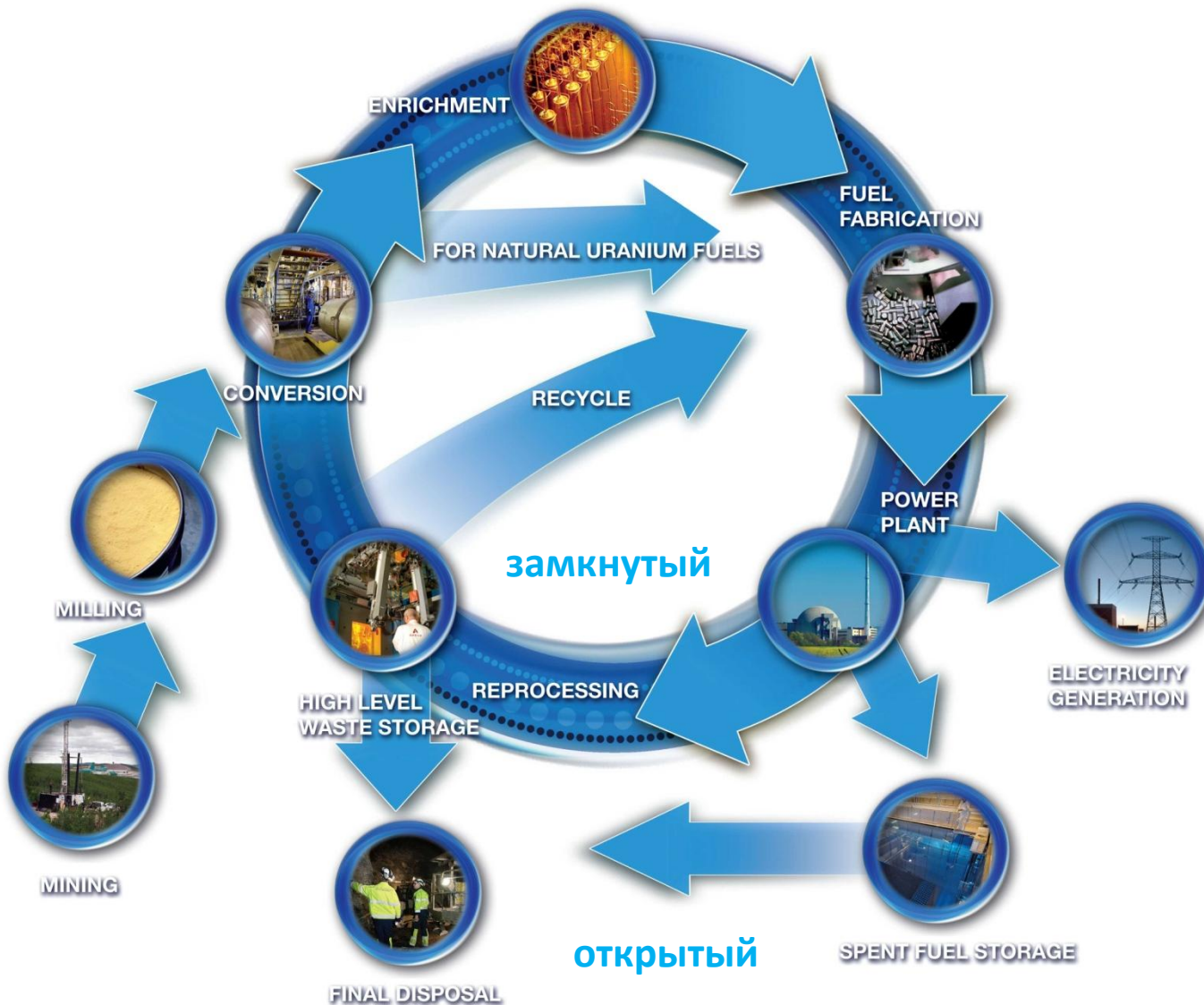


Радиоактивные отходы

к.х.н., доц. Петров Владимир Геннадиевич

Ядерно-топливный цикл



РАО – это не подлежащие в рамках существующих технологий для дальнейшего использования вещества в любом агрегатном состоянии (материалы, изделия, приборы, оборудование, объекты биологического происхождения), в которых содержание радионуклидов превышает уровни, установленные федеральными нормами и правилами в области использования атомной энергии.

ОЯТ – не всегда и везде РАО

Радиоактивные отходы (РАО)

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

**В результате в России накоплено более
600 миллионов м³ радиоактивных отходов
активностью 2,5 миллиарда Ки**

Радиоактивные отходы

твердые

По удельной активности и радионуклидного состава

- Низкоактивные
- Среднеактивные
- Высокоактивные

По методам переработки

- подлежащие прессованию (прессуемые)
- подлежащие сжиганию (сжигаемые)
- подлежащие переплавке (переплавляемые)
- подлежащие измельчению (измельчаемые)
- неперерабатываемые

По пожарной опасности

- Горючие
- Негорючие

жидкие

По удельной активности и радионуклидного состава

- Низкоактивные ($< 10^{-5}$ Ки/л)
- Среднеактивные ($10^{-5} - 1$ Ки/л)
- Высокоактивные (> 1 Ки/л)

По физическим и химическим свойствам

- гомогенные и гетерогенные
- органические (масла, эмульсии масел в воде, растворы детергентов);
- неорганические, в том числе малосолевые водные растворы (с концентрацией солей менее 1 г/л), высокосолевые водные растворы (с концентрацией солей более 1 г/л), щелочные металлы, использованные в качестве теплоносителя

газообразные

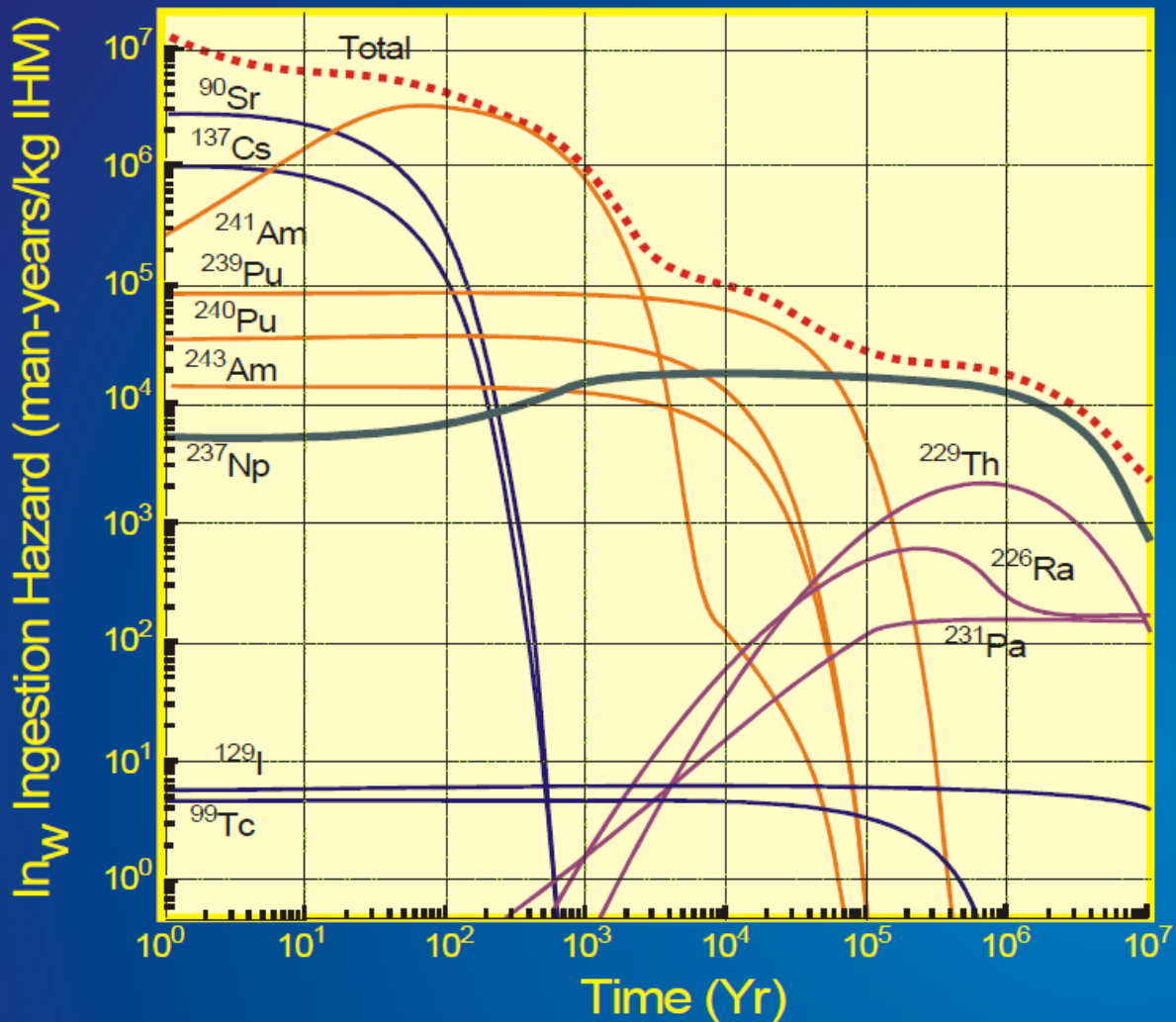
По удельной активности

- НАО ($< 10^{-10}$ Ки/м³)
- САО ($10^{-10} - 10^{-6}$ Ки/м³)
- ВАО ($> 10^{-6}$ Ки/м³)

Классификация ТРО по удельной активности

| Категория отходов | Удельная активность, Ки/кг | | |
|----------------------|-------------------------------------|---|---|
| | β -излучающие радионуклиды | α -излучающие радионуклиды (исключая трансурановые) | Мощность дозы гамма- излучения (0.1 м), Гр/ч |
| Низкоактивные | $2 \cdot 10^{-8} - 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-4}$ |
| Среднеактивные | $10^{-4} - 10^{-1}$ | $10^{-5} - 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$ |
| Высокоактивные | Выше 10^{-1} | Выше 10^{-2} | Выше 10^{-2} |

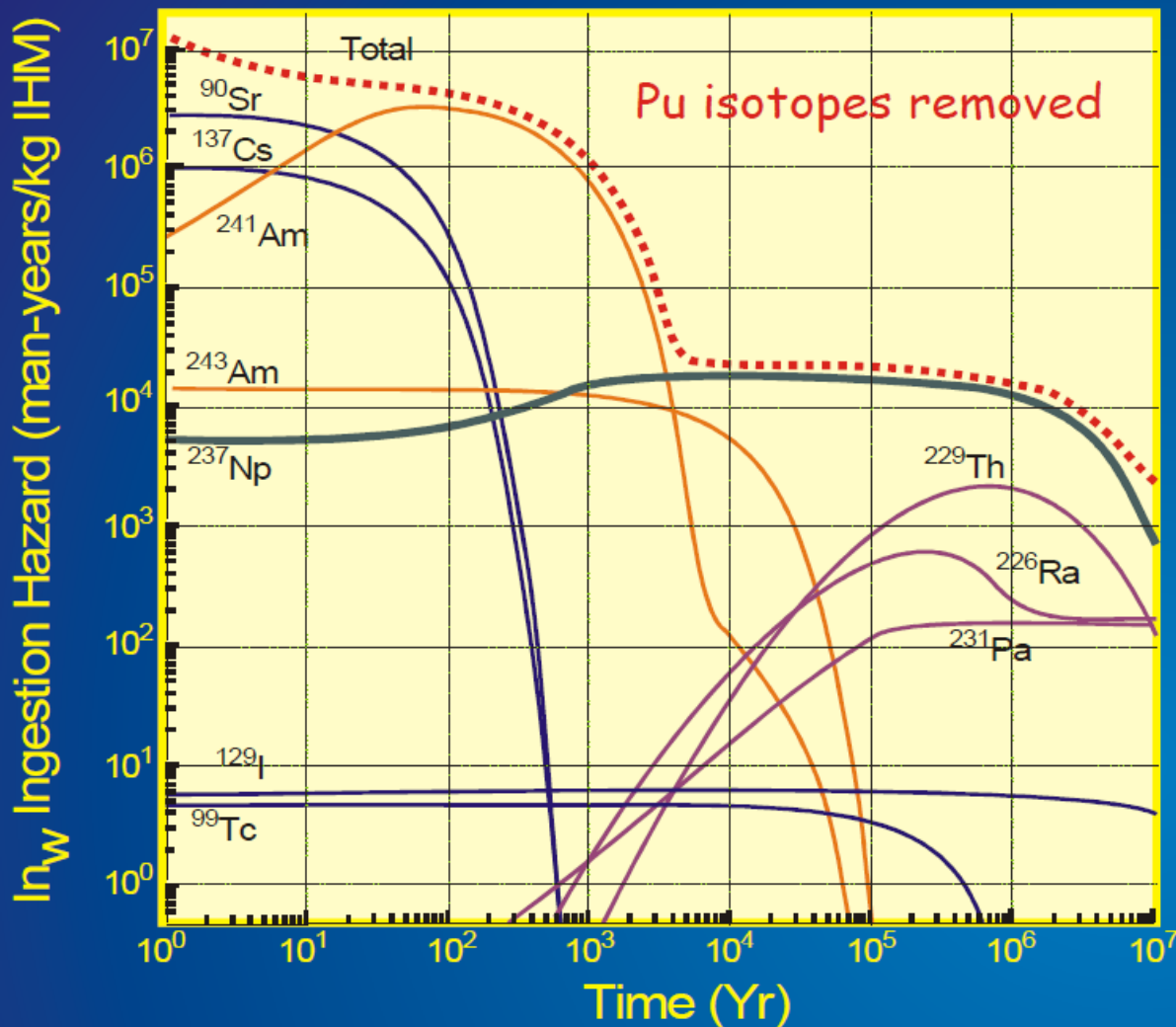
Radiotoxicity as Ingestion Hazard



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

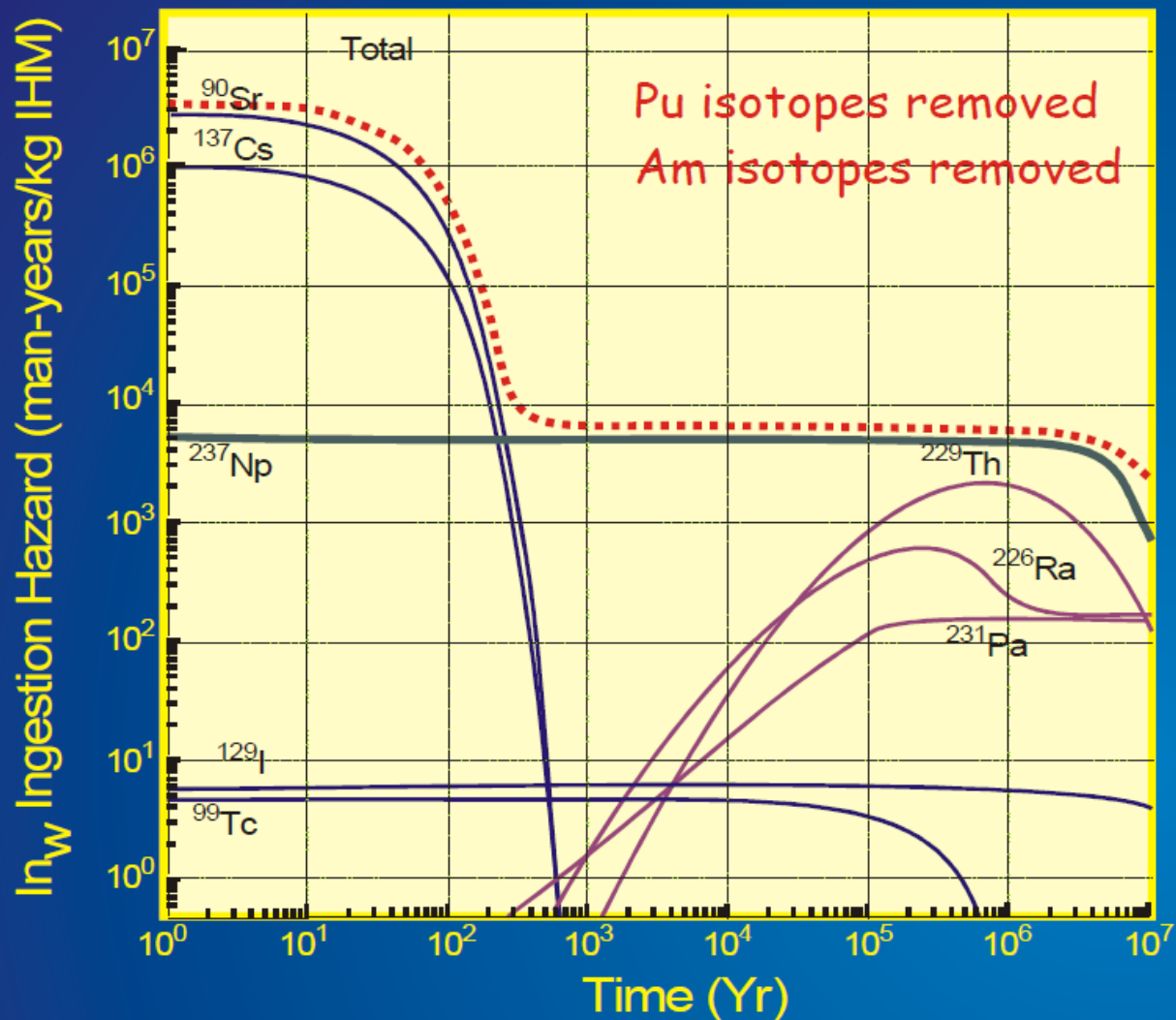
From Ken Nash (WSU)

Radiotoxicity as Ingestion Hazard



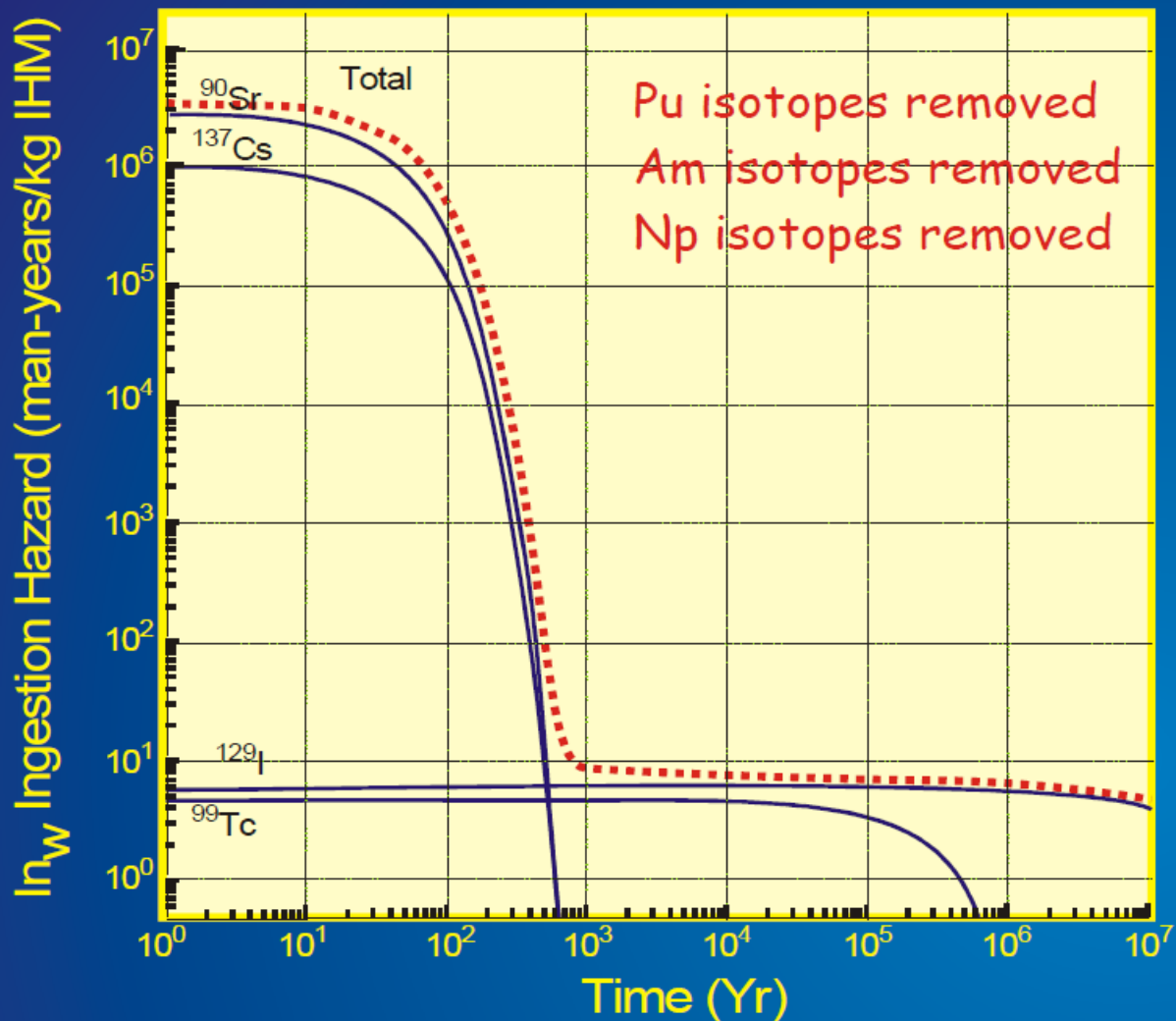
$In_w = A/ALI$ (man-years/kg spent fuel)
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

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)

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА (ОЯТ)

Редокс реакции!!!

| | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
|-----|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|------|----|
| III | | | | | | | | | | | | | | (II) | |
| IV | | | | | | | | | | | | | | | |
| V | | | | | | | | | | | | | | | |
| VI | | | | | | | | | | | | | | | |
| VII | | | | | | | | | | | | | | | |
| II | | | | | | | | | | | | | | | |
| III | | | | | | | | | | | | | | | |
| IV | | | | | | | | | | | | | | | |

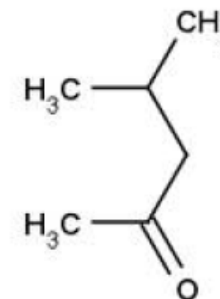
Висмут фосфатный метод (США)

An(VI) фосфаты растворимы, An(III/IV)- нерастворимы,

- 1) Окисление до Pu(VI) с Na_3BiO_3
- 2) Осаждение фосфата висмута
- 3) Восстановление до Pu(IV)
- 4) Осаждение его с фосфатом висмута

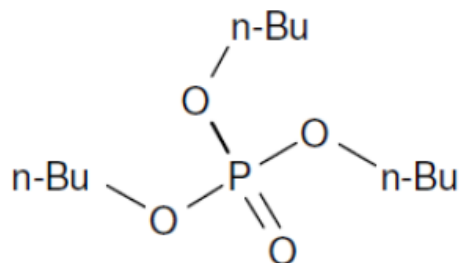
REDOX процесс (США)

- 1) Экстракция плутония МИБК (метил изобутил кетоном)
- 2) Реэкстракция в разб. HNO_3 после восстановления до Pu(III)



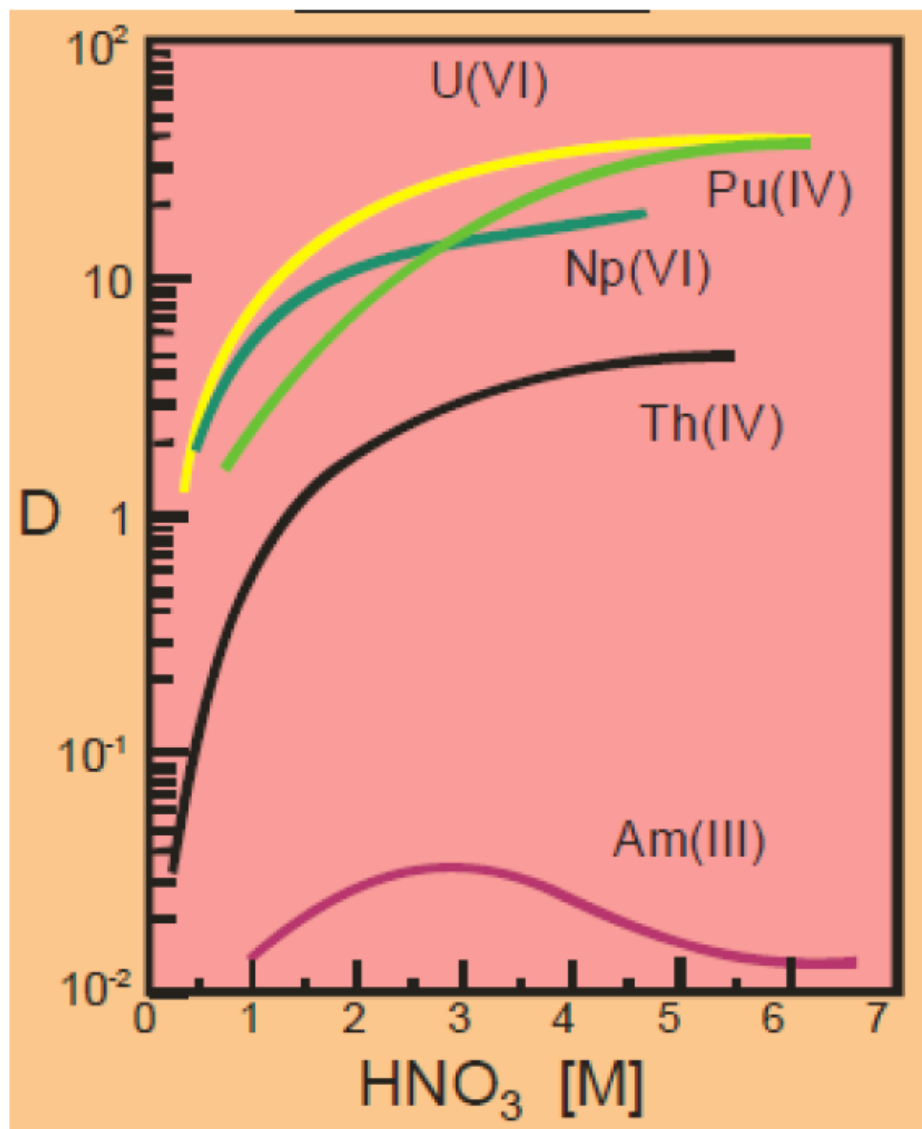
ПУРЭКС процесс

Экстрагент: 30 % раствор ТБФ в керосине



Доступность,
Относительно высокая радиационная стойкость,
Не воспламеняется,
Не летучий,
Относительно высокие коэффициенты экстракции

- Экстрагируются $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$,
- $\text{Np}(\text{V})$, $\text{Am}(\text{III})$ и $\text{Cm}(\text{III})$ не экстрагируются,
- Реэкстракция Pu^{3+} (Fe^{2+} - восстановитель),
- UO_2^{2+} реэкстрагируется разб. HNO_3 и Na_2CO_3



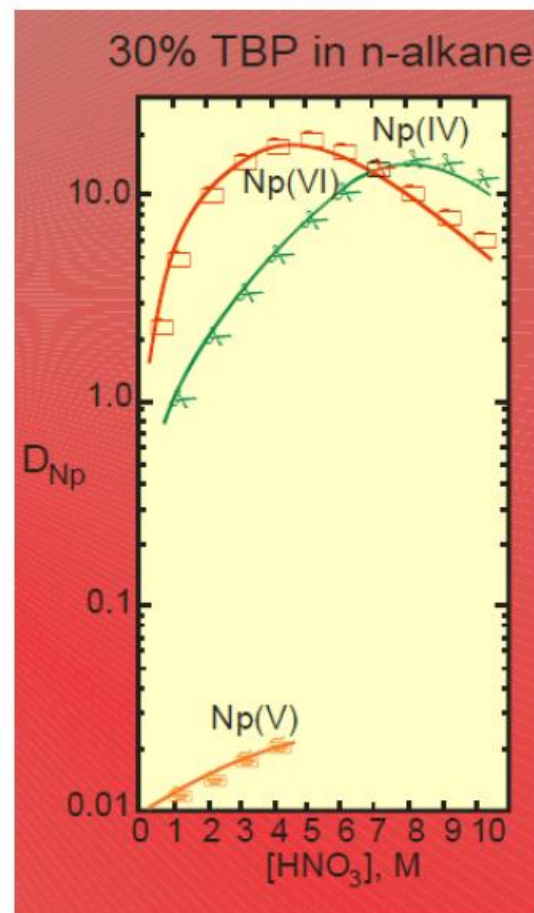
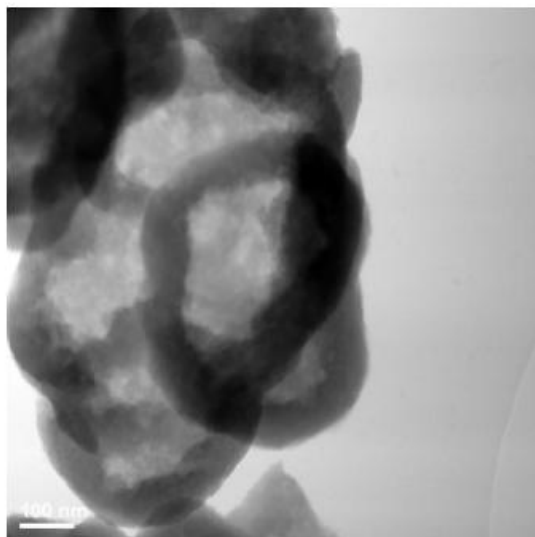
Проблемы - модификации

Np Np – в среднем 500 г на тонну ОЯТ,
«размазывается» по технологической
схеме,
Np(V) – диспропорционирование,
Np(V) окисление HNO_3 катализ HNO_2

Tc

Tc(IV) Tc(V) Tc(VII)O₄⁻

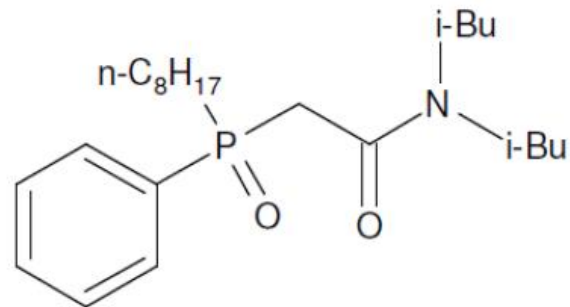
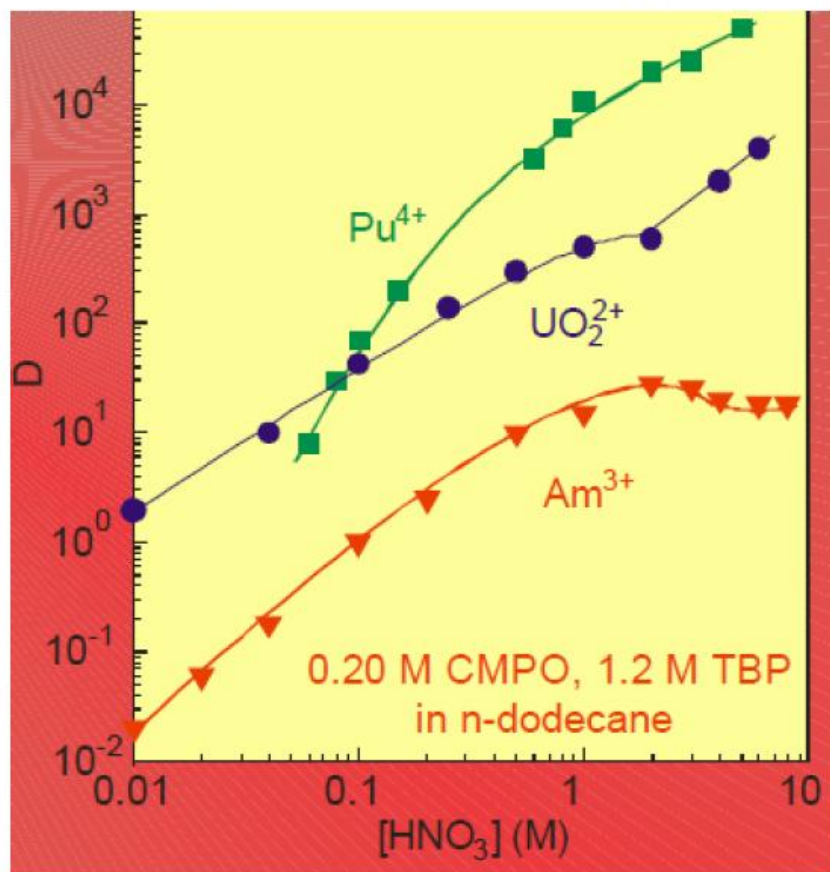
Осадки, содержащие Tc



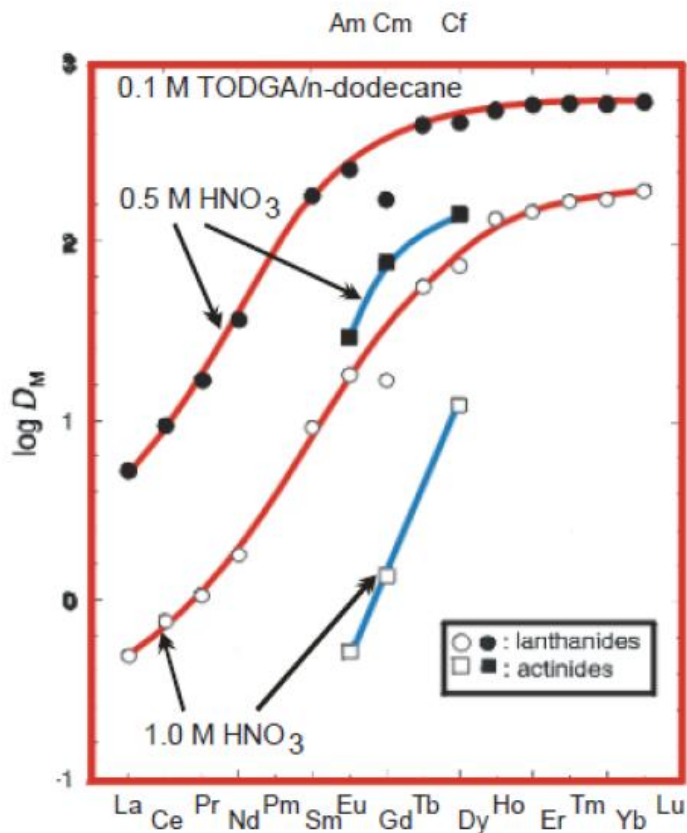
Другие процессы

TRUEX:

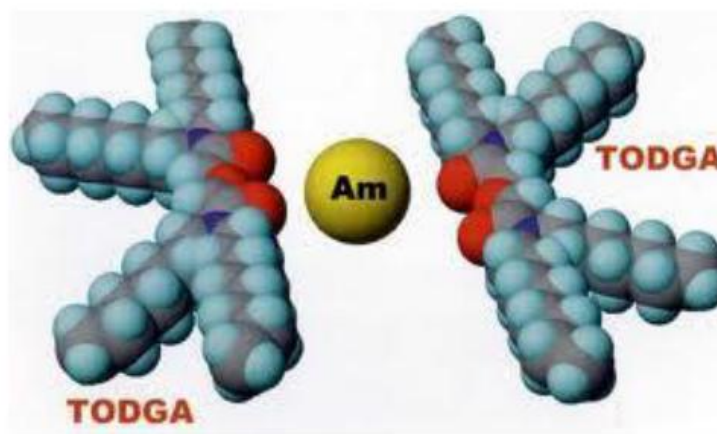
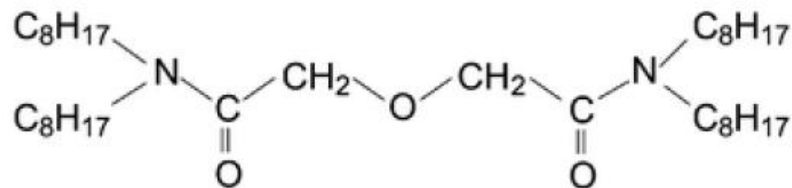
октилфенил-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид



CMPO



TODGA:



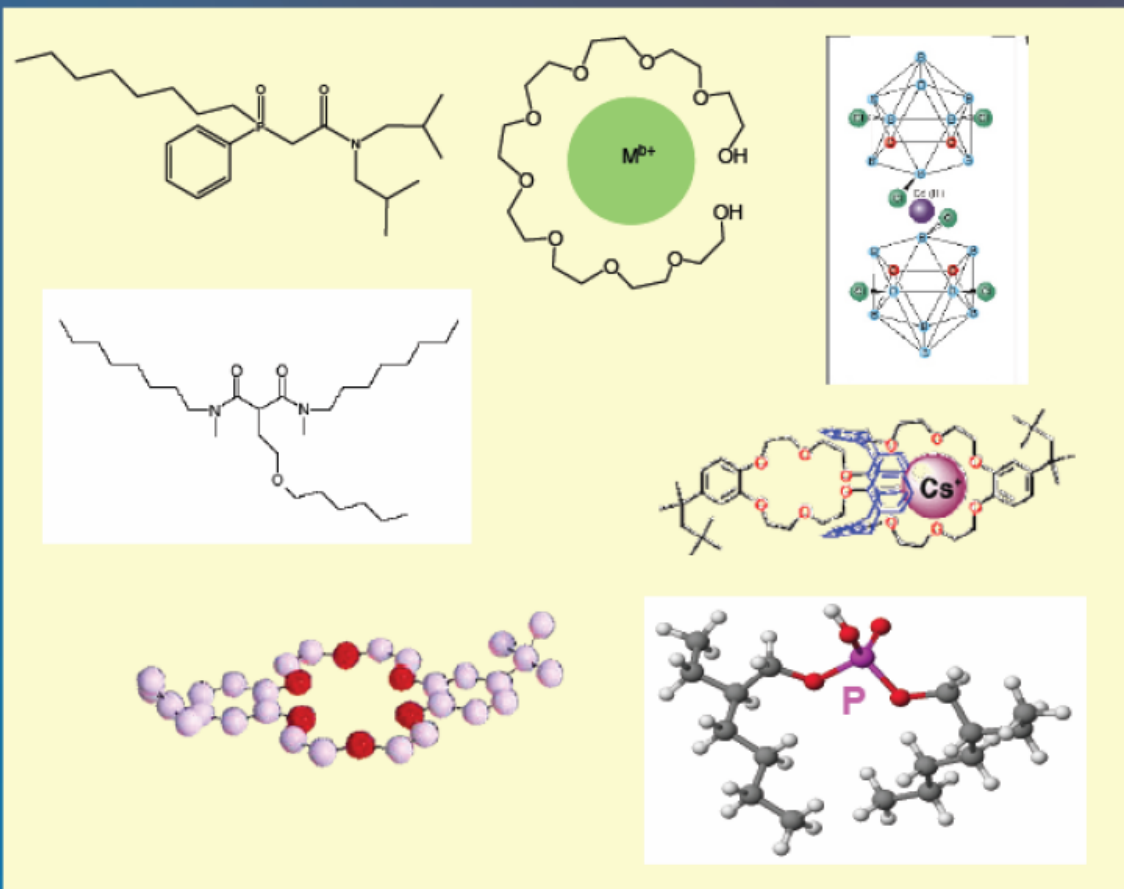
From JAEA

[N,N,N',N'-тетраоктил дигликоль амид](#)

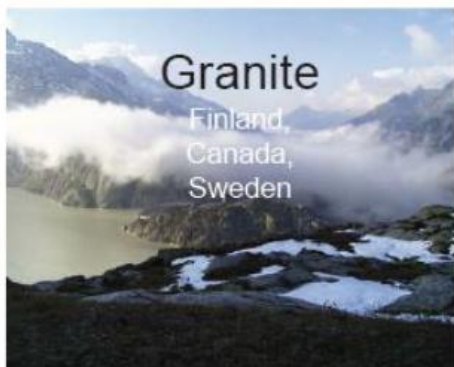
From: Ken Nash

Множество других процессов – область интенсивных исследований

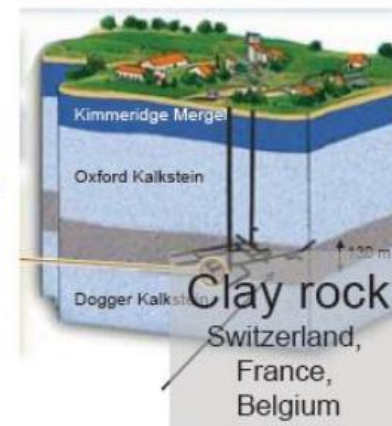
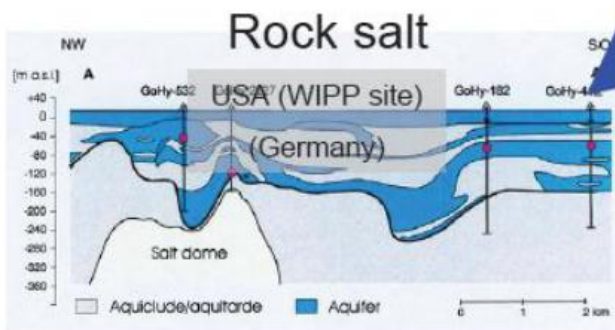
- **TRUEX**
- **DIAMEX**
- **SREX**
- **CCD-PEG**
- **FPEX**
- **UNEX**
- **TALSPEAK**
- **SANEX**
- **GANEX**
- **Am(VI)/TBP**
- **CSSX**
- **Ion exchange**



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)

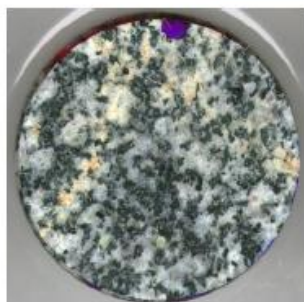


France,
Bure, Mudstone

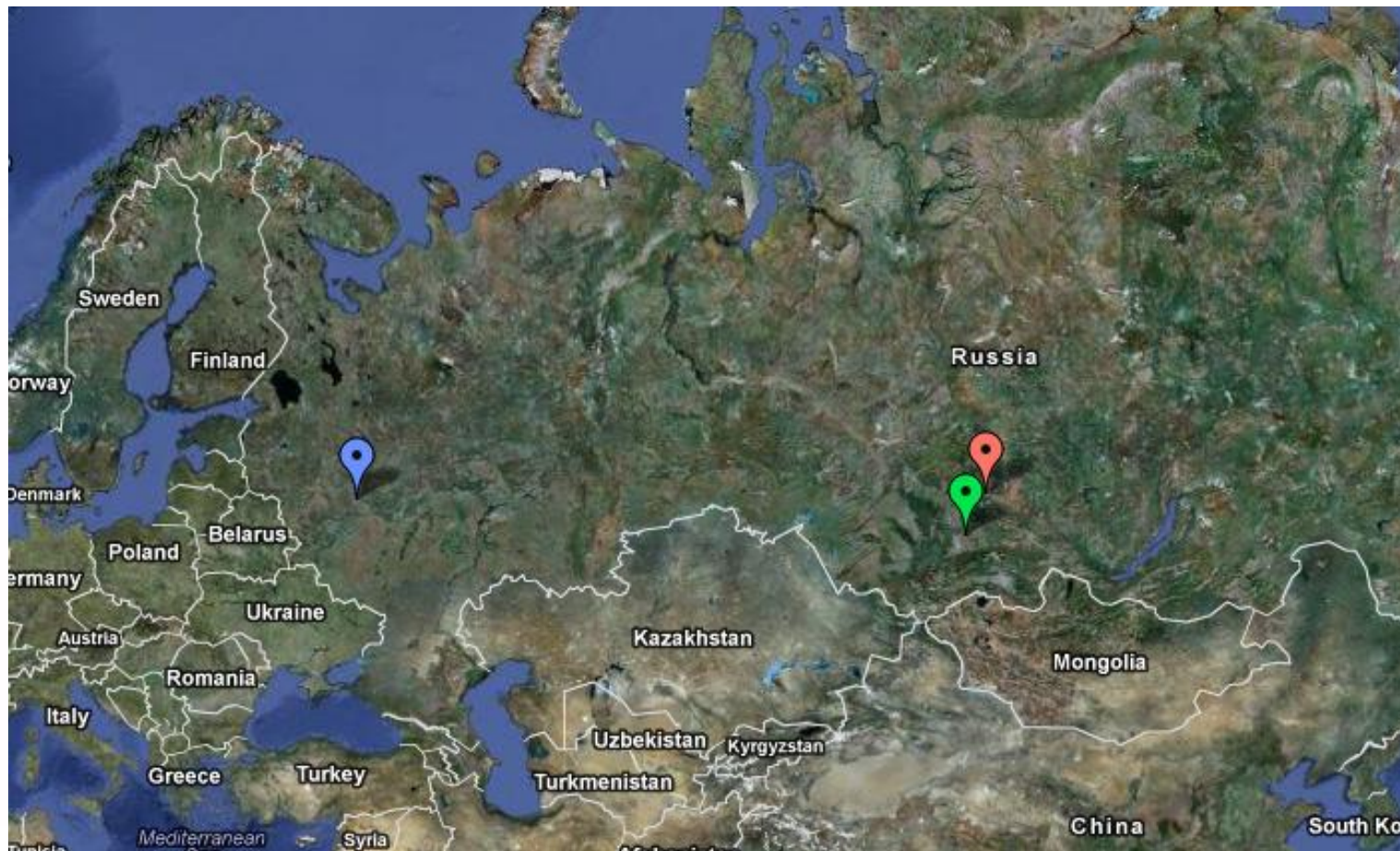
Граниты



Switzerland,
Grimsel Test Site

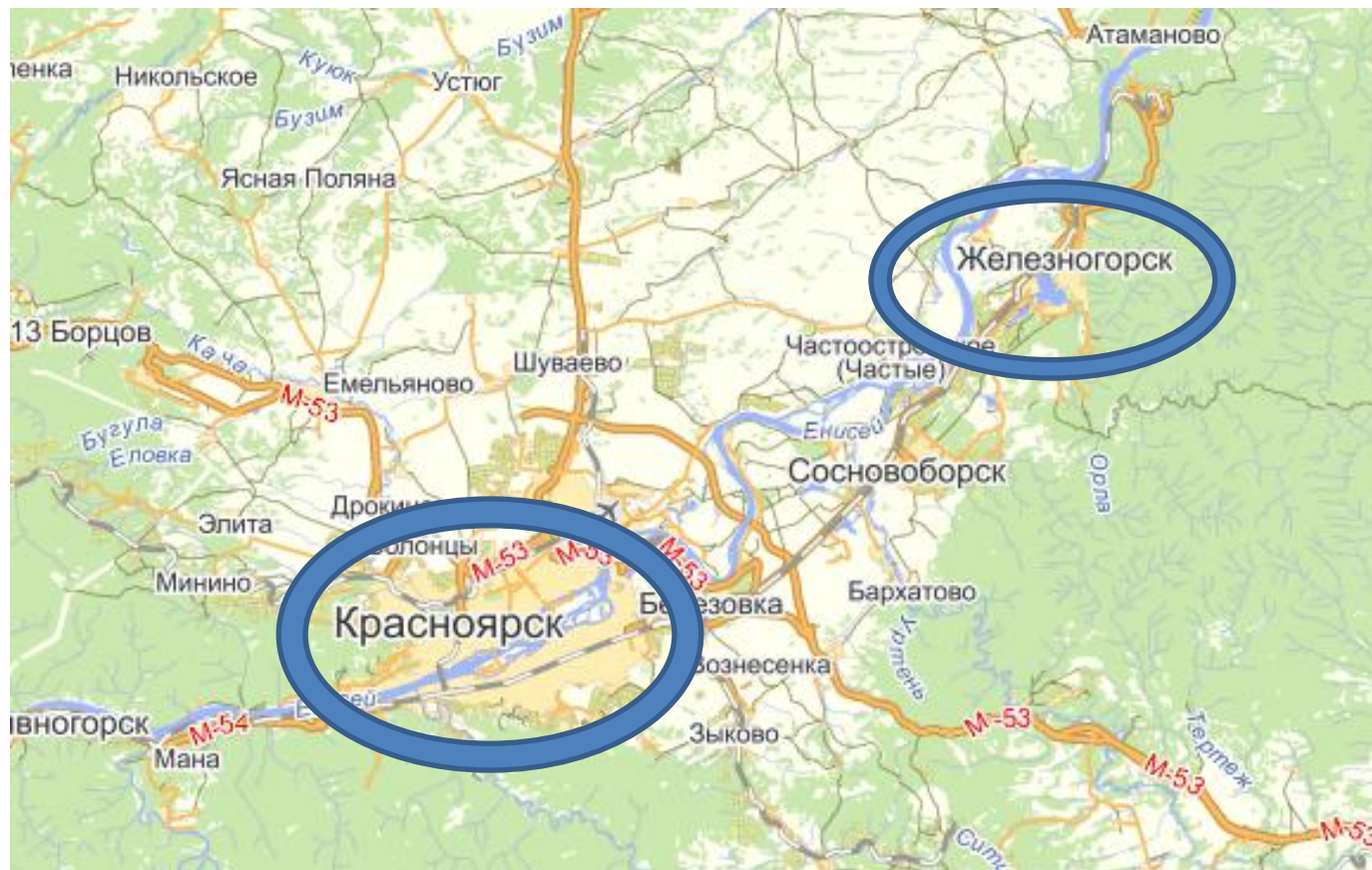


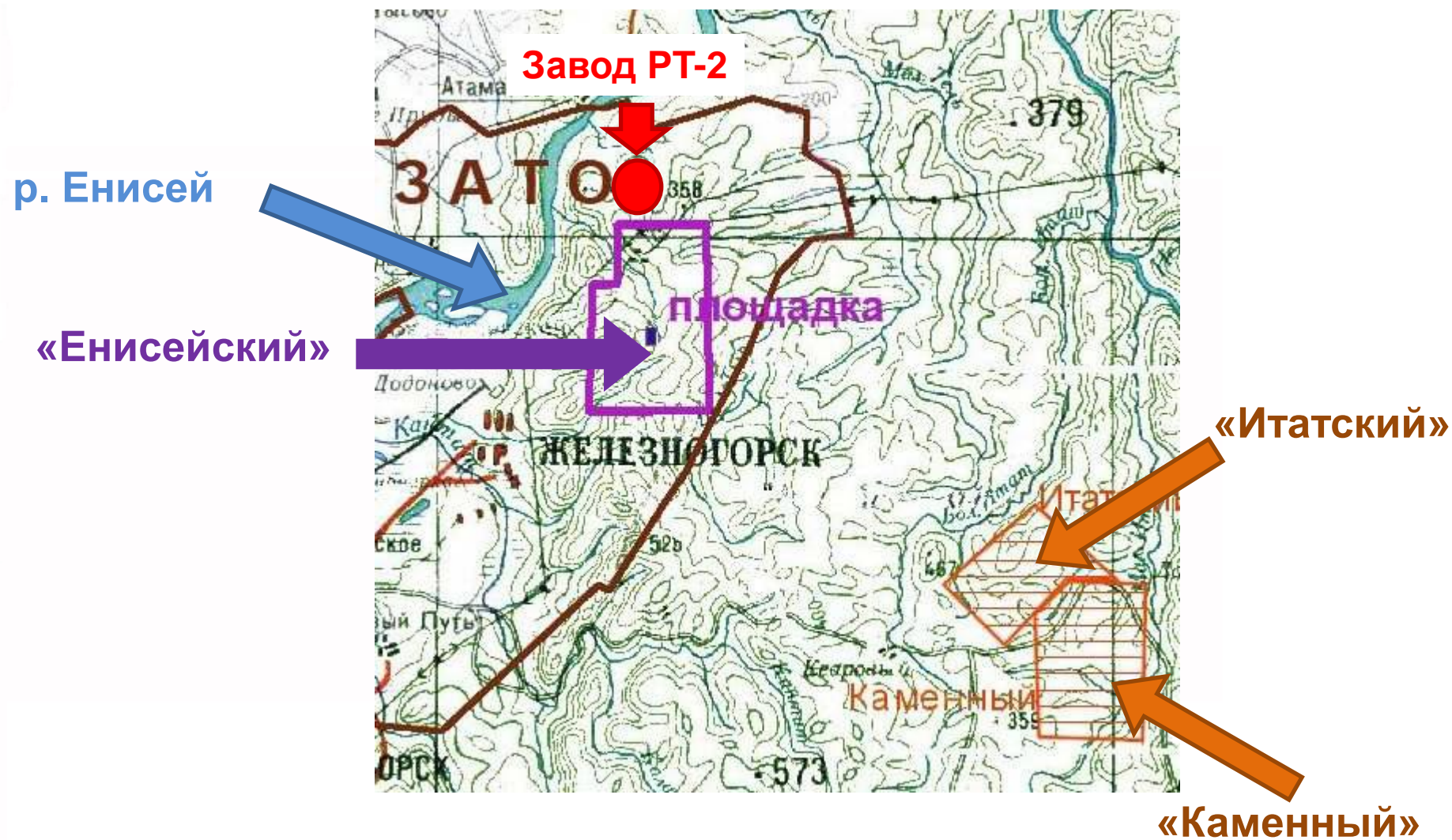
Россия, образцы гранитов Нижнеканского гранитоидного массива (Красноярск)



~50 km

> 1 million
people

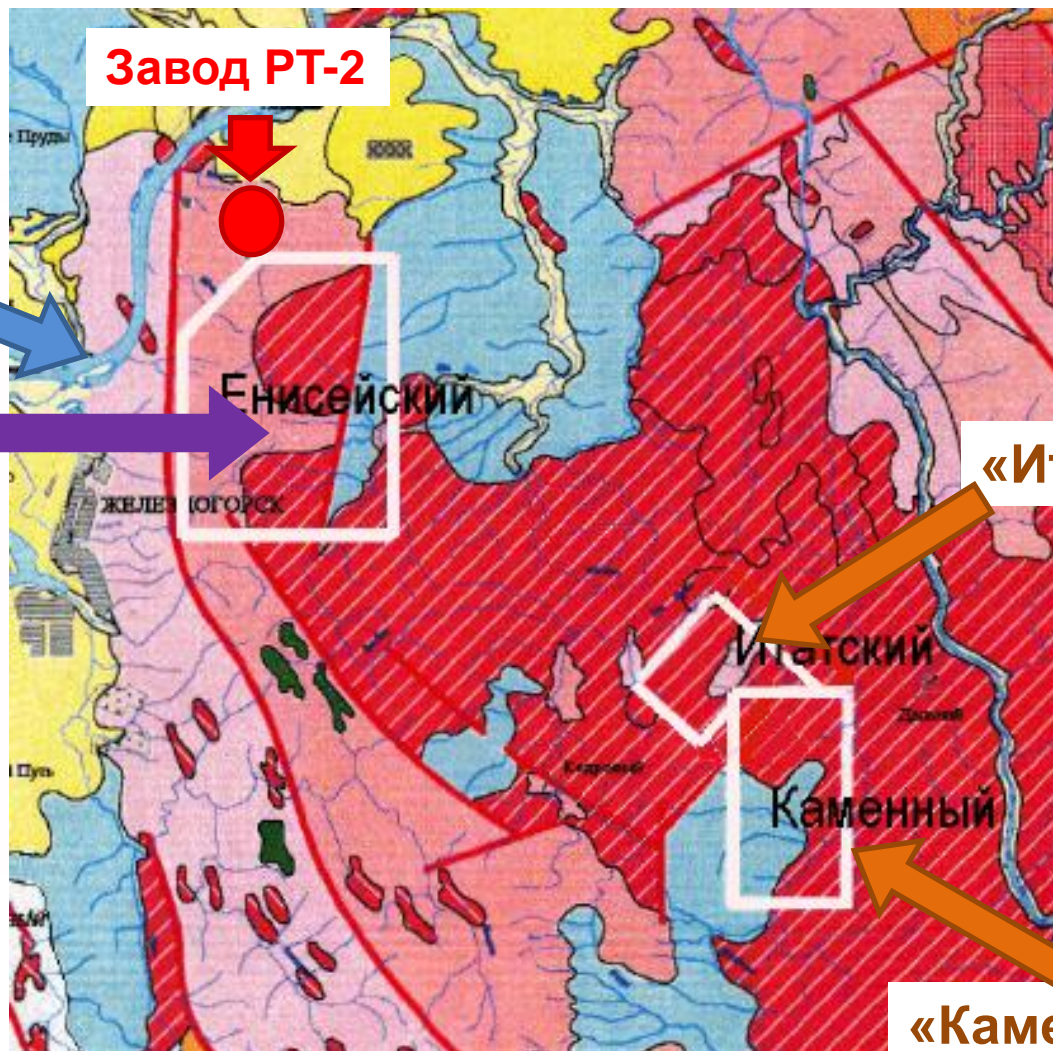




р. Енисей

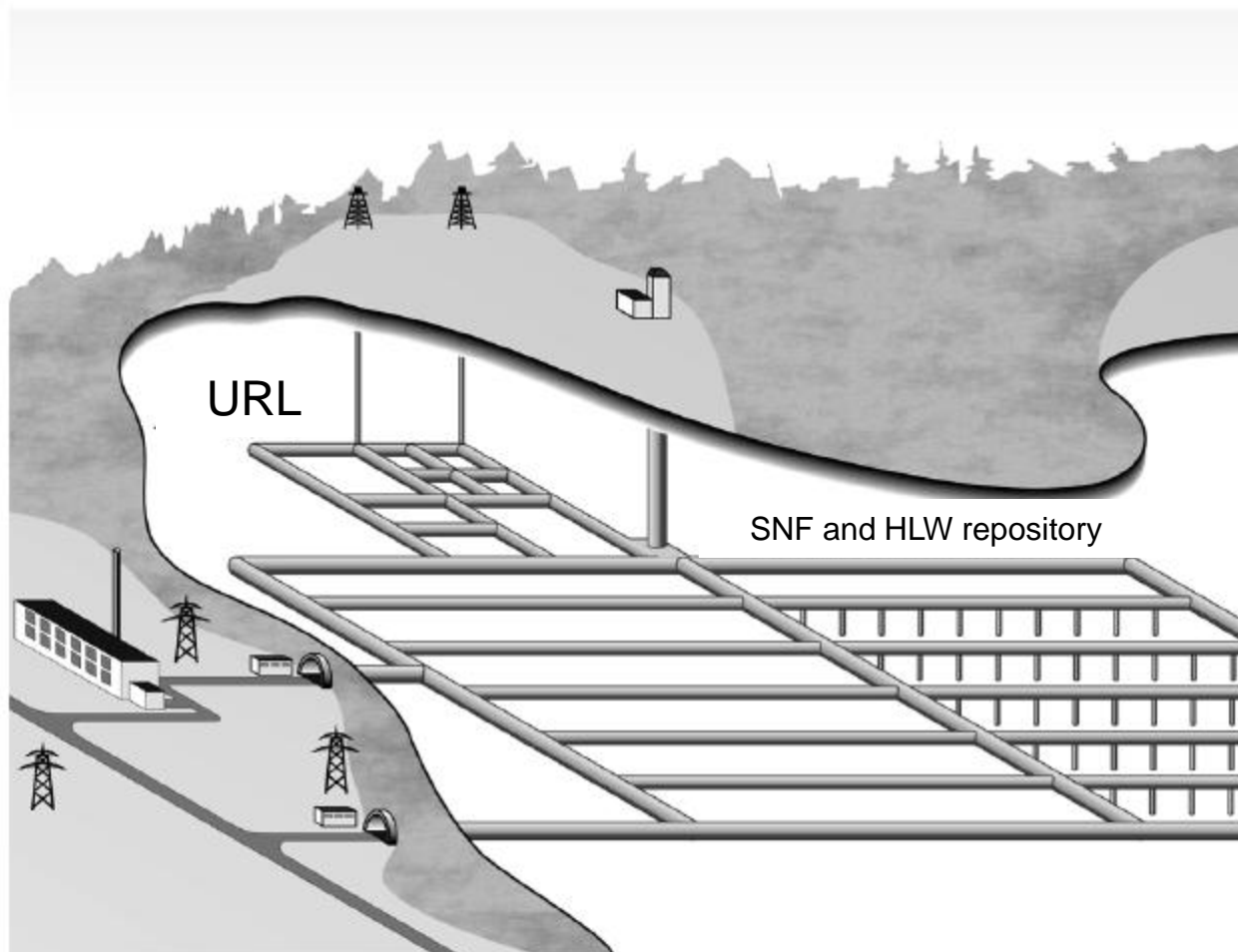
участок
«Енисейский»

~ 1000 mil. a



«Итатский»

«Каменный»



Вулканические туфы



Yucca Mountain, USA,
project stopped in 2010

Солевые формации

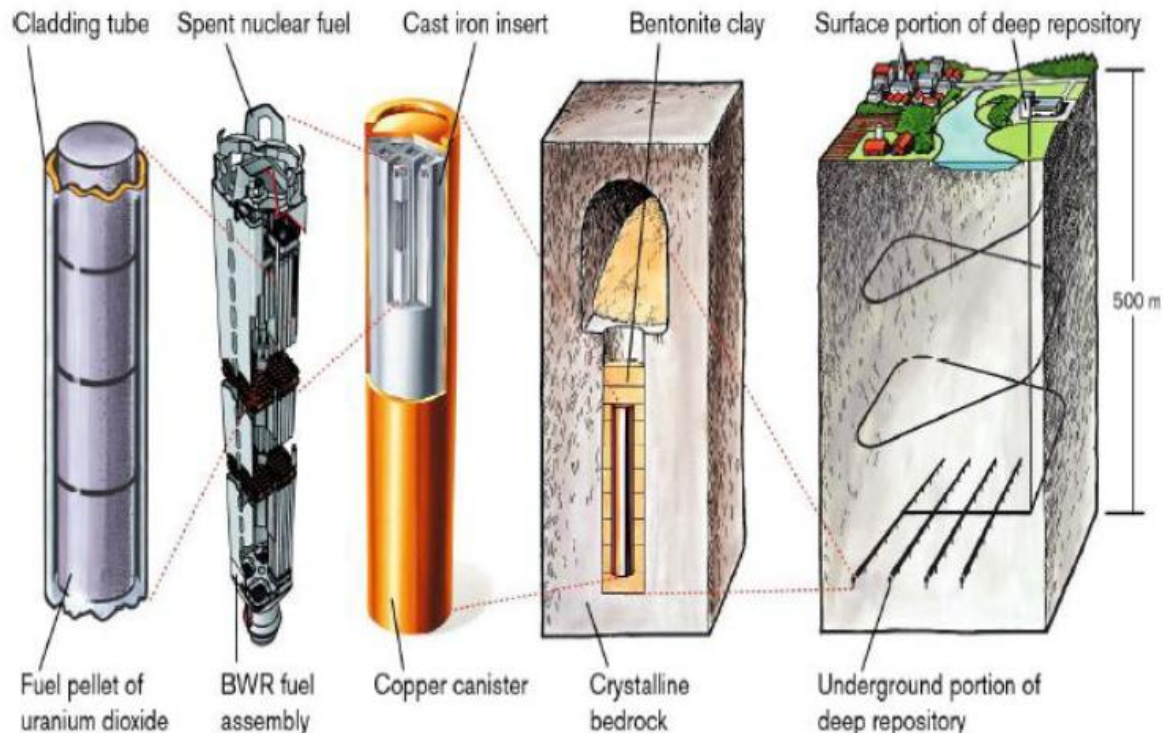


Germany,
Gorleben, (moratorium)

Многобарьерная система при захоронении РАО/ОЯТ

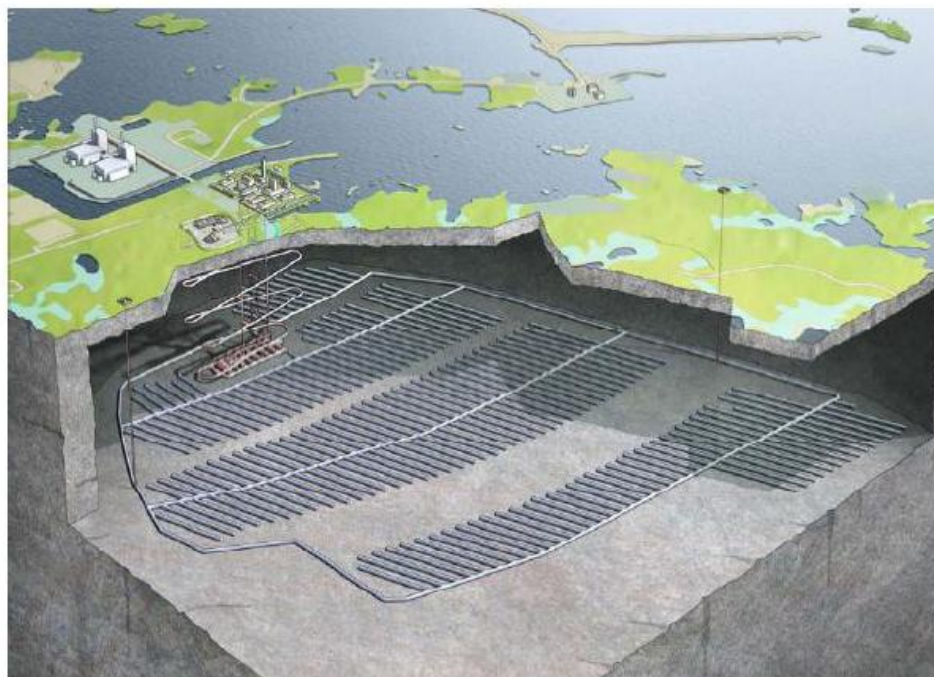
- Инженерные барьеры:**
- матрица, в которую включены РАО (стекла, керамики)
 - упаковка / контейнер
 - буфер (глины, цементы, ...)
- Геохимические барьеры:** - горная порода

Малонаселенное место, вне доступа подземных вод



Прямое захоронение ОЯТ – открытый ЯТЦ

Шведский подход:
Канистры из меди 50 мм



Источник: SKB

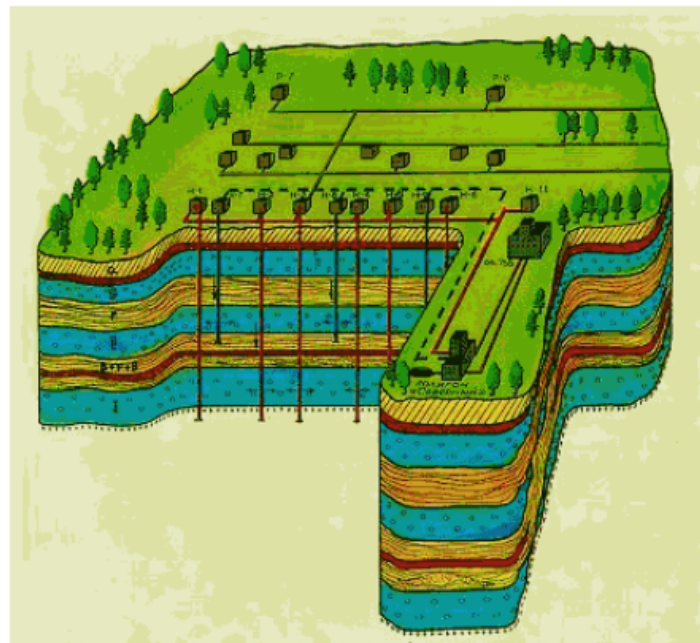
Захоронение радиоактивных отходов

Принято захоронение в континентальных геологических формациях глубокого залегания, предъявляемые условия:

- ✓Отсутствие грунтовых вод,
- ✓Высокая водонепроницаемость,
- ✓Высокая теплопроводность,

Обычно используют соленые купола, гранитные, гнейсовые и базальтовые формации, а также глиняные пласты.

Подземное захоронение жидких радиоактивных отходов в России производится на полигоне «Северный» и заключается в контролируемой закачке в глубокозалегающие подземные горизонты с застойным характером водообмена, изолированные от ниже- и вышележащих горизонтов и от дневной поверхности водоупорными породами.



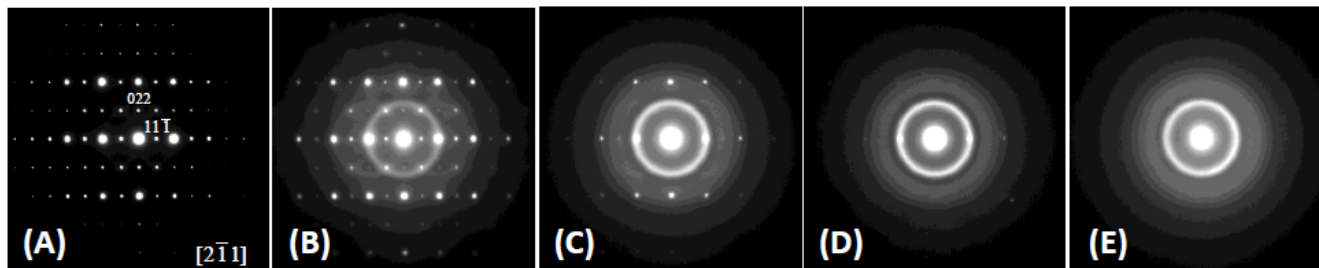
Матрицы для захоронения РАО

| Простые оксиды | |
|-----------------------|--|
| Диоксид циркония | ZrO_2 |
| Сложные оксиды | |
| 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 | $CaZrTi_2O_7$ |
| Силикаты | |
| Циркон | $ZrSiO_4$ |
| Торит | $ThSiO_4$ |
| Гранат | $(Ca, Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+}, Cr^{3+})_2(SiO_4)$ |
| Бритолизит | $(Ca, Ce)_5(SiO_4)_3(OH, F)$ |
| Фосфаты | |
| Монацит | $LnPO_4$ |
| Апатит | $Ca_{4-x}Ln_{6+x}(PO_4)_y(O, F)_2$ |
| Ксенотим | YPO_4 |

Стекла, цементы, битумы...

Разрушение матриц

$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Irradiated with 0.6 MeV Ar^+



(A) No dose; (B) 3.5×10^{14} ; (C) 5.0×10^{14} ; (D) 6.5×10^{14} ; 7.6×10^{14} ions/cm²

Wang, Wang, Ewing and Kutty (1999) *Mater. Res. Soc. Proceedings*

Краткие выводы...

- РАО – результат любой деятельности, использующей радиоактивные вещества
- РАО делятся на ЖРО, ТРО, ГРО и НАО, САО, ВАО
- ОЯТ – не всегда и везде РАО
- Фракционирование РАО позволяет существенно снизить активность, дозу, время их потенциальной опасности
- В настоящее время основной метод – ПУРЭКС
- Главное в захоронении – многобарьерная система
- Кандидаты для мест расположения хранилищ – соли, глины, граниты, туфы
- Основной кандидат – граниты
- Одним из важнейших элементов многобарьерной системы является матрица (химическая стойкость, радиационная стойкость, физические свойства...)