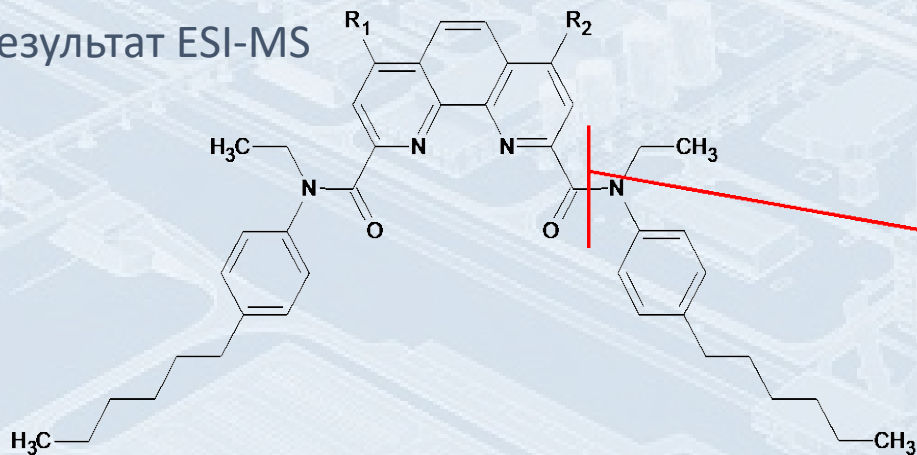


Прогноз основных реакционных центров и продуктов радиолиза

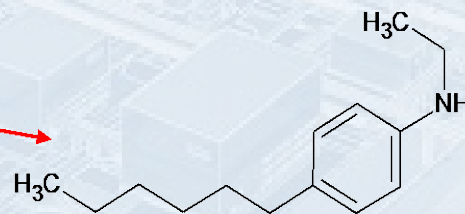


Количественная модель для прогнозирования радиационной стойкости

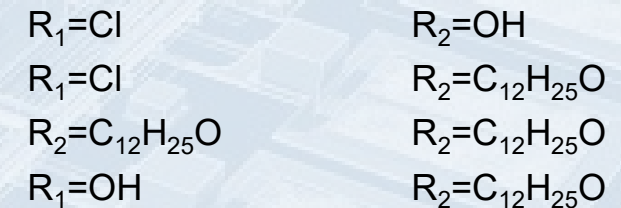
Результат ESI-MS



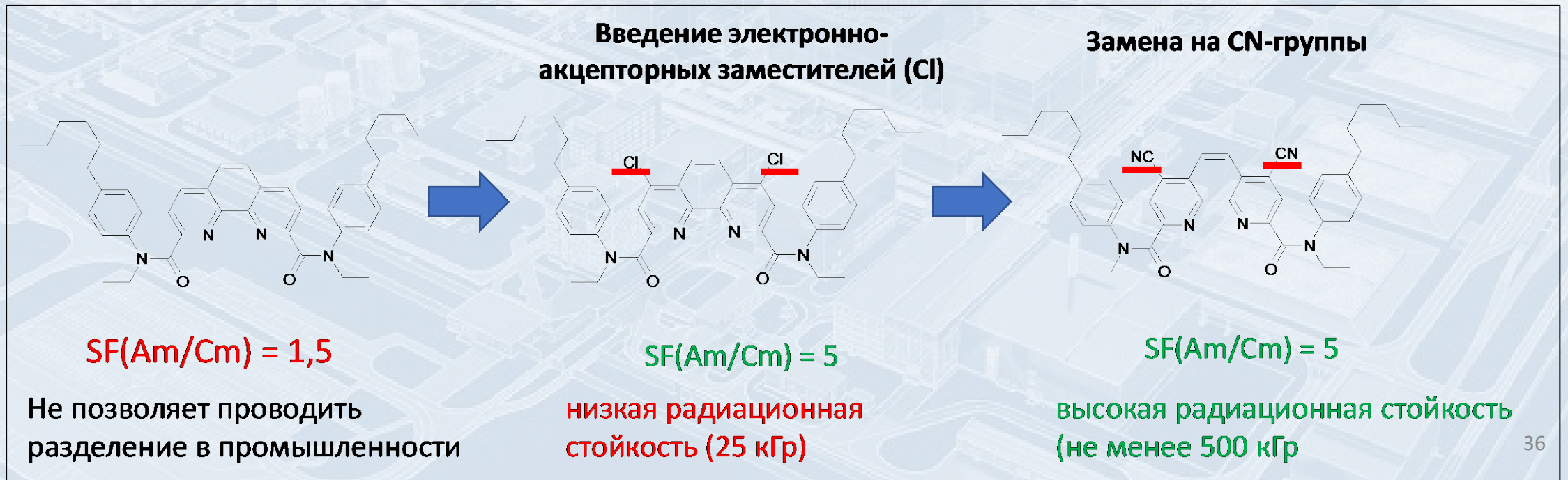
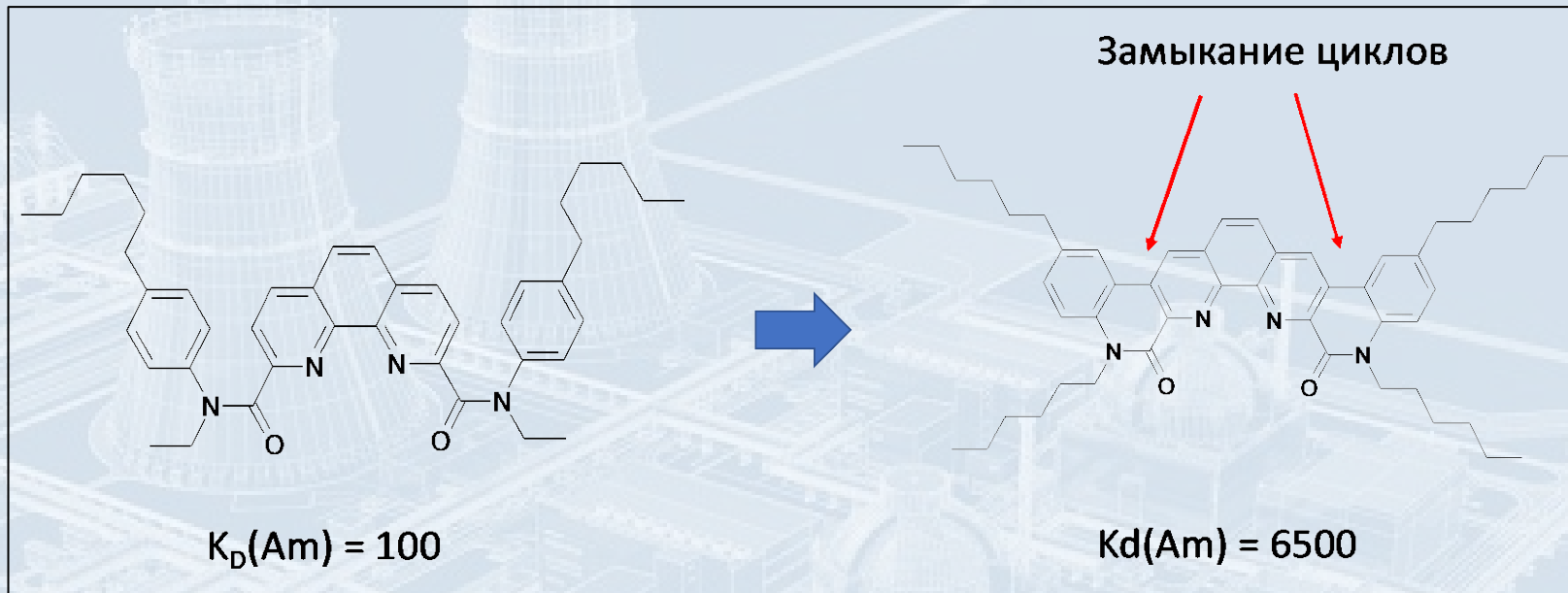
Основной продукт радиолиза:



Побочные продукты радиолиза:



НАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛИГАНДОВ



ПРАКТИЧЕСКИЙ РЕЗУЛЬТАТ

Разработка высокоселективного и радиационно-стойкого экстрагента для разделения пары Am(III)/Cm(III)



$SF(\text{Am}/\text{Cm}) = 7,$

Радиационная стойкость от 500 кГр (облучение электронами)

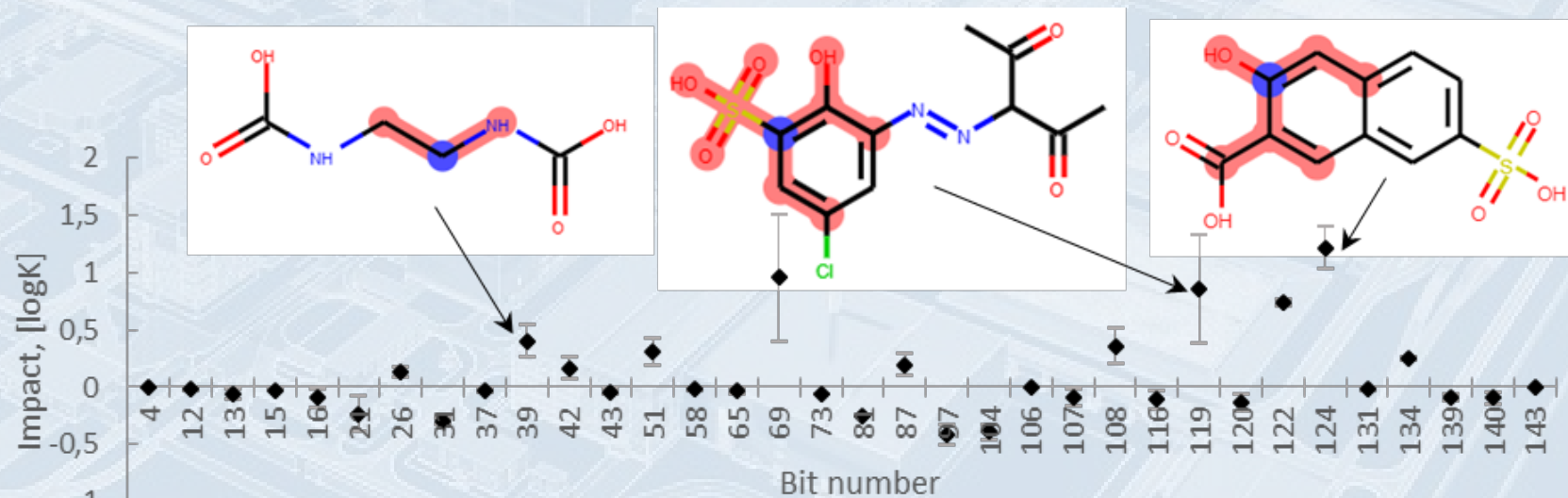
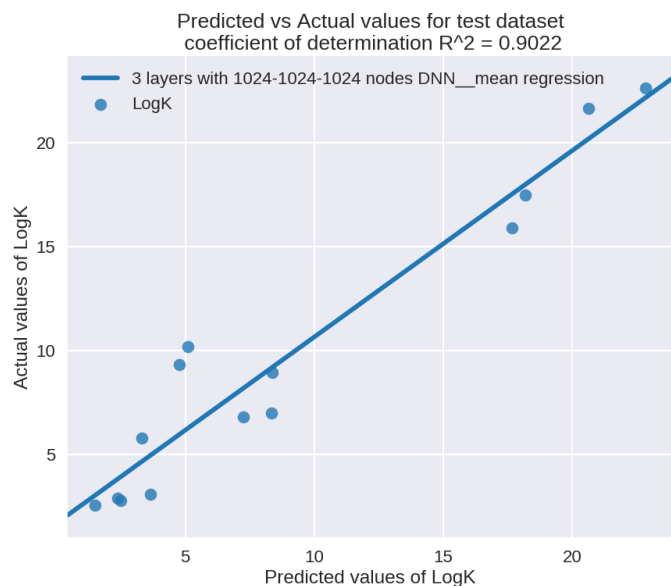
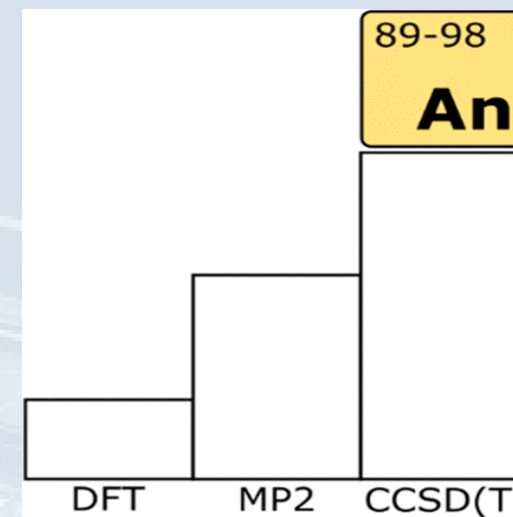
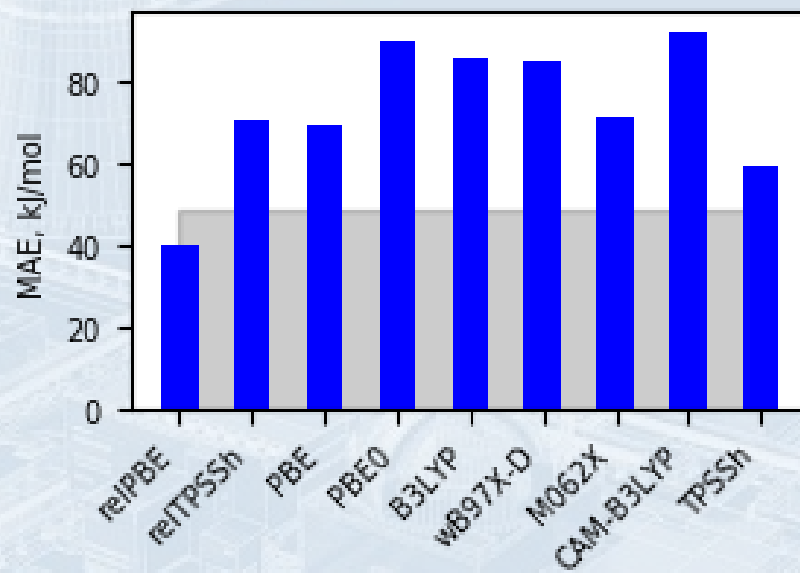
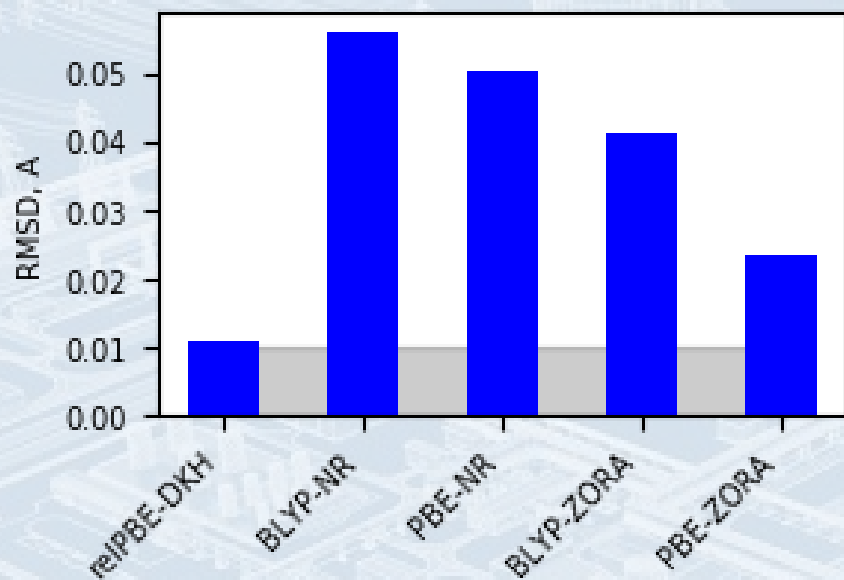
Растворимость 0,1 М

Продукт «Am»

Чистота: 99,8 – 99,9 %

Выход: 99,7-99,9%

Новые базы данных и модели машинного обучения



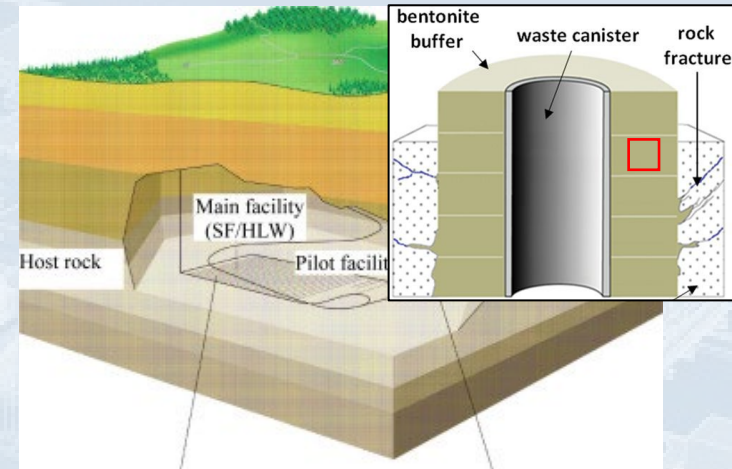
Геохимические барьеры из глин

- Определение коэффициентов диффузии и активной пористости ИБ для несорбируемых трассеров
- Влияние сухой плотности ИБ на диффузию
- Влияние минералогического состава ИБ на диффузию
- Возможность предсказания диффузионных свойств по минералогическому составу и пористости
- Возможность экстраполяции результатов на другие глины/смеси

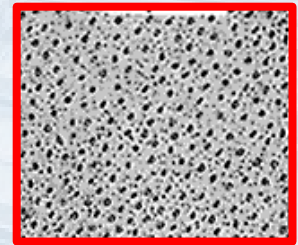
РАО



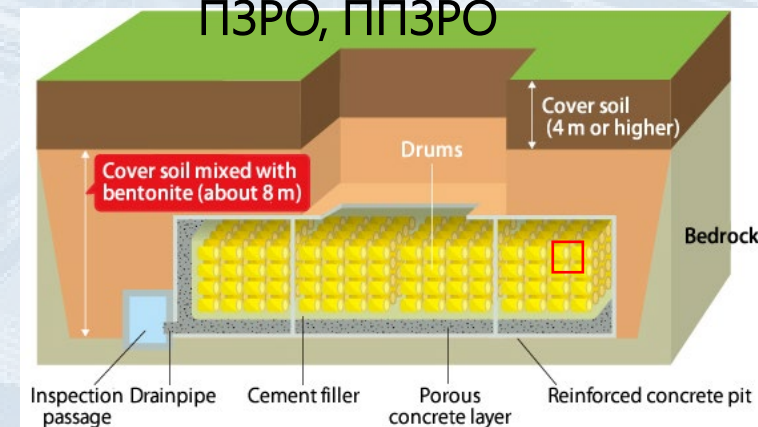
ПГЗРО



Гомогенная среда

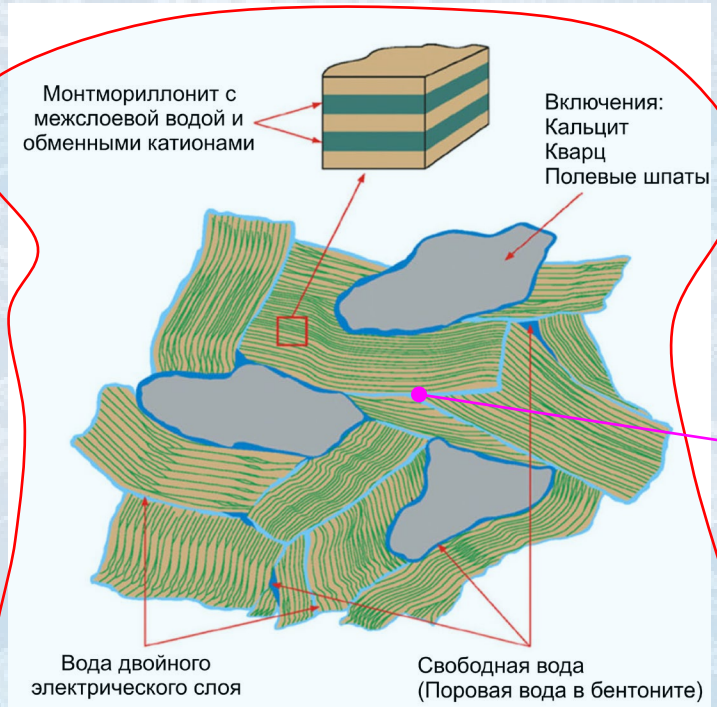


ПЗРО, ППЗРО

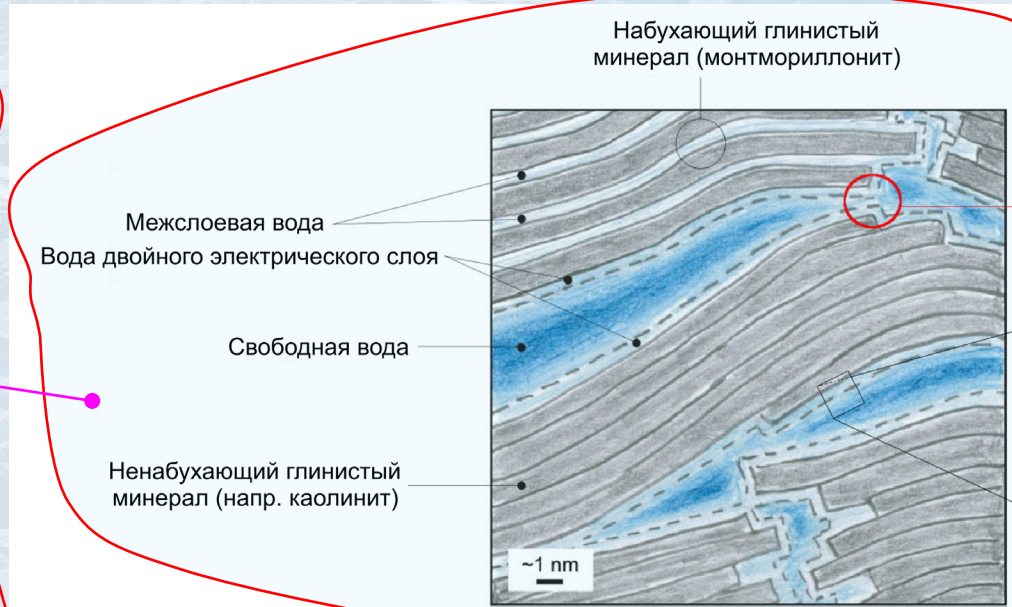


Предпосылки анионного исключения

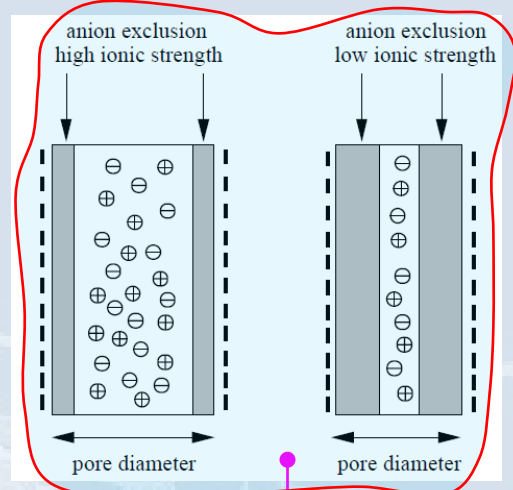
Масштаб образца



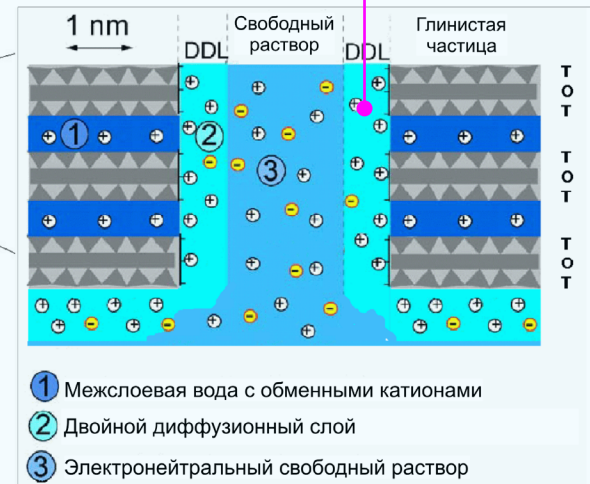
Масштаб пор



Влияние ионной силы



Контакт двойных электрических слоев блокирует миграцию анионов



Реализация диффузионного эксперимента

- Отбор проб раз в ~ 12 или ~ 24 часа
- Измерения радиации на Perkin Elmer Quantulus 1220
- Постоянная температура в лаборатории от 20 до 25 °C

Измерение в отобранной пробе (срм)

$$N_{\text{реальное}}^{t_i-\text{пробы}} = N_{\text{отбор}}^{t_i-\text{пробы}} - N_{\text{фон}}^{t_i-\text{пробы}}$$

Общее содержание в контейнере (срм)

$$N_{\text{итог}}^{\Delta t_i} = \frac{N_{\text{реальное}}^{t_i-\text{пробы}}}{V_{\text{измерения}}} V_{\text{контейнера}} + \frac{N_{\text{реальное}}^{t_i-\text{пробы}}}{V_{\text{измерения}}} V_{\text{мертвый}} - \frac{N_{\text{реальное}}^{t_i-\text{пробы}}^{-1}}{V_{\text{измерения}}} V_{\text{мертвый}}$$

Расчет активности (Бк)

$$A^{\Delta t_i} = \frac{N_{\text{итог}}^{\Delta t_i}}{60 f}$$

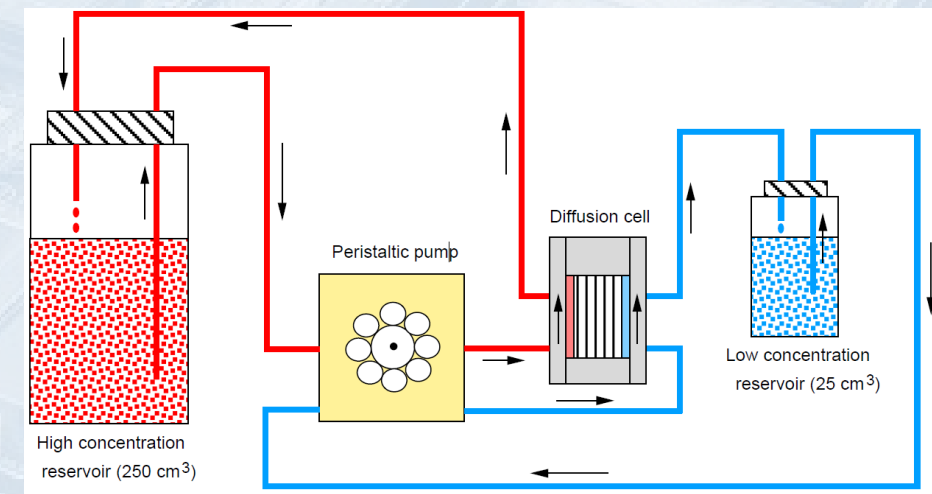
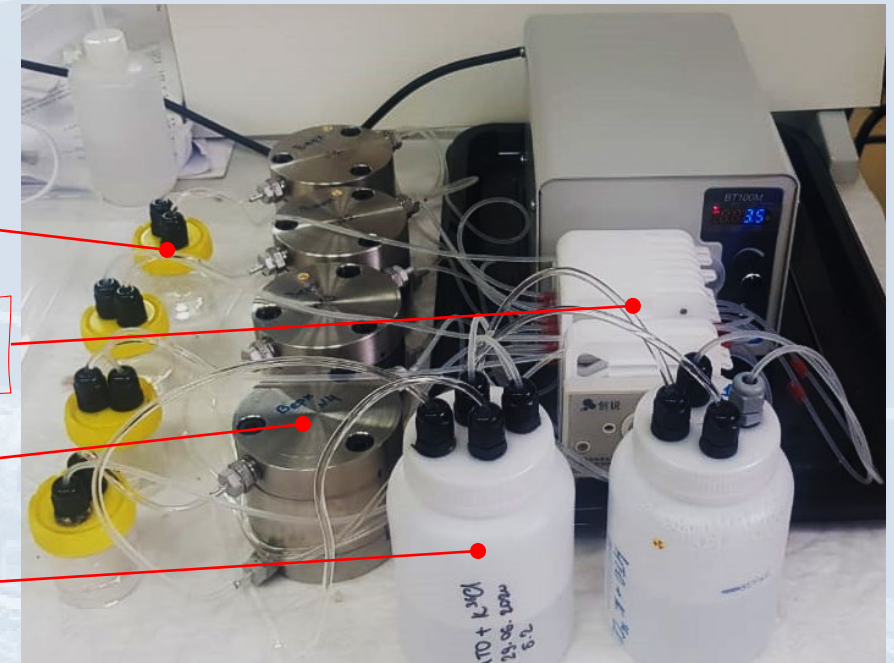
$f = 1$ для $^{36}\text{Cl}^-$
 $f = \sim 0.4-0.7$ для НТО

Емкость низкой концентрации

Перистальтический насос

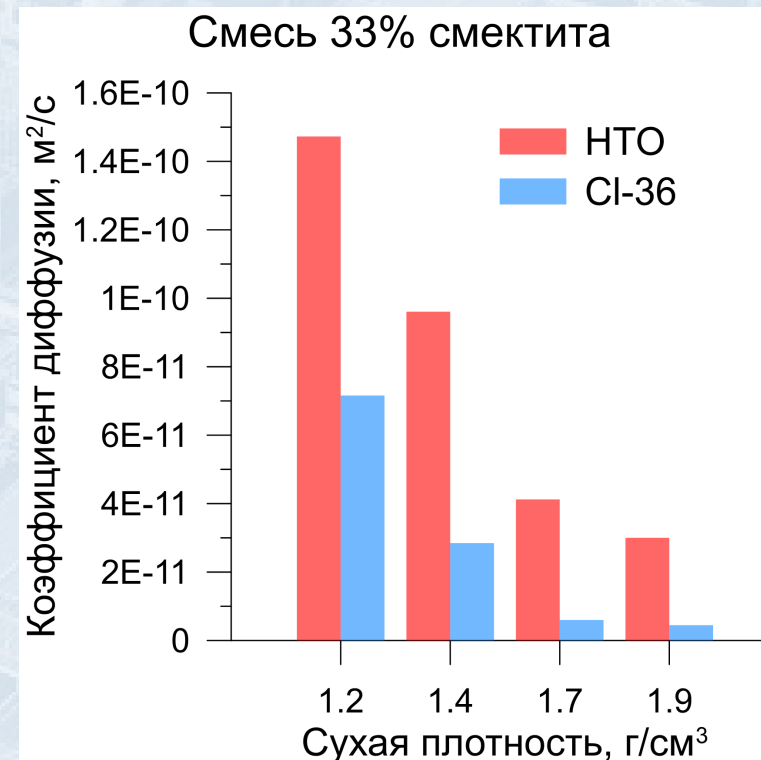
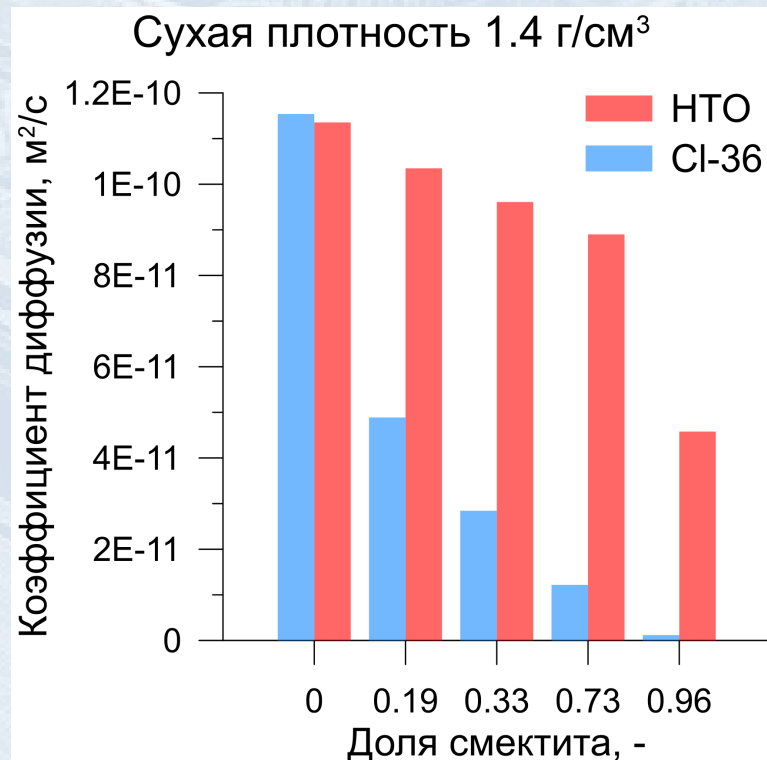
Диффузионная ячейка

Емкость высокой концентрации



Результаты: влияние доли смектита и сухой плотности

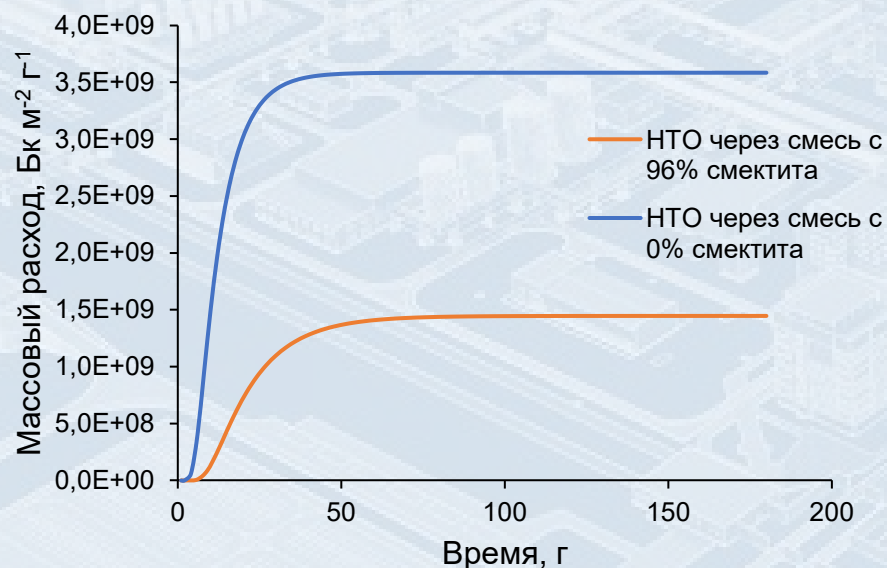
1. С увеличением доли смектита в барьерной смеси коэффициенты диффузии уменьшаются
2. С увеличением сухой плотности коэффициенты диффузии уменьшаются
3. С увеличением доли смектита, коэффициенты диффузии аниона Cl^{36} существенно уменьшаются. Данная тенденция будет характерна для всех анионов (Cl , I , Se , C , Tc)



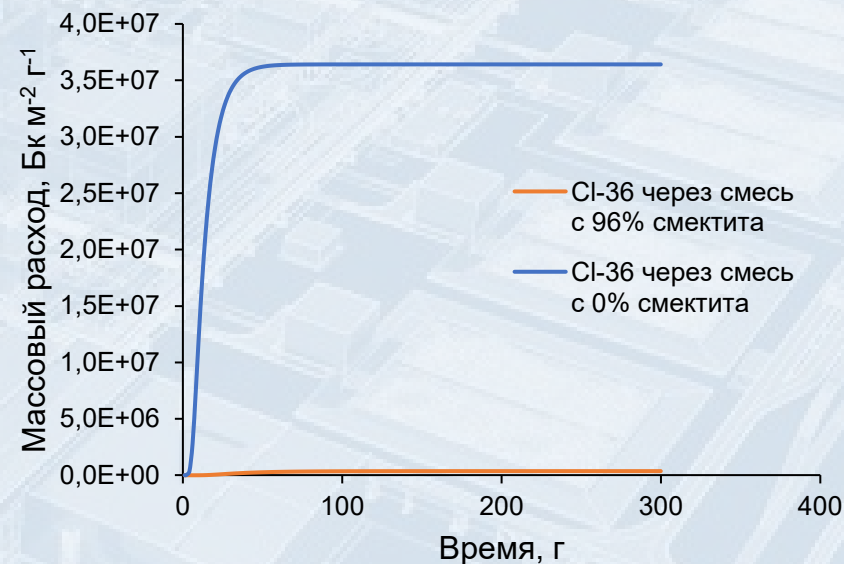
Аналитический расчет миграции через мнимый барьер

Для расчета миграции через мнимый барьер безопасности использовались следующие параметры:

1. Ширина барьера – 1 м
2. Коэффициенты диффузии и активной пористости – из вышеприведенных экспериментов для плотностей 1,4 г/см³
3. Концентрация в «источнике» - для НТО 1E+06 Бк/г , для CI-36 1E+04 Бк/г (максимальное содержание для твердых отходов, постановление РФ о критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к РАО от 19.10.12 №1069)
4. Радиоактивный полураспад не учитывался
5. Предполагается, что вышедшая активность через барьер сразу же «смывается» подземными водами, т.е. значения массового расхода через барьер **наибольшее**



Массовый расход НТО через барьер толщиной 1 м из смеси с 96% смектита в 2,5 раза меньше чем через смесь с 0% смектита



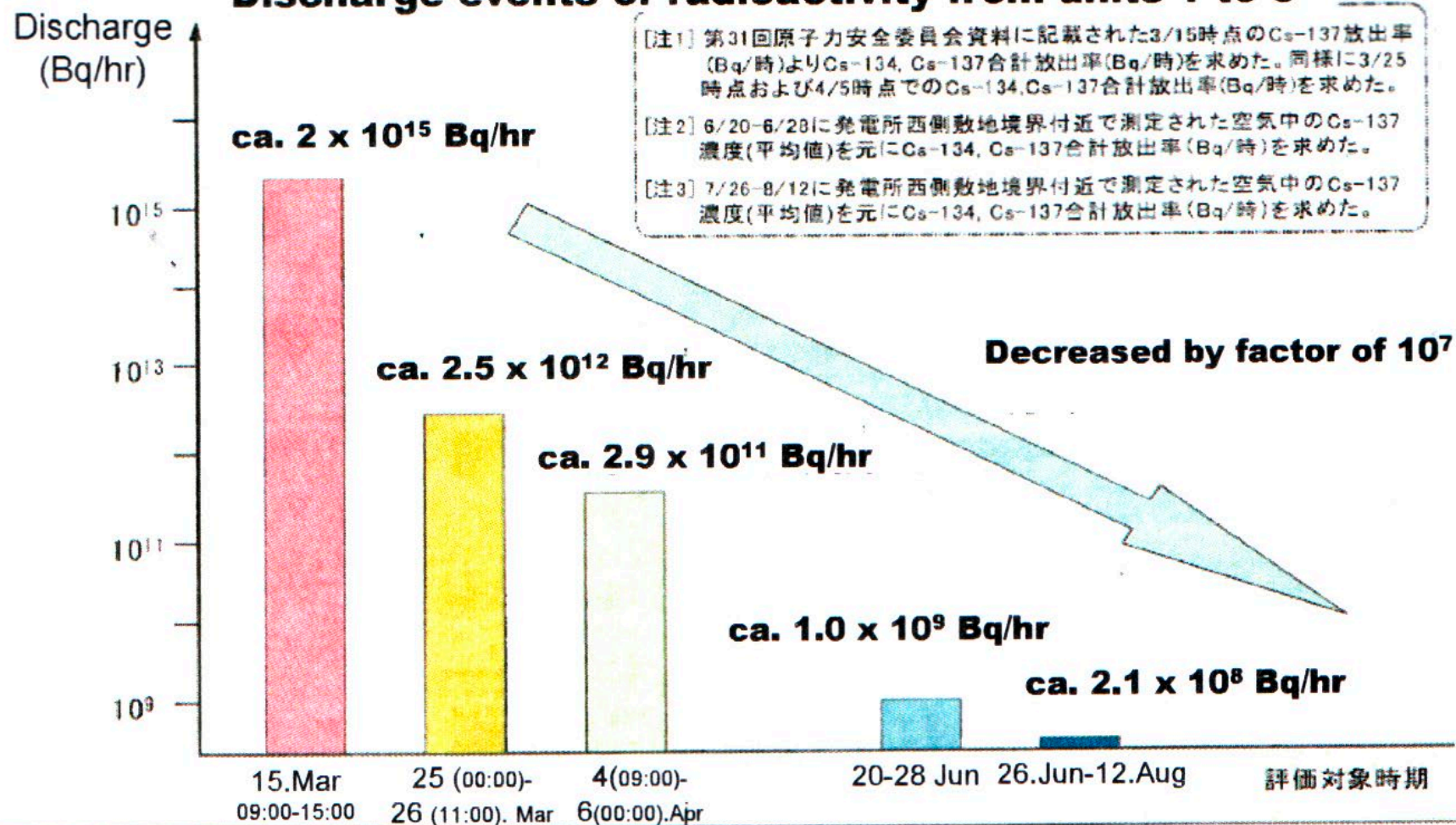
Массовый расход CI-36 через барьер толщиной 1 м из смеси с 96% смектита в 97 раз меньше чем через смесь с 0% смектита

Авария на АЭФ Фукусима



Реактор типа BWR

Discharge events of radioactivity from units 1 to 3



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

Fukushima Dai-ichi NPP

- To atmosphere *1

^{131}I : 1.3×10^{17} Bq

^{137}Cs : 1.1×10^{16} Bq

- To ocean *2

^{131}I : 2.8×10^{15} Bq

^{134}Cs : 0.94×10^{15} Bq

^{137}Cs : 0.94×10^{15} Bq

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

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

Total : 1.4×10^{19} Bq

^{131}I : 1.8×10^{18} Bq

^{137}Cs : 8.5×10^{16} Bq

^{90}Sr : 1.0×10^{16} Bq

Total Pu : 3×10^{15} Bq

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

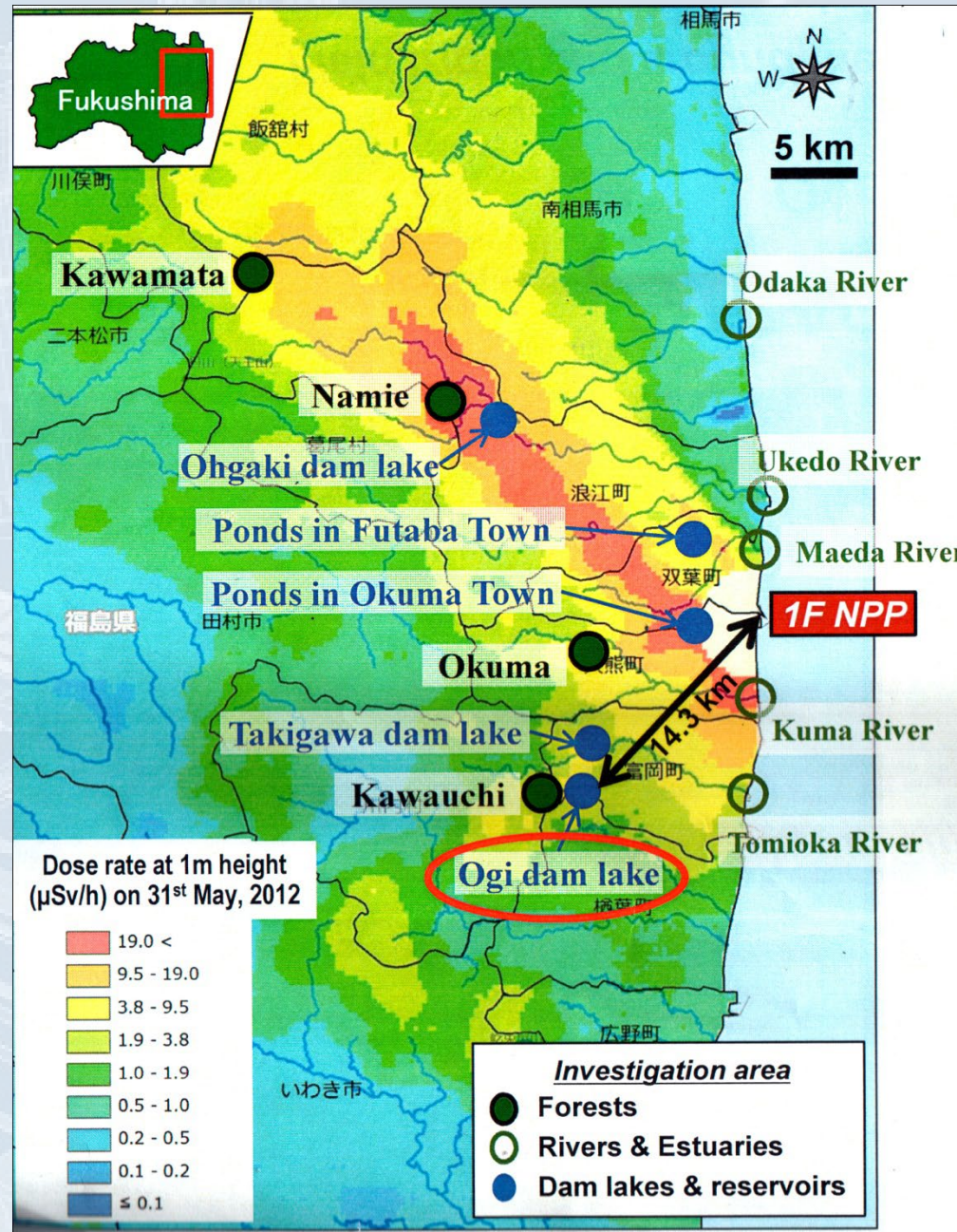
2. Land-use classification around the NPP site

Fukushima Dai-ichi NPP

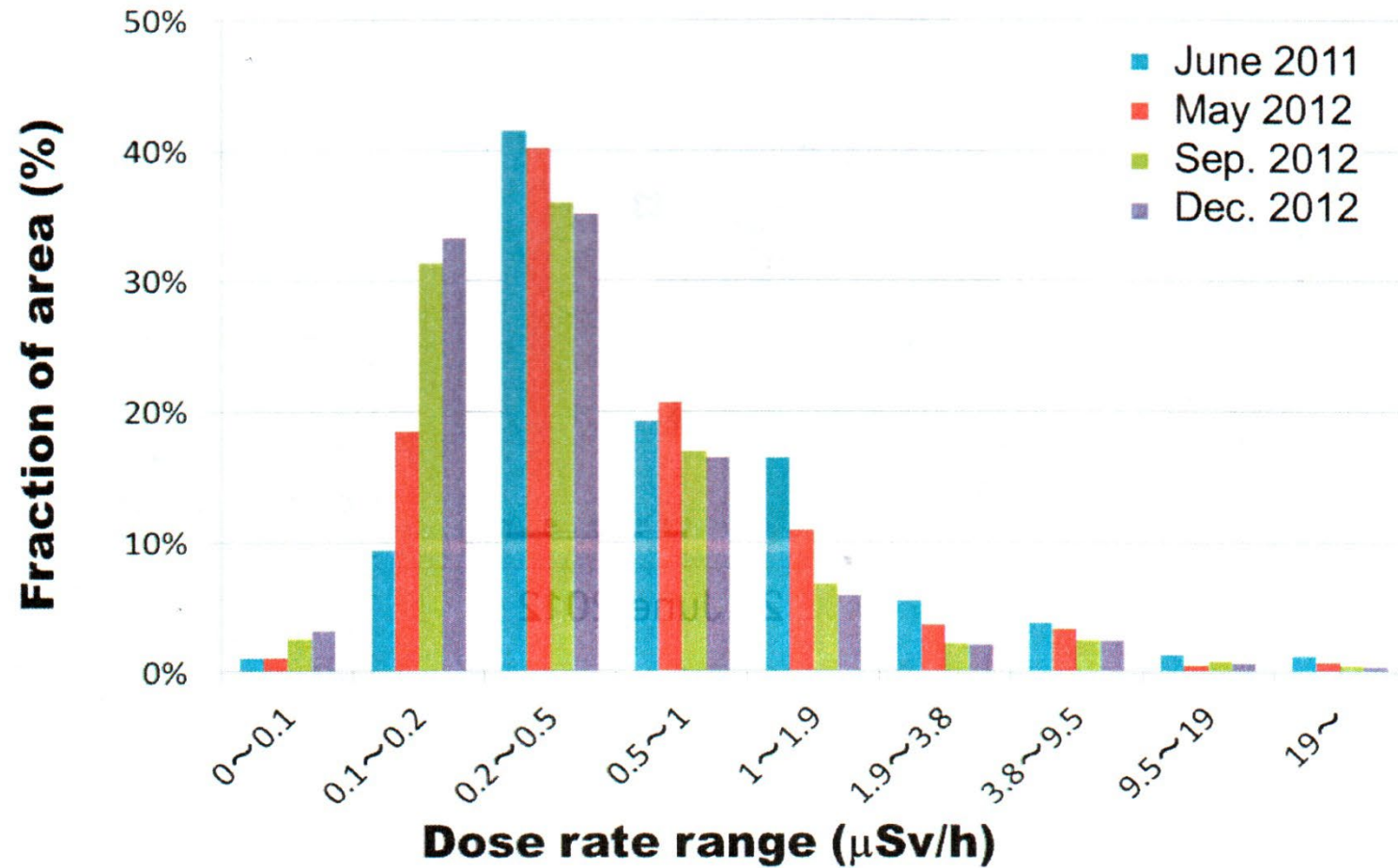
- Urban area; <5%
- Paddy field; <10%
- Other field; <10%
- Forest; > 75%

Chernobyl (Av. Belarus)

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

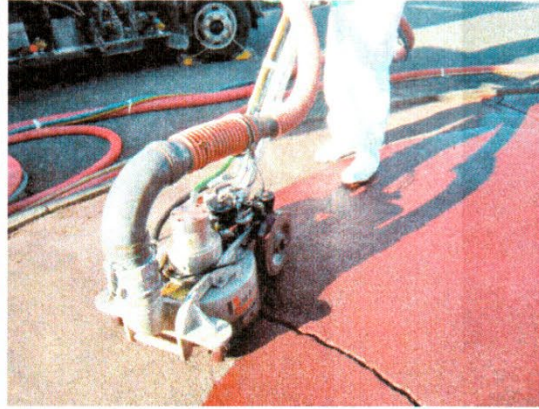


- Areas more than 0.2 $\mu\text{Sv/h}$ are decreasing, less than 0.2 $\mu\text{Sv/h}$ increasing.
- Nearly 70% of the total area has dose rates between 0.1-0.5 $\mu\text{Sv/h}$.



Clean-up of Roads and Pavement

◆ high pressure water

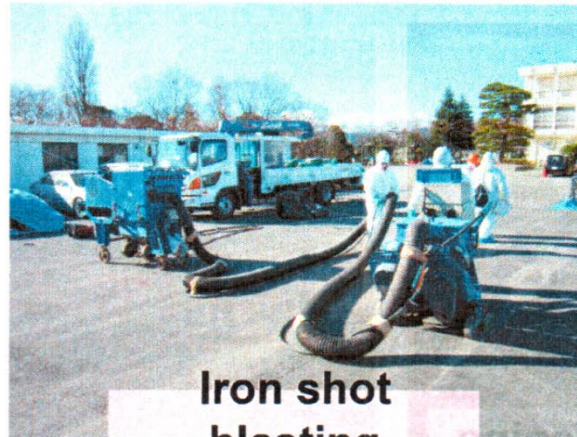


road cleaner

◆ surface stripping



◆ blasting



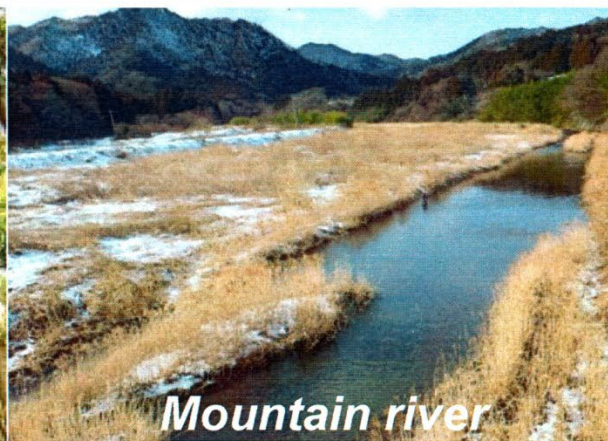
Iron shot
blasting



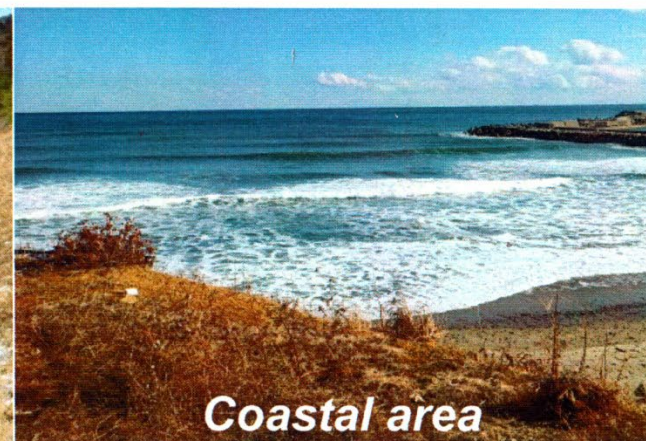
Ice blasting



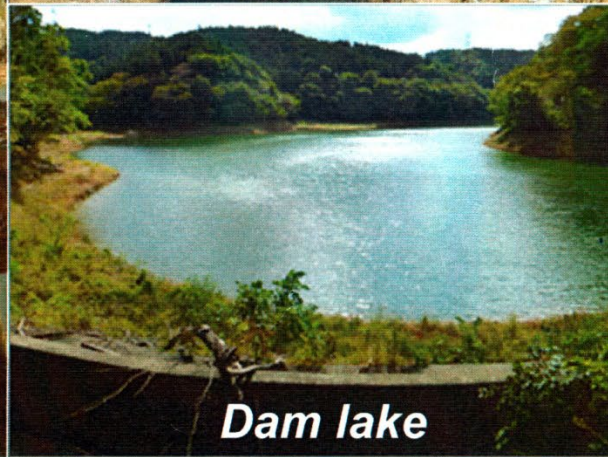
Mountain forest



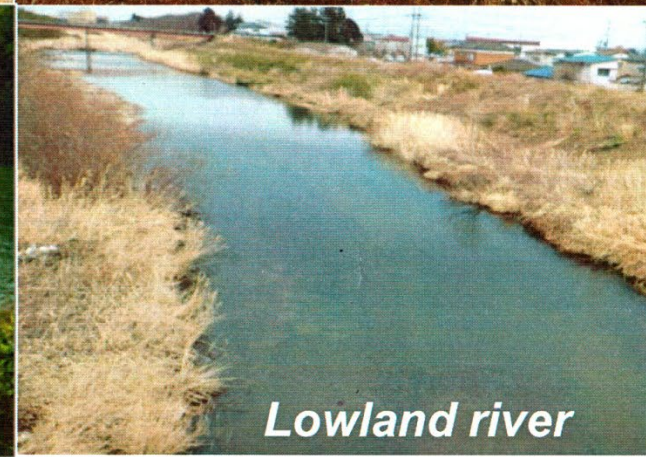
Mountain river



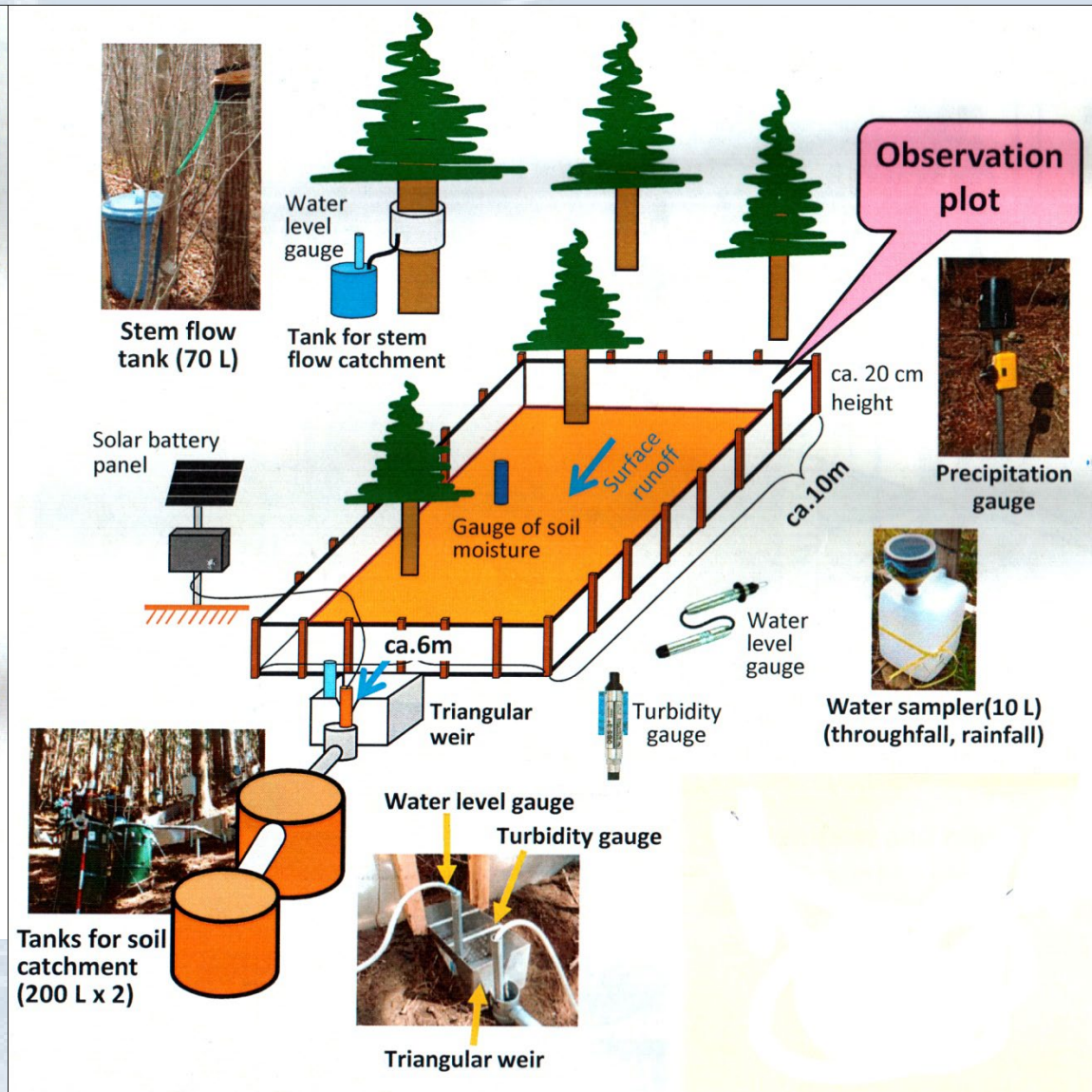
Coastal area



Dam lake



Lowland river

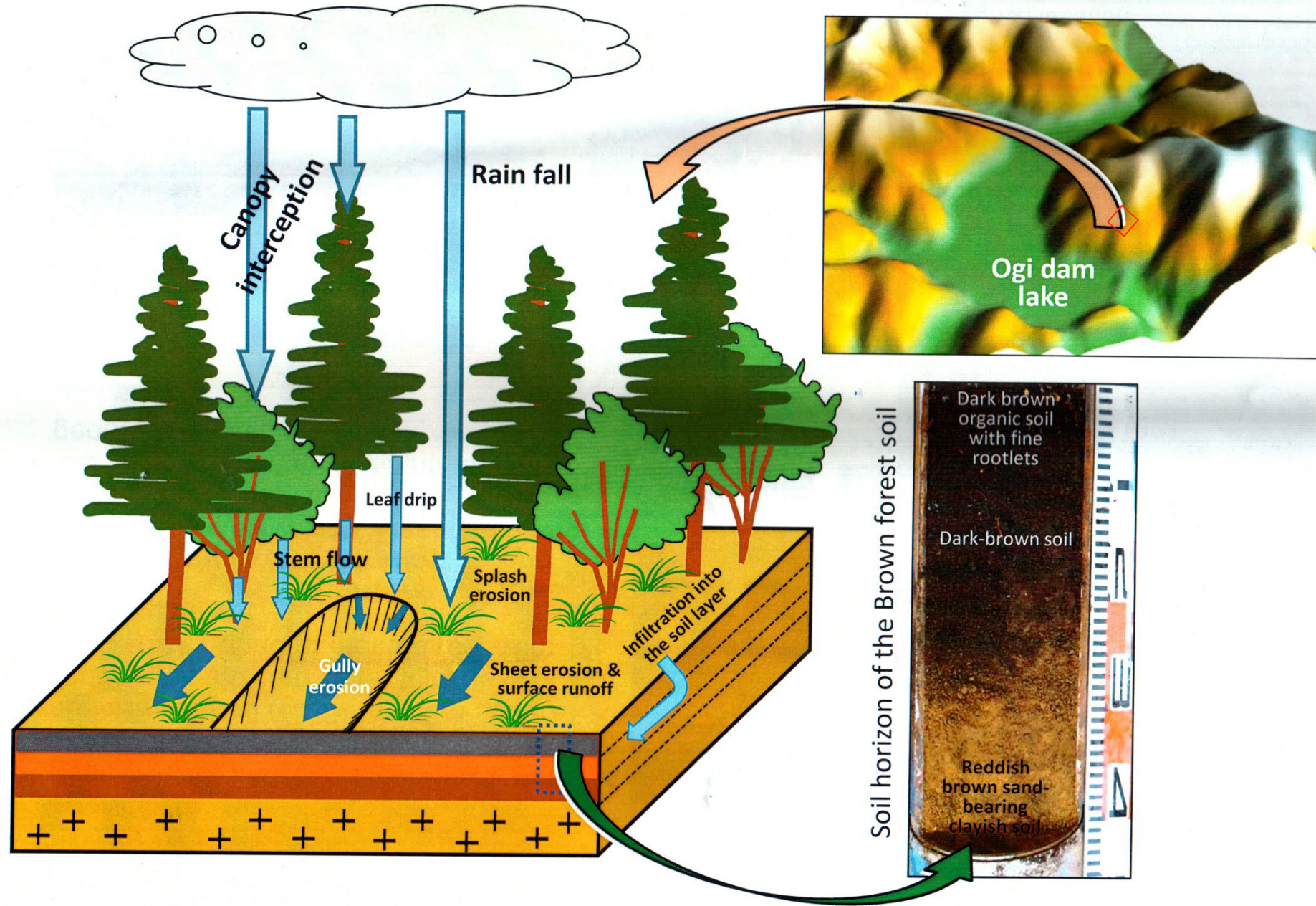


Forest investigation

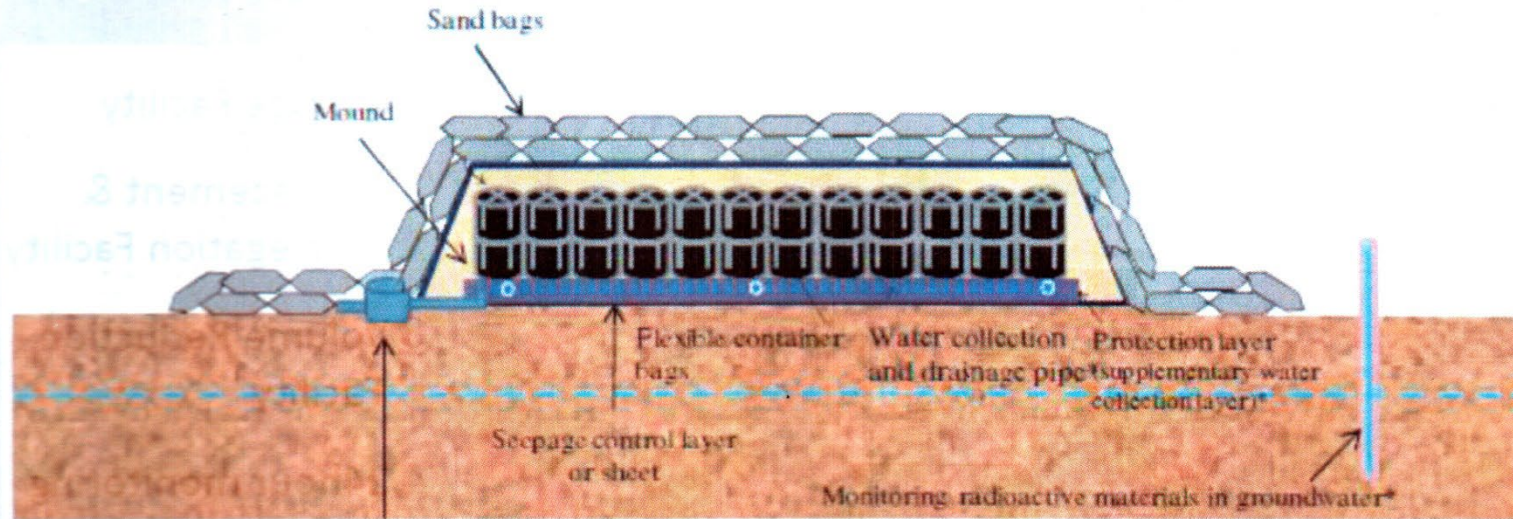
: System components, natural events, and processes

F - TRACE
PROJECT

7



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.









Спасибо за внимание

