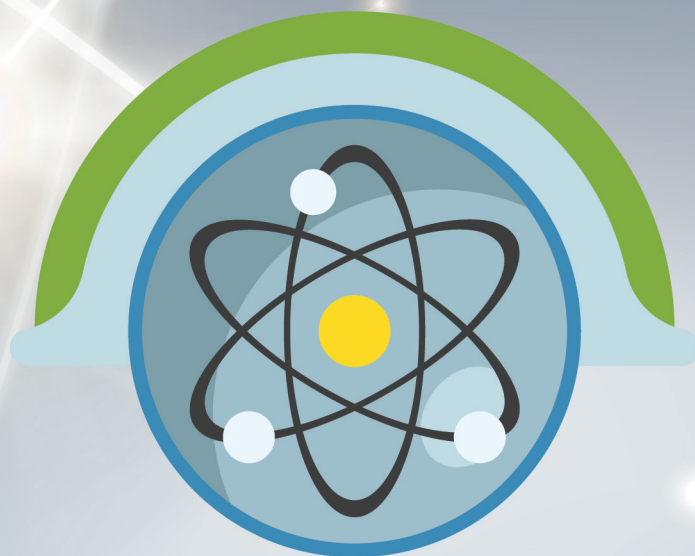




**Школа молодых ученых
«Научные основы завершающих стадий
ядерного топливного цикла»**

27 сентября — 01 октября 2023

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



**Российский
научный фонд**





Организатором школы является МГУ имени М.В. Ломоносова
(Химический факультет, кафедра радиохимии).

Организационный комитет

- д.х.н. **Калмыков С.Н.**, академик РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова
(председатель)
- к.х.н. **Романчук А.Ю.**, МГУ имени М. В. Ломоносова
- к.х.н. **Петров В.Г.**, МГУ имени М. В. Ломоносова
- к.х.н. **Плахова Т.В.**, МГУ имени М. В. Ломоносова
- к.х.н. **Власова И.Э.**, МГУ имени М. В. Ломоносова

Школа молодых ученых «Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла»: Тезисы докладов, Москва, 2023. – 67 с.

Настоящие материалы созданы на основании информации, предоставленной участниками и одобренные организационным комитетом. Материалы тезисов публикуются в авторской версии. Организаторы не несут ответственности за неточности и упущения в названиях и адресах, представленных в данном сборнике. Цель школы – расширение и углубление знаний и навыков молодых ученых и специалистов в области завершающих стадий ЯТЦ. Основные темы:

- Технологии вывода из эксплуатации ЯРОО
- Методы иммобилизации РАО
- Хранение и захоронение РАО
- Расчетные методы для обоснования безопасности обращения с РАО
- Применение физико-химических методов анализа для решения проблем завершающих стадий ЯТЦ
- Нормативное регулирование в области завершающих стадий ЯТЦ

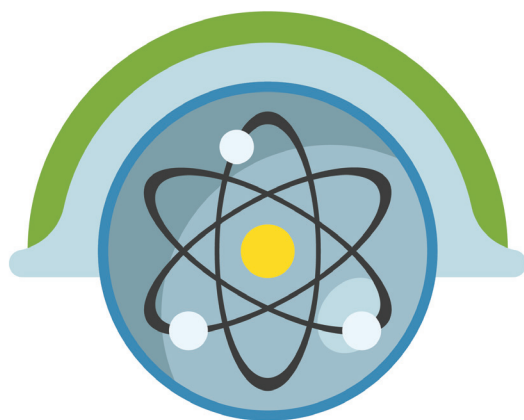


Мероприятие проводится
при финансовой поддержке
Российского научного фонда
в рамках проекта №23-73-30006

**ТЕХНИЧЕСКИЙ
ПАРТНЕР**



Организация и проведение научных
и деловых мероприятий
WWW.MESOL.RU



**Школа молодых ученых
«Научные основы завершающих стадий
ядерного топливного цикла»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

27 сентября - 01 октября 2023
Парк-отель «Олимп» | МО, Коломенский район



СРАВНИТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ АВАРИЙ С ПОТЕРЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ БАССЕЙНОВ ВЫДЕРЖКИ РЕАКТОРОВ ТИПА BWR И ВВЭР1000/1200

Ардатова Н.В.^а, Бедретдинов М.М.^а, Степанов О.Е.^а, Каретников А.Г.^а, Шустер К.^б

^аАкционерное общество «Ордена Трудового Красного Знамени и ордена труда ЧССР опытное конструкторское бюро «ГИДРОПРЕСС», г.Подольск

E-mail: anata99@mail.ru, stepanov_oe@grpress.podolsk.ru,

^бДрезненский технический университет, Дрезден, Германия

Экспериментальные исследования теплогидравлических процессов при потере охлаждения топлива в БВ и валидация кодов для этих условий являются актуальной задачей, откладывание решения которой может поставить под сомнение обоснование безопасности АЭС в постфукусимский период.

Одними из немногих экспериментальных исследований для сценария с потерей охлаждения БВ являются опыты на стендах ALADIN [1]. В 2021-20022 годах на стенде была выполнена серия новых экспериментов для уровня мощности от 100 до 350 Вт/стержень, а также с учетом подачи воды после оголения греющей части ТВС, при разных начальных уровнях воды. Небольшая часть полученных данных приведена в настоящей работе. Также были проведены дополнительные испытания на стенде повторного залива ОКБ «ГИДПРОПРЕСС» [2], часть из полученных экспериментальных данных приведена в настоящей статье.

В настоящей работе представлено описание первого этапа сравнения экспериментальных данных для условий потери охлаждения БВ на стендах ALADIN и СПЗ, а также результаты посттестовых расчетов по коду КОРСАР/ГП экспериментов.

По результатам сравнения получено, что развитие аварий в условиях потери охлаждения бассейнов выдержки PWR/BWR и ВВЭР-1000/1200, которые имитируют стенды ALADIN и СПЗ соответственно, протекают довольно схожим образом: охлаждение ТВЭЛ как на стадии до начала кипения, так и при выкипании теплоносителя обеспечивают охлаждение ТВЭЛ за счет естественной циркуляции. Также очень близки уровни воды в момент начала оголения ТВЭЛ и последующая динамика разогрева ТВЭЛ.

После разогрева ТВЭЛ свыше 600 С увеличивается влияние теплотерь излучением на динамику дальнейшего роста температуры и расчеты с применением кода КОРСАР/ГП могут давать более консервативные результаты для этой области. Особенно это было выражено для условий экспериментальной установки ALADIN, открытой сверху и не имеющей головки ТВС.

Продолжение работ может быть направлено на определение погрешности кода на основе обработки всего массива экспериментальных данных, а также исследование эффективности противаварийных мер по подпитке экспериментальных установок водой, эксперименты в условиях ТВС разной мощности и на разных начальных уровнях воды, вплоть до условий полного осушения БВ.

Литература

1. C. Partmann et al. Experimental investigation of the thermal hydraulics of a spent fuel pool under loss of active heat removal conditions. Nuclear Engineering and Design, 330 (2018) 480–487.
2. Д.Н. Мойсин, О.Е. Степанов. Посттестовые расчеты по коду КОРСАР/ГП экспериментов для условий потери охлаждения бассейна выдержки отработавшего ядерного топлива. Сборник докладов XXII Международная конференция молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам. 12-13 апреля 2023 г., Подольск, Московская обл., Россия



БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАРЬЕР В ЗОНЕ ВЕРХНЕГО ВОДОНОСНОГО ГОРИЗОНТА В РАЙОНЕ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ОАО «ЧМЗ»

Артемьев Г.Д., Сафонов А.В.

Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4,
email: artemyev56@gmail.com

Загрязнение подземных вод вблизи хвостохранилищ предприятий по добыче и переработке урана приводит к неконтролируемой миграции поллютантов (растворимые ионы нитрата, аммония, сульфата, U (IV)) и создает риски их попадания в открытую гидрологическую сеть. Одним из недорогих и сравнительно простых способов иммобилизации или удаления загрязнений (например соединений азота) *in situ* является создание биогеохимического барьера путем стимулирования аборигенного микробного комплекса растворимыми органическими соединениями. Иммобилизация урана в условиях такого барьера может происходить за счёт его осаждения в биогенных минеральных осадках, содержащих, железо, кальций, магний, восстановленную серу и сорбции на породах, покрытых микробными биопленками.

Целью работы являлась оценка возможности создания биогеохимического барьера для иммобилизации урана в верхних водоносных горизонтах с аммонийным и нитратным загрязнением в районе хвостохранилища Чепецкого Механического Завода (ЧМЗ) г. Глазов (Удмуртия) в полевых и лабораторных экспериментах.

На территории завода находятся 3 хвостохранилища с отходами, содержащими в составе Ca, Fe, U, Th, Ra, Zr, Cr, NH₄, NO₃, SO₄, CO₃, со значениями pH 9-11. Эти хвостохранилища были построены более 50-ти лет назад, и на сегодняшний день частично утратили свои гидроизолирующие свойства. Анализ проб воды верхнего водоносного горизонта вблизи хвостохранилищ показал высокую концентрацию нитрата (до 10 г/л), аммония (до 500 мг/л), сульфата (до 500 мг/л) и урана (до 5 мг/л).

В лабораторных условиях были подобраны органические субстраты для стимулирования аборигенного микробного комплекса и изучены особенности формирования биогеохимического барьера. Наиболее оптимальными субстратами оказались молочная сыворотка, сахар и ацетат натрия. При добавлении субстратов после 7 суток значение *eH* снизилось до нулевых значений, на 14 сутки установилось в диапазоне значений менее -200 мВ. Концентрация нитрата через 7 суток опустилась ниже значения ПДК. Анализ биогенных осадков после 3-х месяцев эксперимента показал наличие в них сульфидных минеральных фаз, содержащих помимо серы и железа фосфор и кальций. Методом порошковой дифракции установлено наличие минеральных фаз урана в виде мета-отенита и карбонатные фазы в виде биогенного кальцита, образовавшегося в процессе микробного дыхания.

Полевые испытания биогеохимического барьера *in situ* на территории ОАО «ЧМЗ» за первые 3 месяца показали образование восстановительного барьера после закачки 100 м³ органических смесей. Так, значение *eH* перешло в восстановительную область на 5-7 сутки эксперимента и на сегодняшний день достигло значения ниже -200 мВ. Отмечено существенное снижение концентрации нитрата, и образование сульфидных железистых осадков. Проведенный анализ биогенных осадков в пластовой воде и породе позволил обнаружить новые минеральные фазы биогенного кальцита и сульфида железа и минеральные фазы урана.



СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НОРМАТИВНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ВЫВОДА ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОИАЭ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Афанасьев И.А., Бочкарев В.В., Щадилов А.Е.

*ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, дом 2/8, корпус 5
e-mail: iafanasiev@secnrs.ru*

Доклад посвящен обзору действующей в Российской Федерации нормативной правовой базы по обеспечению безопасности при планировании, подготовке и реализации вывода из эксплуатации объектов использования атомной энергии (ОИАЭ). Особое внимание уделено системе федеральных норм и правил в области использования атомной энергии (ФНП), устанавливающих требования к обеспечению безопасности при выводе из эксплуатации различных категорий ОИАЭ, а также руководств по безопасности (РБ), раскрывающих требования ФНП и содержащих подробные рекомендации по их соблюдению (рисунок 1). Одним из важнейших требований ФНП является «сквозное» планирование вывода из эксплуатации ОИАЭ на протяжении всего их жизненного цикла с учетом их конструктивных особенностей, опыта эксплуатации, развития новых технологий.

В докладе представлен сравнительный анализ российского подхода и подхода МАГАТЭ к планированию вывода из эксплуатации ОИАЭ. Показано, что все действующие ФНП разработаны с учетом международного опыта и рекомендаций МАГАТЭ.

Рассмотрены перспективные направления развития нормативной правовой базы по выводу из эксплуатации ОИАЭ, включая установление требований и разработка подробных рекомендаций по:

- обеспечению безопасности ОИАЭ во время «переходного периода»;
- оценке объема и характеристик РАО, образующихся при выводе из эксплуатации;
- формированию цифровых инженерно-радиационных моделей ОИАЭ;
- обращению с материалами с повышенным содержанием радионуклидов;
- управлению рисками при реализации проектов по выводу из эксплуатации.



Рисунок 1. Иерархическая структура ФНП и РБ по выводу из эксплуатации ОИАЭ.



РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ГЛИН ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАО, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ЖИДКОСОЛЕВОГО РЕАКТОРА-СЖИГАТЕЛЯ

Басова А.А.,^а Гербер Е.А.,^а Неволин Ю.М.^{а,б}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119992, Москва, Ленинские горы 1 стр.3,
e-mail: anna.basova@chemistry.msu.ru

^бИнститут физической химии и электрохимии РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, 31 корп.4,

Разработка жидкосолевого реактора необходима для «дожигания» долгоживущих радионуклидов-компонентов отработавшего ядерного топлива. В реакторах такого типа рабочим телом является расплав солей. В качестве жидкой соли рассматриваются преимущественно два эвтектических состава: FLiNaK (фториды литий, натрия, калия) и FLiBe (фториды лития и бериллия). Необходимым этапом в работе реактора является очистка от продуктов деления и активации (щелочноземельные металлы, цезий, редкоземельные и благородные металлы и др.) и дальнейшая их иммобилизация. На данный момент нет простых и надежных способов перевода радиоактивных отходов, состоящих из смеси фторидов продуктов деления, в устойчивую форму.

В данной работе были синтезированы образцы, представляющие собой эвтектическую смесь FLiNaK с имитаторами высокоактивных отходов (5, 10, 15, 20, 25, 30 мас.%) и бентонита природного неочищенного. Образцы в виде таблеток отжигали при различных температурах (700-1000 °С). Для определения фазового состава продуктов использовался метод порошковой рентгеновской дифракции. Образцы были исследованы в двух режимах: ex-situ (дифрактограммы регистрировались для отожженных и затем охлажденных до комнатной температуры образцов) и in-situ (нагрев происходил непосредственно в специальной печи дифрактометра, при достижении определенных значений температуры происходила регистрация дифрактограммы, максимальная температура нагрева составила 1000 °С). Для большинства соединений основными фазами являются диоксид кремния и алюмосиликаты щелочных металлов, магния и кальция. Однако при увеличении массовой доли фторидов в образце обнаружены фазы, содержащие РЗЭ. Наличие дифракционного максимума при значении $2\theta = 9$, обусловлено наличием фазы $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$, также такие максимумы наблюдаются при замещении фторид-аниона на гидроксогруппу, или при замещении катиона калия на катион цезия. Элементный состав образцов и распределение элементов в них было установлено при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Было обнаружено, что области с наибольшей концентрацией фтора совпадают с областями с наибольшей концентрацией кальция и магния, что позволяет предположить, что эти элементы связываются преимущественно с фтором в виде фторидов или других фторсодержащих фаз. Исследование процессов, протекающих при нагревании, было выполнено с помощью термогравиметрии (ТГ) с масс-спектрометрией выделяющихся газообразных компонентов. Результаты ТГ показали, что основные превращения завершаются при температурах выше 700 °С, что совпадает с данными in situ РФА с нагревом. При температурах около 100 °С происходит выделение абсорбированной воды. Процесс потери конституционной воды завершается в интервале температур 500-600 °С. Кроме того, в диапазоне температур 400-600 °С происходит разложение карбонатов, находящихся в глине, что сопровождается выделением углекислого газа. Выделение фтороводорода происходит в диапазоне температур 700-1000 °С, о чем свидетельствует рост компонента масс-спектра с $m/z = 19$. Это согласуется с данными элементного анализа (РФА), согласно которому в отожженных образцах доля фтора снижается, что, по всей видимости, обусловлено выделением фтороводорода.



УСТОЙЧИВОСТЬ МКФ КОМПАУНДА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ХЛОРИДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПОДЗЕМНУЮ ВОДУ И ПРОДУКТ ЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНОЙ

Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19
e-mail: ksysha_3350@mail.ru*

В рамках замыкания ядерного топливного цикла при пирохимической переработке смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива образуется новый тип радиоактивных отходов (РАО) - отработавший электролит, который должен быть переведен в стабильную твердую форму для дальнейшего хранения и/или захоронения. Так, для кондиционирования отработавшего электролита в ГЕОХИ РАН предложена магний-калий-фосфатная (МКФ) матрица состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ [1,2]. В этих работах показаны высокие показатели качества МКФ компаунда с иммобилизованными хлоридами, а именно механическая прочность, термическая, гидролитическая (при контакте с бидистиллированной водой) и радиационная устойчивость (в том числе при облучении ускоренными электронами до поглощенной дозы 10^8 Гр).

В данной работе синтезированы образцы МКФ компаунда, содержащие 12 масс.% смеси солей хлоридов в системе $Li_{0.4}K_{0.28}La_{0.08}Cs_{0.01}6Sr_{0.016}Ba_{0.016}Cl$, имитирующей отработавший электролит, а также содержащие 23 масс.% минерального модификатора – природного цеолита (Сокирницкое месторождение, Закарпатская область). Изучена химическая устойчивость полученных образцов в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 при выщелачивании в растворах, моделирующих подземную воду, соответствующую по химическому составу подземной воде Нижнеканского гранитоидного массива, а также продукт ее взаимодействия с бентонитовой глиной (далее - бентонитовая вода). Состав модельной подземной воды, мг/л: Na^+ - 74,5; Ca^{2+} - 26,9; Mg^{2+} - 6,8; HCO_3^- - 197,5; Cl^- - 47,9; SO_4^{2-} - 27,3. Бентонитовую воду готовили при взаимодействии бентонитовой глины (месторождение «10 хутор», 6 пласт, респ. Хакасия, РФ) с полученным раствором модельной подземной воды (соотношение 20 г глины на 1 л модельной подземной воды) в течение суток при периодическом перемешивании. Затем суспензию центрифугировали (8000 об/мин, 20 минут), жидкую фазу декантировали и фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» с размером пор 2-3 мкм. Содержание компонентов в растворах после выщелачивания определяли методами АЭС-ИСП и МС-ИСП (iCAP-6500 Duo и X Series2, соответственно, Thermo Scientific, США).

Дифференциальная скорость выщелачивания цезия из образцов МКФ компаунда составила значения на уровне 10^{-5} г/(см²·сут), что соответствует нормативным требованиям к отвержденным РАО. Установлено, что скорость выщелачивания как матрицеобразующих компонентов, так и компонентов имитатора отработавшего электролита при выщелачивании МКФ компаунда в модельной подземной воде и бентонитовой воде остается на том же низком уровне, что и при выщелачивании в бидистиллированной воде, что подтверждает высокую гидролитическую устойчивость компаунда в условиях, приближенных к реальным при размещении отвержденных отходов в хранилище.

Литература

1. Kulikova S.A., Danilov S.S., Matveenko A.V. et al. *Appl. Sci.*, 2021, 11, 11180.
2. Frolova, A.V., Kulikova, S.A., Belova, K.Y. et al. *Energies*, 2022, 15, 6477.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
(соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2020-782).*



КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ «БЕЛЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ»

Волгин М.И.^{а,б}, Кулюхин С.А.^а, Двоглазов К.Н.^в, Неволин Ю.М.^а

^а ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

^б МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия 119234, г. Москва,
Ленинские горы, д.1, стр. 3;

^в АО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара», Россия, 123098, г. Москва, ул. Рогова, 5А;
e-mail: forfschool@mail.ru

В ходе работы ядерного реактора в ядерном топливе накапливаются продукты деления урана, в частности, благородные металлы (БМ): Ru, Rh, Pd. Основной формой существования БМ в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ) являются так называемые «белые включения». В зависимости от вида топлива «белые включения» могут иметь разную природу: для оксидного уранового топлива характерен пятикомпонентный сплав Mo–Tc–Ru–Rh–Pd (ϵ -фаза), для смешанного оксидного топлива (МОКС-топлива) дополнительно появляется фаза сплава Pd–Te, а для нитридного и карбидного топлива возможно образование интерметаллидов состава U(БМ)₃. Известно, что данные компоненты ОЯТ образуют в ходе растворения осадки и взвеси, мешающие при дальнейшей переработке ОЯТ. Поэтому актуальным является изучение поведения «белых включений» в различных процессах радиохимической технологии.

Целями данной работы стали (1) синтез имитаторов ϵ -фазы и сплава Pd–Te, (2) исследование их окисления в диапазоне температур от 40 до 1500 °C, (3) изучение их растворения в азотной кислоте.

Синтез имитатора ϵ -фазы производили путём сплавления в электродуговой печи смеси исходных металлов следующего состава (по массе): Mo – 20%, Ru – 60%, Pd – 5%, Rh – 5%, Re (имитатор Tc) – 10%. Интерметаллид Pd₂₀Te₇ получали по реакции стехиометрических количеств исходных веществ в вакуумированной ампуле при температуре 1000 °C в течение 48 ч. Полученные корольки сплавов фрагментировали, фрагменты растирали в порошок для проведения термического (ТГ-ДСК) анализа при нагревании от 40 до 1500 °C со скоростью 5 °C/мин в воздушной и обогащенной по O₂ атмосферах. Идентификацию продуктов окисления производили с помощью рентгенофазового анализа (РФА), включая измерения с *in situ* нагревом образца от 25 до 1200 °C. Устойчивость «белых включений» к воздействию азотной кислоты проводили путём растворения порошкообразных образцов в 8 М HNO₃. Для ϵ -фазы дополнительно исследовали анодное растворение в азотной кислоте различной концентрации.

Показано, что активное окисление ϵ -фазы начинается при 750 °C и протекает с уменьшением массы из-за отгонки летучих оксидов MoO₃, Re₂O₇, RuO₃ и RuO₄. Конечным продуктом окисления является фаза на основе оксида (PdRh)O₂. Окисление Pd₂₀Te₇ начинается при 500 °C. Первоначальный набор массы образцом вызван, по-видимому, образованием TeO₂ и PdO. Падение массы при высоких температурах связано с разложением PdO и отгонкой оксидов Te. Конечным продуктом окисления Pd₂₀Te₇ является металлический Pd. Показано, что Pd₂₀Te₇ полностью растворяется в 8 М HNO₃ при 90 °C в течение 2 ч, в то время как коррозия ϵ -фазы в аналогичных условиях незначительна. При этом выщелачивание компонентов сплава происходит неравномерно, наиболее быстро переходят в раствор Mo и Re.

Таким образом показано, что ϵ -фаза является коррозионно-устойчивой в различных средах, её переработка требует жестких условий. В тоже время сплав Pd–Te является более химически активным.

Термический анализ и РФА измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.



ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ЯДЕРНО-ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ ПРИ ВЫВОДЕ ИХ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ФГУП «ПО «МАЯК»

Габбасова Н.Р., Кузнецова Н.А., Сахненко О.А.

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «МАЯК»,
456784, Челябинская область, г. Озёрск, пр-кт Ленина 31,
e-mail: cpl@po-mayak.ru*

В настоящее время все большее значение приобретают сухие методы дезактивации, при осуществлении которых не образуются жидкие радиоактивные отходы.

На радиохимическом производстве для локализации поверхностных загрязнений оборудования и строительных конструкций при выводе из эксплуатации зданий часто используются пленкообразующие композиции, в основном, органического происхождения на основе поливинилового спирта и поливинилбутираля.

На протяжении последних лет на ФГУП «ПО «Маяк» проводятся работы по подбору наиболее универсальных пленкообразующих композиций. Рассматривалась продукция таких компаний, как «ХИМ-МЕД» г. Москва марок ВЛ-501, ВЛ-502, ВА-503, СКС-501 и АК-501, ООО «Торговый союз» г. Нижний Новгород марки ВПБ-УП, «Кондор» г. Москва марки М19-62 и ООО «Дреко», г. Дрезна марок ВА и ВЛ.

Лабораторные и опытно-промышленные испытания составов указанных производителей показали достаточную эффективность локализации пленок.

В 2023 году планируется к выводу из эксплуатации одно из зданий радиохимического производства. Сооружение являлось частью комплекса, в котором выполнялись работы по освоению и внедрению экстракционных процессов очистки и выделения плутония. В частности, в здании находилось емкостное оборудование для сброса и хранения отходов, и располагался участок отмывки мелких деталей оборудования. Надземная часть здания представляет собой двухэтажное строение. Подземная часть включает в себя два каньона, расположенных на отметке - 2.40 м.

По данным комплексного измерения¹ радиационной обстановки здания 38 % (от общей площади поверхностей) строительных поверхностей помещений соответствуют радиоактивным отходам категориям низкой и средней активности.

При разработке концепции вывода из эксплуатации было принято решение о полном демонтаже путем разрушения всех строительных конструкций.

С целью пылеподавления рекомендовано проводить предварительную обработку бетонных поверхностей всего здания с применением пленкообразующих составов СКС-501, АК-501. Для локализации радиоактивных загрязнений на поверхностях помещений предлагалось использовать составы марок М19-62, ВА и ВЛ различных производителей.

В ходе анализа отчета комплексного измерения¹ радиационной обстановки здания было установлено, что максимальный расход пленкообразующих композиций для покрытия всей поверхности строительных конструкций при проведении работ по пылеподавлению и локализации радионуклидов составит не более 300 дм³.

Литература

1. Варианты дезактивации, локализации оборудования и строительных конструкций при выводе из эксплуатации здания радиохимического завода: сообщение/ ФГУП «ПО «Маяк»; исполн.: Сахненко О.А. и др. – Озерск, 2023.



ПРОГРАММА РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЦИКЛОВ ОДЦ ГХК

Ершов К.В., Гончаров Д.А.

*АО “Радиовый институт имени В.Г. Хлопина”,
198097, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский проспект, 28,
e-mail: danila-goncharov@list.ru*

Ранее в Радиовом институте проводились работы по подготовке исходных данных для ОДЦ ГХК (Опытно-демонстрационного центра Горно-химического комбината). Для упрощения процедуры оперативного внесения изменений в эти данные и проверки материального баланса была разработана информационная система (и продолжаются работы по ее модернизации), состоящая из базы данных, веб-интерфейса и пакета программ для расчетов. Основные отличия этой системы от аналога, ПК ВИЗАРТ, разработанной РФЯЦ–НИИТФ следующие: система рассчитана на сетевую эксплуатацию с разграничением доступа для пользователей и разработчиков, для создания использовано свободно распространяемое ПО, доступ к данным и расчетам осуществляется из любого веб-браузера (Chrome, Yandex и т.д), система позволяет произвольно менять состав и расход продуктов и пересчитывать материальный баланс для выбранных установок. Данные по объемам и составу потоков в каждом отделении определяются на основе математического моделирования отделений или с помощью экспериментальных лабораторных установок [1].

Разработанная нами система расчета материального баланса была реализована в технологии “клиент-сервер”, для многоуровневого доступа пользователей и разработчиков к расчетам и данным. Для написания программы было использовано следующее свободно-распространяемое ПО: ОС DEBIAN-LINUX, веб-сервер — Apache, база данных — PostgreSQL, для написания интерфейса и наполнения контента используется CMS Joomla. Все обращения к базе данных и вывод динамических html-страниц используют модули Joomla, что повышает безопасность системы. Язык модулей — PHP.

В системе реализована возможность вывода текущих данных по выбранному пользователем отделению, а также расчета материального баланса на основе исходных данных и проверки сходимости полученных результатов. Также была реализована возможность перенаправления потоков между отделениями и, соответственно, изменения материального баланса как отделения, так и всего производственного цикла.

В программе предусмотрена возможность модернизации и расширения функционала кода. Так в данный момент идет работа по реализации точечного изменения данных по концентрации элементов пользователем и перерасчету баланса на основе внесенных пользователем изменений, а также сведению баланса на основе серии итерационных процессов при внесении изменений в исходные данные.

Литература

1. Пузиков Е. А. и др., Радиохимия, 2004, т.46, № 2, с. 136-143

Работа была выполнена в инициативном порядке.



СОЛЬВАТНО-АНИОНООБМЕННЫЙ МЕХАНИЗМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ: УВЕЛИЧЕННАЯ ЁМКОСТЬ ПО U(VI) ТЕТРАДЕНТАНТНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ФЕНАНТРОЛИНА

Гуторова С.В., Матвеев П.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия,
e-mail: svetlana.gutorova@chemistry.msu.ru*

Для достижения уровня «нулевых выбросов» парниковых газов в атмосферу ядерная энергетика – один из наиболее перспективных источников энергии. Важной задачей атомной энергетики является обращение с отработанным ядерным топливом (ОЯТ) – сложной многокомпонентной химической системой, представляющей угрозу для окружающей среды. В рамках замкнутого ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) ОЯТ перерабатывают для извлечения урана и плутония и в перспективе других радиотоксичных трансурановых элементов для возвращения их обратно в ЯТЦ. Для этих целей используются методы жидкостной экстракции. N,O-донорные лиганды на основе фенантролина **L1** и **L2** и пиридина **L3** (Рис. 1) являются перспективными экстрагентами для группового извлечения актинидов из растворов ОЯТ. Ранее было показано, что такие лиганды эффективно экстрагируют U(VI) и Th(IV) в условиях избытка лиганда над металлом с образованием комплексов 1:1 со структурой ионной пары $\{[UO_2L(NO_3)]^+(NO_3)_3\}$ и $ThL(NO_3)_4$. Однако, детальный механизм экстракции в условиях избытка металла над лигандом слабо изучен. Поэтому целью данной работы было исследовать экстракцию макроколичеств урана(VI) и тория(IV), как легкодоступного аналога плутония (IV), с использованием выбранных N,O-донорных лигандов на основе фенантролина и пиридина.



Рисунок 1. Структурные формулы изучаемых в работе лигандов на основе фенантролина (**L1**, **L2**) и пиридина (**L3**).

Показана высокая ёмкость по U(VI) для тетрадентантных лигандов на основе фенантролина, соответствующая содержанию уран:лиганд 2:1 в органической фазе. Совокупностью спектроскопических методов (УФ-видимая спектрофотометрия, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия рентгеновского поглощения, Рамановская спектроскопия) и квантово-химических расчетов методом функционала электронной плотности было показано образование комплексов состава $\{[UO_2L1NO_3]^+[UO_2(NO_3)_3]^- \}$ непосредственно в органической фазе и в твердой фазе. Также показано, что экстракция актинид-катионов объемными тетрадентантными лигандами на основе фенантролина в полярных средах происходит по новому механизму, который является комбинацией сольватного и анионообменного механизмов. Тридентантные лиганды на основе пиридина, по-видимому, экстрагируют актиниды (U(VI), Th(IV)) по сольватному механизму с образованием комплексов со стехиометрией 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №23-73-30006.



РАЗНОРАДИКАЛЬНЫЕ ФОСФИНОКСИДЫ КАК ОСНОВА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВАО

Домников К.С., Матвеев П.И.

*Кафедра радиохимии, химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова,
119234, Москва, Ленинские горы 1с10,
e-mail: ksdomnikov@outlook.com*

Одной из важнейших задач радиохимии и радиохимической технологии является замыкание ядерного топливного цикла. Она включает в себя, в том числе, переработку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и продукта его переработки – высокоактивных отходов (ВАО). В промышленных масштабах жидкостная экстракция является одним из перспективных методов переработки ВАО. Для практического разделения радионуклидов целесообразно изучать не только параметры извлечения экстрагентов в статических и динамических условиях, но и некоторые физико-химические параметры, такие как межфазное поверхностное натяжение в двухфазной системе, вязкость, фазовая стабильность, время разрыва эмульсии. Лиганды на основе фосфиноксидов, исследуемые в рамках научной работы, уже используются в процессах разделения для фракционирования ВАО.

Рисунок 1. Структурные формулы ряда фосфиноксидов исследуемых в научной работе

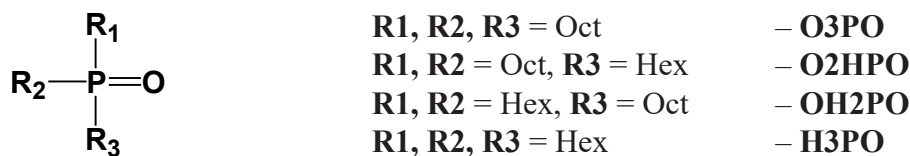


Таблица 1. Состав раствора имитатора ВАО

Компонент	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y
Масс. %	25,5	46,4	4,0	11,6	1,7	0,5	1,4	0,2	0,7	0,2	0,3	0,1	0,4	7,0

В ходе научной работы были получены следующие результаты:

- 1) Исследованы экстракционные параметры для азотнокислого концентрата РЗЭ ~ 300 г/л, получены коэффициенты распределения для всех элементов состава концентрата. Подтверждена низкая эффективность экстракции при концентрации азотной кислоты 3М. Целесообразно варьировать pH для повышения эффективности экстракции.
- 2) Исследовано межфазное поверхностное натяжение для ряда разнорадикальных фосфиноксидов в октане и F-3, получены значения поверхностного натяжения.
- 3) Исследованы сдвиги спектров поглощения $Nd(NO_3)_3$ в водном растворе и Nd в составе комплекса после экстракции с фосфиноксидами, получение значений длин волн максимума поглощения. Наблюдаемые сдвиги свидетельствуют о связывании Nd в комплекс с каждым из исследуемых экстрагентов.
- 4) Получены фотографии третьей фазы для лиганда OH_2PO при различных концентрациях, растворителях и водных фазах с использованием микроскопа.

Выполняется при поддержке гранта РНФ 23-73-30006

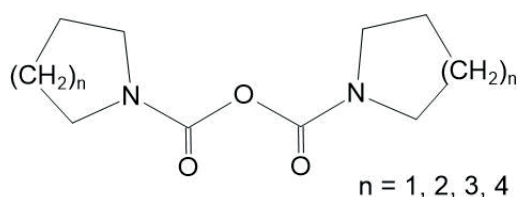


ДИАМИДЫ ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ f-ЭЛЕМЕНТОВ И СТРУКТУР КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Евсюнина М.В., Матвеев П.И., Калинин М.А., Борисова Н.Е.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
119991, Москва, ул. Ленинские горы, 1
e-mail: mashko-ya-e@mail.ru*

Экстракционная переработка высокоактивных отходов – важная задача замыкания ядерного-топливного цикла. Разработка новых экстрагентов актуальная междисциплинарная задача на стыке радиохимии, органической химии и координационной химии. Дигликольамиды (ДГА) относятся к не-селективным экстрагентам, которые извлекают совместно трехвалентные лантаноиды и актиниды в органическую фазу. Соединения данного класса являются тридентатными лигандами и удовлетворяют CHON-принципу. На экстракционные свойства ДГА можно влиять с помощью варьирования амидных заместителей. Ранее для других классов соединений было показано, что наличие циклических заместителей у центров связывания приводит к увеличению эффективности и селективности экстракции Am(III). В данной работе были изучены экстракционные свойства дигликольамидов с циклическими заместителями по отношению к трехвалентным *f*-элементам и UO_2^{2+} .



Была изучена экстракция Am(III), Ln(III) и U(IV) из 3М HNO_3 растворами ДГА в F-3 (мета-нитробензотрифторид). Увеличение количества атомов углерода в циклических заместителях приводит к увеличению эффективности экстракции Am(III), Ln(III) и U(IV). Для ДГА с $n = 1$ коэффициенты распределения Am и Eu < 0.005 . Для ДГА с $n = 2$ $D(\text{Am}) = 0,06$, $D(\text{Eu}) = 0,1$, в то время как для ДГА с $n = 3$ $D(\text{Am}) = 1,06$, $D(\text{Eu}) = 3,52$. Коэффициенты распределения лантаноидов увеличиваются при переходе от La к Lu. Поведение Am близко к поведению Nd, который является его изоструктурным аналогом. Изучение экстракции U(IV) показало, что ДГА с циклическими заместителями являются более эффективными экстрагентами уранил-катиона, чем нециклический N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид (ТОДГА). Комплексные соединения UO_2^{2+} с ДГА ($n = 3$ и 4) были получены в твердом виде. Координационное число урана равно 8 в комплексах с обоими лигандами. Координация осуществляется путем связывания с тридентатным лигандом, двумя нитрат-анионами, один из которых монодентатный и один биденатный, и двумя аксиальными атомами кислорода.

Таким образом, сравнивая с самым распространённым представителем ДГА – ТОДГА можно констатировать следующее: сама по себе циклизация не приводит к увеличению экстракционной эффективности An(III) и Ln(III) по сравнению с нециклическим аналогом. Обратный эффект мы ранее наблюдали для диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты. Однако для ДГА с $n = 4$ экстракция оказывается выше, что позволяет выделять An(III) и Ln(III) экстрагентом с меньшей молярной массой или его меньшей «рабочей» концентрацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №23-73-30006.



ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ Po-210 И Bi-210 НА ТОНКОСЛОЙНОМ НЕОРГАНИЧЕСКОМ СОРБЕНТЕ CdS-ПЭ

Ермолаева В.Д., Семенищев В.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира 21,
e-mail: v.d.ermolaeva@urfu.ru

Целью работы являлся синтез плоских тонкослойных неорганических сорбентов (ТНС) на основе сульфида кадмия методом химического жидкофазного осаждения и исследование сорбционных свойств по отношению к радионуклидам полония и свинца.

Согласно п. 5.3.5 НРБ-99/2009, Pb-210 и Po-210 вносят существенный вклад в дозу внутреннего облучения, получаемую человеком, поэтому была исследована способность создания методики, одновременно позволяющей определять Pb-210 и Po-210 в воде. Pb-210 является мягким бета-излучателем, который плохо регистрируется бета-радиометрами, поэтому его измерение чаще всего проводят по дочернему Bi-210.

Po-210 при распаде испускает альфа-частицы с энергией 5,3 МэВ, поэтому дополнительно провели сорбцию потенциально мешающих радионуклидов с энергией, близкой к энергии Po-210, на ТНС CdS-ПЭ (сульфид кадмия на полиэтилене). Результаты показали, что степень сорбции Po-210 стремится к единице (рис. 1а), тогда как степень сорбции других потенциально мешающих радионуклидов была незначительной (рис. 1б,в).

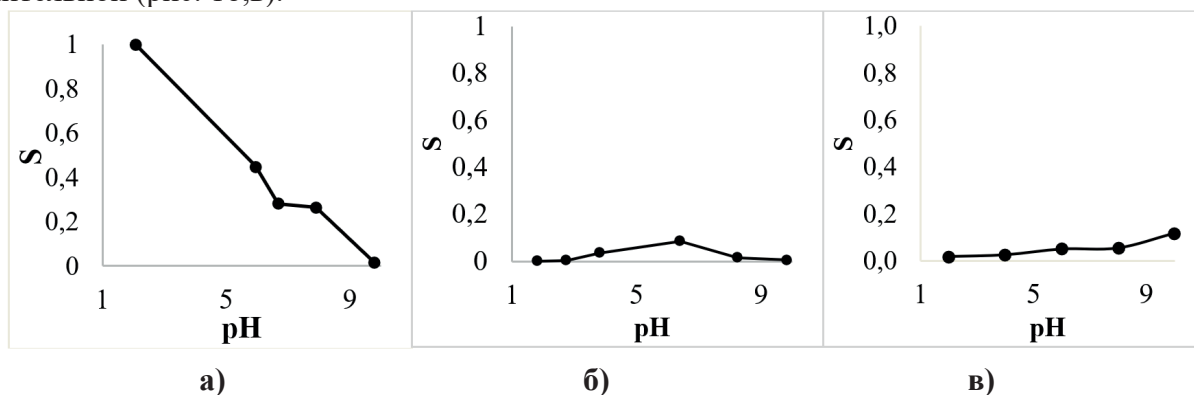


Рис. 1. Зависимости степени сорбции полония (а), урана (б) и нептуния (в) от pH на ТНС CdS-ПЭ

Период полураспада Bi-210 составляет 5 дней, поэтому для увеличения извлечения висмута проводили сорбцию при 80 градусах. Оптимальным pH для сорбции Bi был диапазон 2 - 3, при этом степень сорбции достигала более 50% за 3 часа сорбции. Через время полуобмена был рассчитан коэффициент диффузии висмута, который составил $9,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, что соответствует внутридиффузионному режиму сорбции.

В целом, результаты работы показали, что существует возможность создания методики для одновременного анализа Po-210 и Pb-210 (по Bi-210). Были даны следующие рекомендации: одновременную сорбцию полония и висмута на сорбенте CdS-ПЭ рекомендуется проводить при pH ~ 2, что обеспечит высокую селективность и степень сорбции полония и висмута, кроме того, объем концентрата висмута и полония для сорбции должен быть порядка 20 мл.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013.*



ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД БИКЛЯНСКОГО И САРАЙБАШСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Жаркова В.О., Бомчук А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4,
e-mail: v.zarkova11@gmail.com*

Обеспечение долговременной безопасности пунктов окончательной изоляции радиоактивных отходов предусматривает создание системы естественных и инженерных защитных барьеров на пути распространения ионизирующего излучения и радиоактивных веществ в окружающую среду. В качестве противофильтрационных и противомиграционных барьерных материалов рассматривают, как правило, глинистые породы^[1,2].

В данной работе проведено исследование сорбционно-емкостных свойств глин месторождений «Сарайбашское» (Оренбургская область) и «Биклянское» (Республика Татарстан), представляющих перспективную минерально-сырьевую баз для получения глинистых барьерных материалов. Исследованный образец бентонитоподобной Сарайбашской глины содержит 50-60% монтмориллонита и примесные количества каолинита и иллита; в составе Биклянской глины присутствуют 30-35% монтмориллонита, 20-30% каолинита и 7-12% иллита. Емкость катионного обмена (ЕКО) оценена по адсорбции комплекса меди (II) с триэтилентетрамином. Сорбционные характеристики определены по отношению к радионуклидам Sr, Cs, U, Np, Pu, Am. Полученные значения сравнивали с показателями бентонитовой глины месторождения «Динозавровое» (Республика Казахстан), содержащей около 80% монтмориллонита. Величина ЕКО прямо пропорциональна содержанию монтмориллонита в исследованных образцах и составляет, в среднем, 30 мг-экв/100г для глины Биклянского месторождения и 41 мг-экв/100г для глины Сарайбашского месторождения и 68 мг-экв/100г для бентонита Динозаврового месторождения. Сорбционные свойства глинистых образцов по отношению к различным радионуклидам характеризуются более сложными зависимостями, на которые оказывают влияние как состав и структура самих глинистых минералов, так и химические свойства сорбируемых элементов и их формы нахождения в водной фазе. Степень сорбции Sr изменяется аналогично значениям ЕКО: возрастает с увеличением содержания монтмориллонита в составе исследованных образцов. По отношению к U и Np наиболее высокой сорбционной способностью обладает глина Биклянского месторождения, а бентонитовая и бентонитоподобная глины сорбируют данные радионуклиды в меньшей степени. Cs, Pu и Am количественно сорбируются всеми исследованными глинами – степень сорбции близка к 100%. Для цезия отмечено более высокое поглощение образцами глин, в составе которых присутствует иллит.

Литература

1. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н., Зубков А.А., Прищеп А.А. Использование глинистых материалов для создания защитных барьеров радиационно опасных объектов // Радиоактивные отходы. – 2020. – № 3 (12). – С.39-53.
2. Ильина О.А., Крупская В.В., Винокуров С.Е., Калмыков С.Н. Современное состояние в разработках и использовании глинистых материалов в качестве инженерных барьеров безопасности на объектах консервации и захоронения РАО в России // Радиоактивные отходы. – 2019. – № 4 (9). – С.71-84.



ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГЕКСАГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕХНЕЦИЯ

Загидуллин К.А., Новиков А.П., Волков М.А., Герман К.Э., Неволин Ю.М., Григорьев М.С.

*ИФХЭ РАН, Москва, Россия
E-mail: zagidullink@yandex.ru*

Гексагалогениды технеция являются макрокомпонентами переработки топлива жидкосолевых реакторов (ЖСР). Технология их переработки в настоящее время проходит стадию испытаний и технологический процесс полностью не регламентирован. При разработке процессов переработки отработанного топлива ЖСР необходимо выяснять и предусматривать особенности, характерные для этого процесса.

В настоящей работе рассматривается влияние различного рода катионов на кристаллизацию и структуру соединений технеция. В том числе, изучаются особенности кристаллических структур образующихся гексагалогенидных солей. Исследование подобных структур так же позволяет смоделировать поведение радиофармпрепаратов в живых тканях.

В ходе работы было синтезировано 10 соединений технеция с различными лигандами, в том числе кофеином, бензотиазолом, тетраметиламмоний гидроксидом, пиразолом и некоторыми другими.

Было проведено изучение структурных особенностей полученных соединений, в том числе с применением метода Хиршфельда. Так же была изучена растворимость полученных соединений в воде и органических растворителях при различных температурах.

Проведено исследование термолиза некоторых из полученных соединений. Температура начала разложения в большинстве случаев зависит от устойчивости органического катиона, тогда как природа галогена сильного влияния не оказывает. Основными продуктами термолиза в восстановительной среде являются металлический технеций и хлориды щелочных металлов (в случае неорганических катионов).

Работа выполняется при поддержке гранта РНФ #23-73-01068



ФОРМИРОВАНИЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИ КОНСЕРВАЦИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДОЕМОВ-ХРАНИЛИЩ РАО

Зеленина Д.А.^{а,б}, Кузнецова Е.А.^в, Сафонов А.В.^а, Болдырев К.А.^б, Соболев Д.А.^б

^а *Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской Академии Наук, Москва, 119071, Ленинский проспект., 31, к.4.*

^б *Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской Академии Наук, Москва, 115191, Большая Тульская ул., д. 52.*

^в *Институт биологии и химии Московского педагогического государственного университета, Москва, 129164, ул. Кибальчича, 6.*

Хранение радиоактивных отходов в открытых природных и техногенных водоемах на предприятиях ЯТЦ не соответствует современным требованиям к безопасности. Поэтому согласно «ФЕДЕРАЛЬНЫМ НОРМАМ И ПРАВИЛАМ В ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ» при эксплуатации поверхностных (промышленных) водоемов-хранилищ ЖРО и хвостохранилищ должны быть разработаны технические решения, направленные на обеспечение их безопасного вывода из эксплуатации или закрытия [1]. Важно отметить, что и после консервации без создания дорогостоящих барьеров безопасности типа «стена в грунте» подобные хранилища создают риски загрязнения подземных вод среднеживущими (Sr, Cs,) и долгоживущими (U, Pu, Np, Am) радионуклидами. Поэтому поиск новых менее трудозатратных и дорогостоящих методов консервации подобных водоемов является важной задачей. Одним из таких подходов является биологический, который достаточно просто реализовать как в техногенных, так и природных водоемах. Интенсивно развивающиеся организмы (высшие растения, зеленые водоросли, цианобактерии) способны накапливать радионуклиды и удалять их из толщи воды, в донные отложения, где, в зависимости от условий, может происходить формирование восстановительного биогеохимического барьера за счет жизнедеятельности хемотрофной микрофлоры. Стимулирование подобных процессов путем внесения необходимых биофильных элементов (P, S, N) может существенно повысить их эффективность и предотвратить ремобилизацию радионуклидов. Таким образом, за счет нескольких стадий стимулирования фитопланктона можно обеспечить выход значительного количества радионуклидов в прочнофиксированной в донных отложениях форме, и существенно очистить водную фазу перед ее удалением при консервации.

В данной работе на примере низкопродуктивных пресноводных водоемов в лабораторных условиях подобраны условия и показана роль интенсификации фитопланктона путем добавления источников серы, фосфора и азота. За 1 вегетационный период за счет фототрофного сообщества на 80-90% были извлечены в донный осадок стронций, уран, плутоний и америций и зафиксированы в нем в прочнофиксированной форме (фосфаты, карбонаты). Проведен расчет доминирующих геохимических минеральных фаз, обеспечивающих формирование биогеохимического барьера для иммобилизации радионуклидов в донных отложениях. Таким образом, на основании полученных данных можно предложить метод *in situ* очистки водоема-хранилища РАО и, в дальнейшем, вывод его из эксплуатации.

Литература

1. Безопасность при обращении с радиоактивными отходами. Общие положения. НП-058-14 // Ядерная и радиационная безопасность. – 2022. – № 3(105). – С. 66-81. – EDN UCNYKT.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ДВОЙНОГО СУЛЬФАТА УРАНА(III)-ЦЕЗИЯ

Зубкова В.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1
vladislava.zubkova@chemistry.msu.ru

В соединениях уран проявляет степени окисления +3, +4, +5, +6. Наиболее устойчивыми являются соединения урана в степенях окисления +4 и +6. В водных растворах уран способен проявлять степени окисления от +3 до +6. Наименее устойчивой является степень окисления урана +3. До сих пор хорошо изученными остаются лишь галогениды и комплексные галогениды урана.

Примечательно, что ввиду структурных особенностей двойные сульфаты трёхвалентных актинидов оказываются достаточно стабильными. Именно поэтому **целью** данной работы является синтез и изучение структуры соединения, отличного от галогенидов и комплексных галогенидов урана, отличающегося относительной устойчивостью, а именно, $\text{CsU}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В основе синтеза лежало электрохимическое восстановление урана +6 [1]. На первой стадии синтеза к оксиду урана +6 добавляли соляную кислоту. Под действием электрического тока цвет раствора постепенно менялся, приобретая интенсивную фиолетовую окраску. Далее добавляли раствор сульфата цезия для осаждения двойного сульфата. Полученный тёмно-зелёный осадок фильтровали под пониженным давлением в атмосфере азота. Контроль синтеза осуществляли с помощью спектрофотометрии.

Полученная соль была охарактеризована с помощью современных методов: рамановской спектроскопии (рис.1 а), рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения. Метод спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES) позволил доказать, что в полученном соединении присутствует именно U^{+3} . Это можно видеть по сдвигу соответствующего пика в зону более низких энергий (рис.1 б). В нашей работе впервые был зарегистрирован спектр XANES для соединения $\text{CsU}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

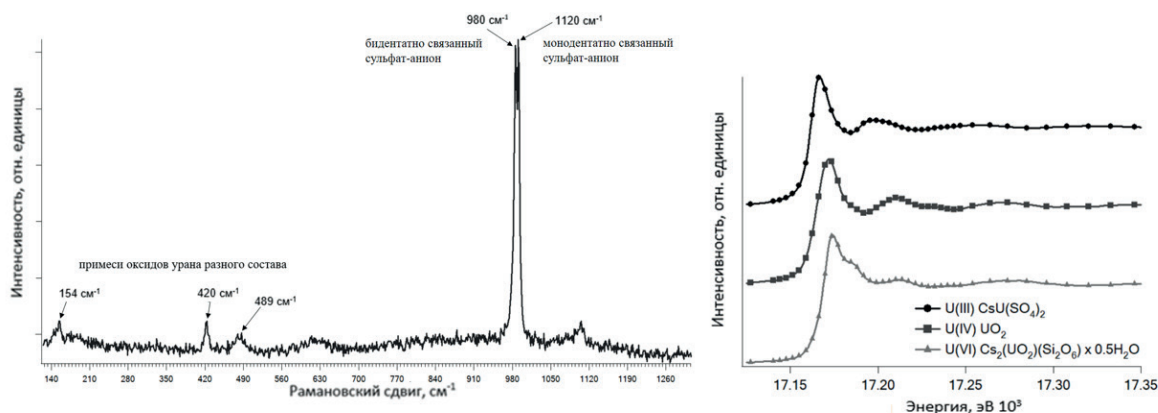


Рис. 1. а) Результаты Рамановской спектроскопии $\text{CsU}(\text{SO}_4)_2$ б) Спектроскопия околораевого рентгеновского поглощения (XANES) для синтезированного соединения $\text{CsU}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Литература

1. Yusov A.B., V. P. Shilov, V. F. Peretrukhin, and A. M. Fedoseev. Uranium(III) in aqueous solutions: Preparation, properties, synthesis of solid compounds // Radiochemistry. 2007. Vol. 49, № 1. P. 1–13.



МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В БОРОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАДИАЦИОННЫХ НАГРУЗОК

Иванов Д.В.,^а Смирнова А.А.,^б Митрофанов А.А.,^б Елисеев А.А.,^б Чижевская С.В.^а

*^аРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ),
125047, Москва, Миусская пл., 9
e-mail: id6800@mail.ru*

*^бМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
119234, Москва, ул. Колмогорова, 1, стр.3*

Высокоактивные отходы (ВАО), которые образуются в процессе переработки отработавшего ядерного топлива, представляют серьёзную угрозу для окружающей среды. Они способны сохранять высокий уровень активности на протяжении сотен тысяч лет, что требует особенно надёжных способов изоляции ВАО от биосферы. При захоронении таких отходов руководствуются принципом мультибарьерной защиты. Первым барьером является матрица, в которую непосредственно иммобилизуют ВАО. В настоящее время практическое применение нашли стеклянные матрицы, среди которых наиболее эффективными являются боросиликатные. Преимуществами боросиликатных матриц являются высокая гидролитическая и радиационная устойчивость, низкая вероятность кристаллизации, а также их механические характеристики. Боросиликатные матрицы обладают способностью включать в свой состав широкий спектр элементов, а технология остекловывания ВАО хорошо отработана.

При высоких радиационных нагрузках изменяется структура боросиликатного стекла, в результате чего вероятность выхода радионуклидов из объёма матрицы может увеличиться. Основную роль играют изменения, происходящие в полиэдрах стеклообразующих элементов – тетраэдрах $[\text{BO}_4]^-$ и SiO_4 , а также треугольниках BO_3 . Из литературных данных известно, что наибольший вклад в разрушение матрицы вносят ядра отдачи. Кроме того, при облучении повышается вероятность кристаллизации, что также может негативно влиять на радиационную стойкость боросиликатного стекла. Экспериментально отслеживать радиационные повреждения в матрице на протяжении длительного периода захоронения ВАО невозможно. Однако методы теоретического моделирования позволяют оценить влияние высоких радиационных нагрузок на структуру и свойства боросиликатных матриц.

На примере боросиликатных матриц трёх различных составов были смоделированы процессы синтеза стекла. Моделирование осуществляли с использованием методов молекулярной динамики в программе DL POLY 4. В объёмы полученных матриц были введены ядра отдачи с заданной энергией для имитации высоких радиационных нагрузок. Нами был создан уникальный компьютерный код, который позволяет анализировать структурные изменения, происходящие в результате облучения. Образцы боросиликатных матриц были синтезированы и охарактеризованы методами ЯМР и Рамановской спектроскопии для сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными.



СОРБЦИЯ U(VI) НА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ В УСЛОВИЯХ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Кадакина А.В., Семенкова А.С., Романчук А.Ю.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1,
e-mail: alyonakad50@gmail.com*

Активное развитие атомной энергетики привело к накоплению значительного количества радиоактивных отходов (РАО). Наибольшую опасность представляют высоко- и среднеактивные отходы, поскольку они содержат долгоживущие радионуклиды. Для их надежной изоляции разработана концепция глубинного захоронения РАО, включающая создание многобарьерных защитных систем. Одним из компонентов таких барьеров служат природные глины ввиду их высоких сорбционных и противомиграционных свойств. Кроме того, распад радионуклидов может происходить с высоким тепловыделением и приводить к повышению температуры глины, контактирующей с контейнерами с РАО, вплоть до 80 °C [1]. Целью данной работы является определение влияния повышения температуры на сорбцию U(VI) на глинах – кандидатах компонентов барьеров в разрабатываемом пункте глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) в Нижнеканском массиве.

U(VI) – распространенный компонент РАО, при нейтральных и щелочных pH склонный к комплексобразованию с карбонат-ионами, повсеместно присутствующими в природных водах, что делает его высокоподвижным. Для выбора оптимального барьерного материала при создании ПГЗРО необходимо исследование механизмов взаимодействия с ним компонентов РАО, в широком диапазоне условий. В работе были проведены сорбционные эксперименты на порошках глин месторождений Кантатское, Таганское и 10-й Хутор в растворе 0,01 M NaClO₄ при температурах 25 и 75 °C в широком диапазоне значений pH.

Исследование кинетики сорбции показало, что сорбция U(VI) на всех образцах практически не меняется в течение двух месяцев и достигает равновесия за 10 дней. Выявлено, что при повышении температуры сорбция U(VI) на глинах всех месторождений подчиняется одинаковым закономерностям. При pH < 7 сорбция U(VI) практически не зависит от температуры. Увеличение сорбции U(VI) с ростом температуры при pH > 7 на всех глинах обусловлено одновременным протеканием эндотермического процесса сорбции, а также экзотермических процессов растворения CO₂ и образования водных карбонатных комплексов UO₂²⁺ и тройных комплексов Ca-UO₂-CO₃. Показано, что наиболее высокая сорбция U(VI) достигается на глине Кантатского месторождения, что может быть обусловлено содержанием анатаза (TiO₂) в образце [2]. Для подтверждения данного предположения был проведен эксперимент по сорбции U(VI) на чистом анатазе с соотношением т/ж, близким к содержанию минерала в природной глине.

Исследование десорбции U(VI) при 25 и 75 °C показало, что в присутствии карбонат-анионов при pH 9 со всех образцов десорбируется значительное количество U(VI), однако при 75 °C доля оставшегося сорбированным урана выше, чем при 25 °C.

Литература

1. Kautenburger R. et al. *Appl. Geochemistry*, 2019, **109**, 104404.
2. Payne T.E. et al. *Appl. Clay Sci.*, 2004, **26**, 151–162.

Работа выполнена в рамках договора №56-НИИР-ВНБ-2022-23.



ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ ПРОГНОЗЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В БЛИЖНЕЙ ЗОНЕ ПУНКТА ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Камышева Р.А., Лехов В.А.

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1
e-mail: kamisheva.raisa@yandex.ru*

Принятая в настоящее время концепция многобарьерной защиты при создании пунктов захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) предполагает удержание и замедление миграции радионуклидов совокупностью природной геологической среды и элементов системы инженерных барьеров безопасности. В связи с разнообразием релевантных процессов в системе захоронения радиоактивных отходов и необходимостью оценки их влияния в пространственном и временном масштабе, анализ неопределенностей является неотъемлемой частью численных оценок долговременной безопасности [1].

Целью исследования является оценка неопределенности численного прогноза распространения радионуклидов в ближней зоне при консервации пульпохранилищ действующего предприятия атомной промышленности. Любой из рассматриваемых сценариев эволюции многокомпонентной системы можно декомпозировать на модели отдельных процессов множеством образом, с этим связаны концептуальные неопределенности. На данном этапе рассматриваются неопределенности на уровне отдельно взятой численной модели – параметрические неопределенности, работа с которыми включает их идентификацию, численную оценку, оценку значимости и уменьшение неопределенностей. Три последних этапа содержат варьирование выявленных неопределенных параметров случайным образом (при предварительном определении диапазонов их изменения), многократный запуск расчетной модели с различными комбинациями этих параметров и статистический анализ соответствующей выборки полученных результатов моделирования [1].

Разрабатываемая геомиграционная модель включает 7 модельных слоев, 5 из которых представлены тонким переслаиванием суглинистых и песчаных отложений мощностью до 0,5 м, вывод о выдержанности подобного строения по площади затруднен дискретностью данных о геологическом строении района. В связи с этим, помимо варьирования присвоенных каждому из слоев модели параметров, рассматривается вариант учета неопределенности параметров путем создания трехмерного отображения пространственной изменчивости геофильтрационных свойств, так как вариации проницаемости сильно влияют на величину и направление геофильтрационного потока и определяют дисперсию растворенных в подземных водах компонентов. Вероятностный анализ миграции нейтрального загрязнения выполняется на геостатистических реализациях геофильтрационной и геомиграционной неоднородности среды. Данный подход выбран, так как обладает способностью включать характерные размеры (в том числе средние мощности) и объемные доли категорий, а также учитывать сложные пространственные взаимоотношения между различными гидрофациями [2].

Литература

1. Савельева, Е. А. Свительман В.С. Обращение с неопределенностями в задачах расчетного обоснования долговременной безопасности // Радиоактивные отходы. 2022. № 3. 2022. с. 61–71.
2. Дэвис Дж. С. Статистический анализ данных в геологии / М.: Недра, 1990. – 319 с.



ДИЗАЙН ЛИГАНДОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛУБОКОГО МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Карпов К.В., Митрофанов А.А

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1,
e-mail: karpov@radio.chem.msu.ru*

Экстракционное разделение – один из основных методов работы с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ). Значительное внимание уделяется поиску новых перспективных лигандов – малых органических молекул, с помощью которых из высокоактивных отходов выделяются элементы, пригодные для вторичного использования. При дизайне нового лиганда, необходимо учитывать сразу несколько параметров. Основным свойством лиганда является его селективность, однако, помимо нее, также важно учитывать радиационную стойкость молекулы, растворимость в целевом растворителе, синтетическую доступность, а также возможность последующей рекстракции.

Применение методов машинного обучения для дизайна новых химических соединений – популярная и быстро развивающаяся область. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является *de novo* дизайн – применение методов искусственного интеллекта для автоматической генерации химических объектов с заданными свойствами.

Одной из основных сложностей при применении методов машинного обучения в химии является недостаток данных [1]. В рамках данной работы была разработана система, основанная на графовых нейронных сетях, которая позволяет использовать информацию о константе устойчивости комплекса для разных металлов тем самым улучшая общий прогноз модели [2]. Воспользовавшись данной системой, мы получили статистические модели, предсказывающие константу устойчивости, для ряда лантанидов (кроме Pm), а также для Th, Am, Cm, Cf и Bk и для ряда других металлов. Применив методы анализа работы графовых нейронных сетей, мы нашли структурные фрагменты лигандов, которые вносят наибольший вклад в устойчивость комплекса «металл-лиганд». Для дизайна новых перспективных соединений была использована эволюционная генеративная модель.

Литература

1. Mitrofanov, A. A., Matveev, P. I., Yakubova, K. v., Korotcov, A., Sattarov, B., Tkachenko, V., & Kalmykov, S. N. (2021). Deep Learning Insights into Lanthanides Complexation Chemistry. *Molecules* 2021, Vol. 26, Page 3237, 26(11), 3237.
2. Karpov, K., Mitrofanov, A., Korolev, V., & Tkachenko, V. (2021). Size Doesn't Matter: Predicting Physico or Biochemical Properties Based on Dozens of Molecules. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(38), 9213–9219.



ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ Am(III) И Eu(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОФЛЮИДНОЙ УСТАНОВКИ НА ПРИМЕРЕ N-, O-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ

Конопкина Е.А., Гопин А.В., Павлова Е.А.

*«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
химический факультет, кафедра радиохимии, 119991, Ленинские горы, д. 1 стр. 10
e-mail: konopkina.kate@gmail.com*

Обращение с высокоактивными отходами подразумевает разделение и выделение их компонентов в зависимости от химических и ядерно-физических свойств. Этот подход обеспечивает наиболее безопасное и эффективное обращение с отходами. Метод жидкостной экстракции широко используется для разделения таких многокомпонентных систем. В частности, особый интерес представляет использование центробежных экстракторов, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с экстракторами типа смеситель-отстойник: малые объемы фаз, низкий радиолитический распад компонентов, хорошее разделение фаз, высокая эффективность массопереноса, высокая ядерная безопасность [1].

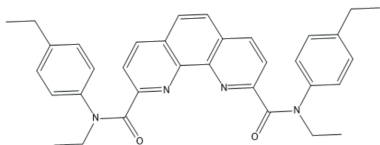
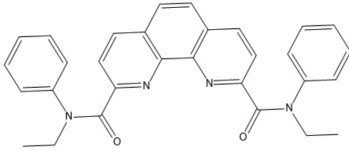
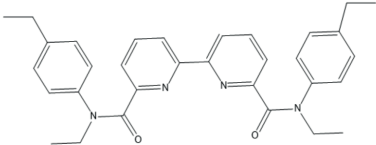
Тем не менее, короткое время контакта фаз в экстракторах такого типа подразумевает использование лигандов, обеспечивающих быстрое перераспределение целевого компонента между фазами. Таким образом, необходимо разработать методику исследования и сравнения кинетики экстракции различными лигандами для последующего использования в центробежных экстракторах.

В данной работе предложена методика сравнения кинетики жидкостной экстракции с использованием микрофлюидной установки. Этот подход позволяет количественно сравнить скорости экстракции для лигандов: определить константу скорости процесса [2].

В качестве объектов исследования был выбран ряд N-,O-донорных экстрагентов (Табл. 1). Сочетание «жестких» атомов кислорода и «мягких» атомов азота обеспечивает селективность при экстракции пары Am(III)/Eu(III). Для выбранных лигандов были получены значения констант скорости. Последовательное варьирование структуры лигандов позволяет установить связь структура экстрагента – кинетические свойства.

Для исследуемых гетерогенных систем было определено значение поверхностного натяжения на границе раздела фаз лиганд + Ф-3 /HNO₃. Этот параметр может коррелировать с кинетическими свойствами экстрагента.

Таблица 1. Исследуемые лиганды

		
Phen-Ph-Et	Phen-Ph	BiPy-PhEt

Литература

- [1] Duan, W.; Zhao, M.; Wang, C.; Cao, S. Recent Advances in the Development and Application of Annular Centrifugal Contactors in the Nuclear Industry. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2014**, 32 (1), 1–26.
- [2] Launier, C. A.; Gelis, A. V. High Precision Droplet-Based Microfluidic Determination of Americium(III) and Lanthanide(III) Solvent Extraction Separation Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55 (7), 2272–2276.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20-73-10076



О ВОЗМОЖНОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ГРАДУИРОВКИ АЛЬФА-БЕТА-РАДИОМЕТРА УМФ-2000 С ПРОГРАММНЫМ ОБЕСПЕЧЕНИЕМ «SPECTRADEC»

Космычѐв А.С., Семенищев В.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
e-mail: a.kosmychev@mail.ru

Радиометрические и спектрометрические измерения – важная часть работ, проводимых в лабораториях предприятий ЯТЦ. Одним из наиболее популярных в России приборов в своем классе является низкофоновый α - β -радиометр УМФ-2000 (ООО НПП «Доза», Москва) и предназначенный для определения суммарной активности α - и β -излучающих радионуклидов. В начале 2000-х годов радиометр был дооснащен АЦП и программным обеспечением «SpectraDec», что позволяет использовать его в качестве спектрометра. Серьезным недостатком программного обеспечения является отсутствие возможности энергетической градуировки прибора, что затрудняет определение радионуклидного состава проб.

В данной работе была изучена возможность градуировки радиометра УМФ-2000 со спектрометрическим комплексом «SpectraDec». Для этого был приготовлен ряд тонкослойных источников на основе радионуклидов с различными энергиями α - и β -излучения. В качестве источников α -излучения были взяты ОСАИ на основе Pu-238, Pu-239, и приготовлены тонкие источники на основе U-233, U-238+U-234, Th-232+Th-228, Po-210, Ra-223 (+ дочерние продукты распада), Ra-224 (+ дочерние продукты распада), Th-230, Np-237. В качестве источников β -излучения были взяты ОСГИ на основе Na-22, Co-60, Ba-133, Cs-137, Eu-152, а также были приготовлены тонкие источники на основе ОЗРИ Sr-90, Tl-204, Bi-207. Полученные источники были измерены на УМФ-2000 в спектрометрическом режиме, и по известной энергии и позиции измеренного α -пика либо краю β -спектра были построены градуировочные зависимости (рис.1).

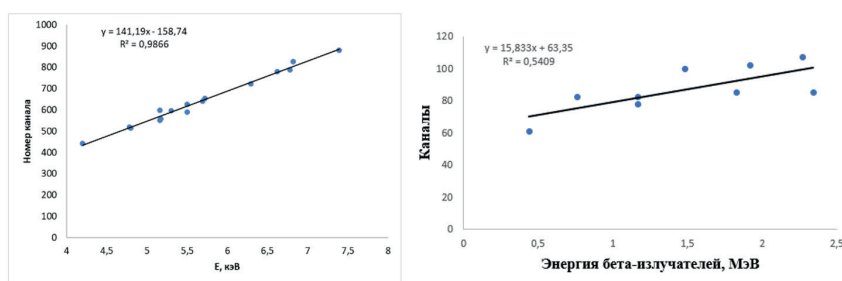


Рисунок 1. Градуировочные зависимости для α - и β -излучателей для УМФ-2000/SpDec

Для α -излучателей график хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в диапазоне энергий α -излучения от 4 до 7,4 МэВ, при этом коэффициент корреляции линейной обработки составил $R^2 = 0,9866$, а для β -излучателей график практически не поддается какой-либо аппроксимации. Таким образом, было доказано, что УМФ-2000 в спектрометрическом режиме может быть отградуирован по энергии для α -излучателей и использован для их качественной идентификации. Была показана возможность введения поправки на положение образца в энергетическую градуировку прибора по α -излучателям. Также показано, что толщина α -источника критически влияет на энергетическое разрешение спектра для радиометра УМФ-2000, а зависимость ШППВ от массовой толщины носит линейный характер. Проведена апробация работы УМФ-2000 на двух пробах, полученных высушиванием 150 мл воды. Максимальные энергии α -частиц составили ≈ 5 МэВ, что соответствует U-234 (4,8 МэВ) и согласуются с независимыми данными по наличию повышенного содержания урана в пробах.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013).



ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ДЛЯ СИСТЕМ С ТВЭКС-ДБ21К7 МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Кошечева А.М., Родин А.В.

*ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д.2/8, к.5
e-mail: koscheeva@secnrs.ru*

Для извлечения и концентрирования радионуклидов (РН) ^{90}Sr и ^{137}Cs из кислых высокоактивных радиоактивных отходов предлагается использовать экстракционные и сорбционные системы, к которым предъявляется ряд требований: высокая эффективность и избирательность извлечения к конкретному РН, химическая, термическая и радиационная стойкость. Для экспериментальных исследований в рамках настоящей работы были получены твердофазные экстрагенты (ТВЭКСы) путем импрегнирования инертной органической матрицы – MN-200 растворами краун-эфира – дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7) в различных растворителях.

Цель работы заключалась в определении термической стабильности систем ТВЭКС-ДБ21К7, а также отдельных компонентов: ДБ21К7, матрицы MN-200, поскольку в литературных источниках недостаточно информации о поведении ТВЭКСов на основе краун-эфиров при нагреве. Полученные данные о термической стабильности материалов и расчет основных кинетических параметров направлены на понижение риска аварийных ситуаций на стадии сорбционного извлечения цезий-стронциевой фракции из азотнокислых растворов переработки отработавшего ядерного топлива.

Для получения исходных данных о поведении исследуемых материалов при нагреве применяли метод синхронного термического анализа с использованием прибора STA 449 F3 Jupiter Экспериментального участка ФБУ «НТЦ ЯРБ». Скорость сканирования составляла 5 К/мин, температура нагрева от 30 до 600 °С. Образцы нагревали в корундовых тиглях с крышкой в инертной или в окислительной атмосферах. Снятые термограммы обрабатывались с применением программного комплекса CISP для определения кинетических параметров протекания процесса.

По результатам работы отмечено, что система ТВЭКС-ДБ21К7 термически устойчивы в инертной среде до 180 °С, и в окислительной – до 160-180 °С. Используемый краун-эфир в инертной атмосфере термически устойчив до 300 °С. При большей температуре наблюдался эндотермический эффект, обусловленный деструкцией ДБ21К7. В окислительной среде для экстрагента отмечены многостадийные экзотермические процессы в области температур 250 – 580 °С. Для органической матрицы MN-200 в окислительной атмосфере в области температур 180 – 600 °С наблюдался сложный экзотермический эффект с существенным выделением тепла, значение которого выше 8500 Дж/г. А в инертной среде матрица оказалась устойчива до температур 400 °С. Также для выборочных образцов были рассчитаны кинетические параметры, такие как энергия активации и константа скорости, которые позволили определить адиабатический период индукции теплового взрыва.

Результаты, полученные в ходе выполнения исследований по термической стабильности систем ТВЭКС-ДБ21К7, свидетельствуют о перспективности их применения при фракционировании радиоактивных отходов для выделения короткоживущей фракции. При этом исследования по изучению свойств системы ТВЭКС-ДБ21К7 будут продолжены, в том числе с учетом наличия в системе окислителей.

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СТЁКЛАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ

Кравец В.А., Дементьева Е.В., Попова Т.Б., Бураков Б.Е., Яговкина М.А., Заморянская М.В.

*ФТИ им. А. Ф. Иоффе Российской Академии Наук, Россия, Санкт-Петербург,
194021, Политехническая ул., 26
e-mail: vladislav2033@yandex.ru*

Данная работа произросла из специальной задачи – инкапсуляции радиоактивных материалов. В процессе работы был разработан радиационно-стойкий состав висмутового оксидного боросиликатного стекла и подобран температурный режим синтеза в условиях без выработки. В качестве материала для сравнения были синтезированы и исследованы боросиликатные оксидные стекла R7/T7, предназначенные для иммобилизации ядерных отходов. Основная часть работы направлена на исследование радиационно-стимулированных эффектов, активированных Eu боросиликатных стекол, где Eu - люминесцентный центр.

Было показано, что при определенной плотности облучения электронным пучком, начинается процесс радиационно-стимулированной декомпозиции стекол, сопровождающийся изменениями рельефа, состава и люминесцентных свойств стекол.

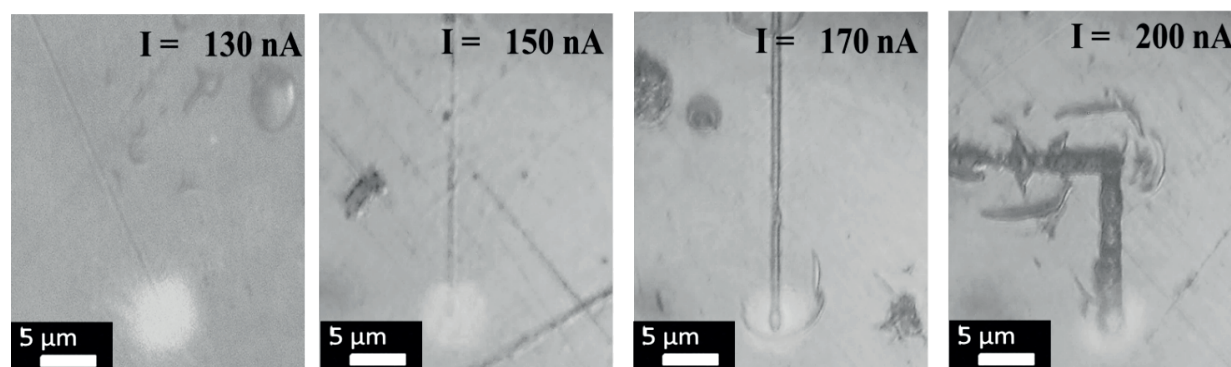


Рисунок 1. Микроскопия облученного электронным пучком с разной плотностью тока образца. По поверхности образца были прочерчены полосы электронным пучком.

Особое внимание уделялось поведению Na в стекле при облучении электронным пучком. Было показано, что натрий играет существенную роль в модификации катодолюминесцентных, оптических, электрофизических характеристик изучаемых образцов.

Модификация образца при облучении электронным пучком может происходить либо за счет локального нагрева образца из-за торможения электронов в небольшой области, либо за счет создания радиационных дефектов. В ходе исследования была предложена полуэмпирическая методика оценки радиационного разогрева стекол в процессе облучения электронами средних энергий в программе COMSOL. В ходе построения методики были затронуты вопросы как радиационного повреждения стекол, так и вопросы моделирования потери энергии электронов в облучаемой области стекла. Зависимость плотности потерянной энергии от глубины при данном подходе усредняется на всем пути пробега электронного пучка вглубь образца. Расчет распределения энергетических потерь на один электрон производился по методу Монте-Карло в программном пакете Casino 2.4.8.1.

Образцы были исследованы методами локальной катодолюминесценции, оптической микроскопии, рентгеновского микроанализа и растровой электронной микроскопии.

Висмутовые стекла показали большую устойчивость состава и катодолюминесцентных свойств при облучении электронным пучком средних энергий, чем стекло, предназначенное для иммобилизации радиоактивных отходов R7/T7.



СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ U(VI) В РАДИОАКТИВНО-ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

Крот А.Д.,^а Тригуб А.Л.,^б Япаскурт В.О.,^а Власова И.Э.^а

*^аМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
119899, Москва, Ленинские горы 1-3,
e-mail: anna.d.krot@gmail.com*

^бНИЦ «Курчатовский Институт», 123182, Москва, пл. Ак. Курчатова, 1

Результатом работы ядерных реакторов и связанных с ними предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ) является накопление значительного количества радиоактивных отходов. Уран, как основной по массе компонент радиоактивных отходов, вызывает особенный интерес с точки зрения поведения в окружающей среде в результате аварийных ситуаций или некорректного обращения с отходами в прошлом. Понимание физико-химических форм, образуемых техногенным ураном в условиях объектов ядерного наследия и в результате его распространения в окружающую среду является ключевым для прогнозирования его биодоступности, миграционных свойств и построения обоснованных стратегий обращения с такими объектами.

Таким образом, целью работы является установление локальной структуры собственных соединений и поверхностных комплексов U(VI) в модельных системах и в радиоактивно загрязненных объектах. Определение параметров локального окружения U в модельных системах и радиоактивно-загрязненных объектах осуществлялось на основе данных спектроскопии рентгеновского поглощения, после детальной характеристики изучаемых систем другими лабораторными и синхротронными методами анализа (порошковая рентгеновская дифракция, ПЭМ, РЭМ с РСМА, спектроскопия КР, рентгенофлуоресцентный анализ).

В ходе работы были получены характеристические межатомные расстояния, координационные числа и типы атомов в ближайших координационных сферах урана в ряде модельных систем: собственных соединениях U(VI); в двойных системах с природными органическими сорбентами и глинистыми минералами группы смектитов; в тройных системах, содержащих природное органическое вещество и оксид железа (III); в многокомпонентных системах на примере почв различных горизонтов почвенного профиля, а также в образцах радиоактивно-загрязненного грунта. Установлены закономерности поведения урана в различных внешних условиях сорбции (рН, концентрация урана в растворе), при конкуренции нескольких сорбентов.

В результате работы была определена локальная структура урана в собственных соединениях и поверхностных комплексах U(VI) в модельных системах (двойных, тройных и многокомпонентных) и в радиоактивно загрязненных объектах. На основании полученных параметров локального окружения были изучены физико-химические формы урана в образцах радиоактивно загрязненного грунта с территории сублиматного предприятия АО «АЭХК».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-73-20051. Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. К.О. Квашиной и к.г.-м.н. Е. Базаркиной за помощь в проведении измерений в Европейском центре синхротронных исследований.



ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ Pu(VI) И Pu(V) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кузенкова А.С., Романчук А.Ю.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия,
e-mail: kyznastya@mail.ru*

Плутоний – один из самых сложных для изучения элементов, так как он может присутствовать в растворе одновременно в нескольких степенях окисления, причём химическое поведение каждой из них отличается. Ранее в статье Квашниной с соавторами [1] было показано, что образование наночастиц PuO_2 из растворов Pu(VI) путём добавления аммиака происходит через формирование и последующее растворение фазы $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$. А в работе Ницше с соавторами [2] наблюдалось формирование фаз состава $\text{NaPuO}_2\text{CO}_3$ из Pu(V) и Pu(VI) в растворах, имитирующих природные подземные воды. Несмотря на возможность образования представленных твёрдых фаз Pu(V) в естественных условиях, в литературе до сих пор нет подробной информации об этих соединениях.

В рамках данной работы поведение Pu(VI) изучалось в водных растворах на воздухе в диапазоне pH от 2 до 12. Было приготовлено несколько растворов с начальной концентрацией Pu(VI) 10^{-4} М с использованием NaOH для корректировки pH. В течение эксперимента контролировалась степень осаждения плутоний-содержащих фаз и изменение pH. Также проводился контроль окислительно-восстановительных реакций посредством измерения Eh, определение степеней окисления Pu в растворе методом жидкостной экстракции (Д2ЭГФК) и спектрофотометрии.

В растворах наблюдалось образование различных гидролизных форм Pu(VI), а также увеличение количества Pu(V) со временем. Через 10–20 дней в растворах с $\text{pH} > 6$ наблюдалось образование твёрдой фазы состава KPuO_2CO_3 , что было доказано при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Параметры решётки полученных твёрдых фаз уточнялись по порошковой дифракции по методу Ритвельда. По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМБП) обнаружено, что данная твёрдая фаза кристаллизуется в виде крупных гексагональных кристаллов размером ~ 1 мкм. Для определения влияния катиона на стабильность и структуру получаемых карбонатов Pu(V) были проведены синтезы при $\text{pH} = 8$ с использованием NaOH или KOH в качестве осадителя, а также синтезы из раствора Pu(V).

Благодаря спектроскопии рентгеновского поглощения удалось установить, что в твёрдой фазе плутоний присутствует преимущественно в пятивалентной форме (XANES спектроскопия). При моделировании полученных спектров EXAFS удалось описать локальное окружение плутония в структуре карбоната. Было обнаружено, что расстояние между плутонием и кислородом в аксиальной плоскости в структуре плутонила PuO_2^+ равно $1.81 \text{ \AA}$, что значительно отличается от значений $1.94 \text{ \AA}$, рассчитанных по порошковой дифракции Эллингера и Захариасена [3].

По истечении более продолжительного времени с начала эксперимента в зависимости от значения pH наблюдалось растворение KPuO_2CO_3 и образование наночастиц PuO_2 , при этом размер частиц увеличивался с уменьшением pH начального раствора.

Литература

1. Kvashnina K.O. et al., *Angewandte Chemie*, 2019, **58**(49), 17558.
2. Nitsche H. et al., *Radiochimica Acta*, 1994, **66/67**, 3.
3. F.H. Ellinger and W.H. Zachariasen, *The Journal of Physical Chemistry*, 1954, **58**(5), 405.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00292.



ОТВЕРЖДЕНИЕ ОТРАБОТАННОГО ЭКСТРАГЕНТА В РАЗБАВИТЕЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МКФ МАТРИЦЫ

Куликова С.А., Белова К.Ю., Чалышева Н.Д., Винокуров С.Е.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19
e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru*

Переработка отработавшего ядерного топлива с целью извлечения и повторного использования делящихся урана и плутония является ключевой стадией замкнутого ядерного топливного цикла. В результате гидрометаллургической переработки топлива образуется отдельный тип радиоактивных отходов (РАО) – отработанный экстрагент в разбавителе. В настоящее время нет концепции обращения с данным типом РАО. При этом в рамках реализуемой концепции о необходимости повышения уровня безопасности обращения с образующимися и накопленными РАО требуется перевести все виды отходов в твердые химически- и радиационно-стойкие матрицы для последующего долговременного хранения или захоронения. Ранее в ГЕОХИ РАН была показана перспективность магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы для решения задач по обращению с «проблемными» РАО. Целью наших исследований являлась апробация МКФ матрицы для отверждения имитатора отработанного экстрагента в легком разбавителе.

В работе синтезированы образцы МКФ компаунда, содержащие до 25 масс.% имитатора отработанного 30% раствора ТБФ ($C_{12}H_{27}O_4P$) в додекане ($C_{12}H_{26}$), предварительно сорбированного на аэросиле (SiO_2) с удельной поверхностью 380 м²/г (поглощающая способность - 7,1 г/г). Кроме того, получены образцы, содержащие до 25 масс.% волластонита $CaSiO_3$ (FW-200, Nordkalk) с размером частиц <0,16 мм. Установлено, что включение аэросила с 30% ТБФ в додекане в компаунд возможно только до 5 масс.%; повышение содержания аэросила приводило к снижению необходимой прочности на сжатие образцов - ниже 4,9 МПа [1]. В то же время введение в состав компаунда волластонита до 25 масс.% привело к повышению прочности на сжатие образцов. Установлено, что такая тенденция к увеличению прочности сохраняется до 20 масс.% аэросила (что соответствует 17,6 масс.% для имитатора органических РАО - 30% ТБФ в додекане); прочность такого компаунда составила 8,1±0,4 МПа.

Установлено, что дифференциальная скорость выщелачивания цезия из компаунда, содержащего 20 масс.% аэросила с сорбированным имитатором РАО и 20 масс.% волластонита, составляет 2,0·10⁻⁵ г/(см²·сутки), что соответствует нормативным требованиям (не более 10⁻³ г/(см²·сутки) для ¹³⁷Cs [1]). Дифференциальная скорость выщелачивания из компаунда урана, который находился в органической фазе, составляет 4,2·10⁻⁵ г/(см²·сутки). Эта величина оказалась ниже известных данных о скорости выщелачивания урана ~10⁻⁴ г/(см²·сутки) из цементного компаунда, содержащего ТБФ в синтине [2].

Таким образом, показана возможность отверждения отработанной экстракционной системы с использованием МКФ матрицы, а показатели качества полученных образцов соответствуют действующим требованиям к отвержденным РАО в России.

Литература

1. НП-019-15 (утвержден приказом Ростехнадзора №242 от 27.06.2015 с изменениями от 13.09.2021 приказ Ростехнадзора №299).
2. Варлаков А.П., Германов А.В. Атомная энергия. 2012, Т. 113, №2, С.83-88.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10202,
<https://rscf.ru/project/22-73-10202/>.*



НОВЫЕ ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ТЕХНЕЦИЯ-99 В ВИДЕ ПЕРТЕХНЕТАТ-АНИОНА

Лексина У.М.,^а Шишов А.В.,^б Матвеев П.И.^а

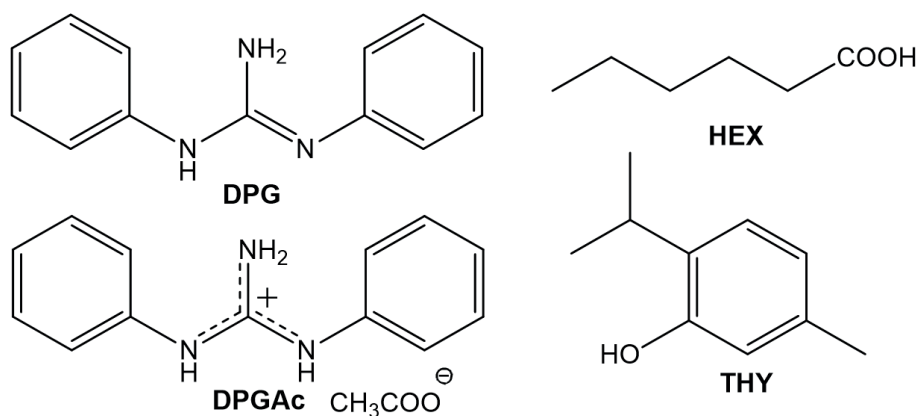
^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра радиохимии,
119991, Москва, Ленинские горы, 1с10,
e-mail: uliana.m@leksina.ru

^бСанкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, наб
Университетская, 7/9

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – новый универсальный и перспективный класс «зеленых» органических разбавителей, которые в данный момент всесторонне исследуются в приложении к множеству областей науки и технологий, в частности – гидрофобные ГЭР применяют в жидкостной экстракции органических соединений и металлов, однако их применение для радиохимических задач пока изучено недостаточно¹. Главными проблемами в данном направлении является низкая стойкость существующих ГЭР в сильноокислых и сильнощелочных средах даже в pH-области, гидрофильность и высокая вязкость ГЭР. Таким образом, синтез новых кислотостойких гидрофобных невязких ГЭР является важной задачей.

В то же время, одной из критически важных на данный момент задач для ядерно-топливного цикла является извлечение из раствора отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) технеция-99. Находясь в растворе в виде пертехнетат-аниона, данный металл распространяется по схеме разделения актинидов как в ПУРЕКС-процессе, так и в последующих процессах фракционирования ВАО, не поддается отделению волоксидацией и при этом катализирует в ПУРЕКСе такие нежелательные процессы, как окисление плутония(III) и окисление добавляемого восстановителя, чем сильно осложняет переработку ОЯТ².

В данной работе были синтезированы и описаны новые глубокие эвтектические растворители на основе гуанидиновых (DPG, DPGAc) оснований как эффективных экстрагентов на пертехнетат-анион и природных (HEX, THY) соединений:



Полученные глубокие эвтектические растворители были достаточно гидрофобны, фазово стабильны и проявляли стойкость к кислоте вплоть до 1М HNO₃ при повышенной температуре (65°C). В экстракционных тестах ГЭР высокую эффективность и селективность экстракции пертехнетат-аниона из различных сред, а также достаточно высокую радиационную стойкость при облучении внешним γ-излучением до 250 кГр.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-73-10076.



ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ФОСФАТНЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ – АНАЛОГА ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ

Листова А.Л., Кузенкова А.С., Плахова Т.В.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1,
e-mail: alvovna@yandex.ru*

При миграции радионуклидов в условиях окружающей среды учет влияния фосфат-анионов может стать решающим для оценки экологической безопасности. Помимо образования собственной фазы, фосфат-анионы могут вызывать фазовые превращения и структурную трансформацию других соединений. Плутоний является опасным радионуклидом, обладающим высокой радиотоксичностью. Сложность исследования Pu в условиях окружающей среды связана с его возможным нахождением в нескольких степенях окисления: Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI). При этом у плутония есть химический нерадиоактивным аналог - церий, который может находиться лишь в двух степенях окисления: Ce(III) и Ce(IV). Диоксиды церия и плутония кристаллизуются в один и то же структурный тип флюорита с практически идентичными параметрами ячейки: 5.41 Å и 5.43 Å соответственно. Данные о поведении CeO_2 в водных растворах в дальнейшем могут быть применены для моделирования поведения PuO_2 в окружающей среде, в том числе в присутствии фосфат-анионов.

Согласно литературным данным [1], присутствие растворимых фосфатов оказывает значительное влияние на свойства CeO_2 : растворимость, транспорт, химические и физические свойства. Информация о поведении фосфатов церия в природе крайне скудна и отчасти изучена лишь для фосфатов Ce(III). Таким образом целью данной работы стало исследование структуры и свойств продуктов перестроения наночастиц диоксида церия в присутствии фосфат-ионов.

Для изучения данного вопроса на первом этапе был проведён синтез наночастиц CeO_2 методом быстрого химического осаждения из 0,1М раствора Ce(IV) водным раствором аммиака. Далее проводилась гидротермальная (ГТ) обработка наночастиц диоксида церия в 1М натрий-, калий- и аммоний-фосфатных буферных растворах при pH~5 и ~8 при T = 170-200°C. Продукты перестроения были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Также методом динамического светорассеяния была определена агрегативная устойчивость частиц до и после ГТ обработки.

Дифракционные картины образовавшихся твердых фаз, полученные методом РФА, для аммоний- и калий-фосфатных буферов схожи с известным в литературе $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В то же время структура твердой фазы, образовавшейся при перестроении в натрий-фосфатном буфере, значительно отличается и на данный момент не известна в литературе. По данным СЭМ удалось установить, что морфологии церий-содержащих твердых фаз, полученных в калиевых системах при различных значениях pH, отличаются: при pH = 4,8 частицы имеют сферическую форму, а при pH = 7,6 кристаллизуются в виде тетрагональных бипирамид.

Литература

1. Jessica T. Dahle, Ken Livi. Effects of pH and phosphate on CeO_2 nanoparticle dissolution. – Chem, 2014, 119. – P. 1365-1371.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10056



БАРЬЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ В УСЛОВИЯХ ХРАНИЛИЩА РАО

Макаров А.В., Сафонов А.В

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия
e-mail: ya.alexmakar@yandex.ru*

Актуальной задачей современной атомной энергетики остаётся безопасное обращение с радиоактивными отходами (РАО). Согласно стратегии Госкорпорации «Росатом» по созданию пункта глубинного захоронения РАО планируется строительство объекта окончательного захоронения отходов 1 и 2 класса [1] с многобарьерной системой безопасности хранилища. Важной частью этой системы является инженерный барьер на основе бентонитовых глин, препятствующий распространению радионуклидов в биосферу. Однако данный материал не способен задерживать анионные формы радионуклидов, например, ^{99}Tc в форме пертехнетат-иона TcO_4^- . Для решения данной задачи предлагается введение углеродных материалов в качестве добавки к барьеру для улучшения его задерживающей способности [2]. Целью данной работы являлось исследование сорбционных свойств природных углей по отношению к пертехнетат-иону в исходном виде и в смесях с бентонитовыми глинами.

В рамках данного исследования были изучены углеродные материалы различного происхождения, такие как антрациты, активированные угли, каменные угли и кокс. Данные материалы в количестве 5 масс.% добавлялись к глинистым минералам – компонентам инженерного барьера – месторождений 10-й Хутор (Хакасия), Берёзовское (Татарстан) и Динозавровое (Казахстан).

Установлено, что наилучшей способностью к извлечению пертехнетат-иона из водного раствора обладают активированные угли, антрациты Листвянского разреза, коксующийся уголь и шунгит с коэффициентами межфазного распределения от 10^3 до 10^4 см³/г. При исследовании характера взаимодействия показана окислительно-восстановительная природа процесса на шунгите: при проведении последовательного выщелачивания технеций был обнаружен на стадии извлечения железосодержащей фракции, а при предварительном извлечении железа из минерала дитионитом иммобилизация технеция отсутствовала. Характер взаимодействия технеция с углями напоминает поверхностную адсорбцию, однако она происходит практически необратимо. При предварительной обработке схожими по размеру и свойствами ионами степень сорбции значительно падает. Предположительный механизм – адсорбция в порах определённого размера без возможности обратимости процесса.

Полученные смеси углеродных материалов с глинами характеризуются низкой водопроницаемостью ($K_p < 1\text{--}5 \cdot 10^{-11}$ м/с при сухой плотности 1,1–1,2 г/см³), что является обязательным для инженерных барьеров. Данные материалы легкотекучие ($\text{ff} > 4$), что позволяет возводить глинистые барьеры путем сухой засыпки без полостей. Количественная иммобилизация пертехнетат-иона концентрацией $5 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ и соотношением Т:Ж=1:20 происходила в течение первого дня взаимодействия, при этом в композитном барьерном материале в прочносвязанной форме находилось более 90 % технеция. При переходе к модельным растворам, содержащим пластовую воду и компоненты стекольных выщелатов, характер сорбции не изменился.

Литература

1. Крюков О. В. Стратегия создания пункта глубинного захоронения РАО // Радиоактивные отходы. – 2018. – №. 2. – С. 114–120.
2. Makarov A. V. et al. Activated carbon additives for technetium immobilization in bentonite-based engineered barriers for radioactive waste repositories // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Т. 401. – С. 123436.



ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА И ИМИДАЗОЛА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Малиборский А.Я., Свердлов Р.Л.

*Белорусский государственный университет, 220030, Минск, просп. Независимости 4,
e-mail: maliborskyartyom@gmail.com*

Методом стационарного радиоллиза исследовано взаимодействие нитро- и динитропроизводных 1,2,4-триазола и имидазола, синтезированных в Лаборатории химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ, с углерод-центрированными и кислород-центрированными радикалами, образующимися при радиоллизе водных растворов этанола и пропандиола-1,2.

Для инициирования радиационно-индуцированных процессов в изучаемых системах использовали γ -излучение изотопа ^{60}Co . Интервал поглощенных доз для деаэрированных систем составлял 0,099 – 1,20 кГр, для насыщенных кислородом – 0,096-0,480 кГр. Аналитические методики анализа продуктов радиоллиза описаны в работах [1,2].

Установлено, что при радиоллизе деаэрированного этанола 1,2,4-триазол и имидазол незначительно изменяют соотношение радиационно-химических выходов продуктов в пользу ацетальдегида, в то время как нитропроизводные этих азотсодержащих гетероциклических соединений количественно окисляют α -гидроксиэтильные радикалы. Показано, что введение второй нитрогруппы в 1,2,4-триазольный цикл не приводит к существенным изменениям в эффективности взаимодействия тестируемых веществ с α -гидроксиэтильными радикалами. Было обнаружено, что все исследуемые соединения не взаимодействуют с гидроксиэтилпероксильными и гидропероксильными радикалами, образующимися при радиоллизе насыщенного кислородом этанола.

Наблюдаемые в ходе радиоллиза деаэрированного пропандиола-1,2 радиационно-химические выходы гидроксиаcetона в присутствии исследуемых нитросодержащих соединений свидетельствуют о протекании короткоцепного процесса окисления образующихся из него углерод-центрированных радикалов. Реализация короткоцепного механизма может быть объяснена взаимодействием пропандиола-1,2 с промежуточными радикальными продуктами восстановления нитроазолов или активными формами азота, образующимися в результате радиационно-индуцированных превращений содержащих нитрогруппу добавок. Было показано, что нитропроизводные 1,2,4-триазола и имидазола способны эффективно окислять α -гидроксилсодержащие углерод-центрированные радикалы, ингибируя протекание реакций их радикальной дегидратации, не уступая по эффективности известному радиосенсибилизатору метронидазолу. При этом они не взаимодействуют с кислород-центрированными радикалами, так как не влияют на радиационно-химические выходы продуктов деструкции кислород-центрированных радикалов пропандиола-1,2.

Литература

1. Sverdlov R.L., Brinkevich S.D., Shadyro O.I. *Free radical research*, 2014, **48**, 1200.
2. Nepachalovich P.S., Shadyro O.I., Bekish A.V., Shmanai V.V. *Free Radical Research*, **54**, 732.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ и Министерства образования, проекты X20MB-014 и X22M-039.



ПРИМЕНЕНИЕ КАСКАДНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМ МИГРАЦИИ УРАНА

Машкова Д.М.¹, Леонов Д.А.², Шварцева О.С.²

¹ *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии Наук, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3*

e-mail: mashkovadm@igm.nsc.ru

² *Тюменский государственный университет, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6*

e-mail: o.s.shvarceva@utmn.ru

Каскадная фильтрация представляет собой процесс фильтрования пробы воды последовательно через набор мембран с уменьшающимся размером пор. При использовании мембран с калиброванным размером пор метод позволяет получать достоверные результаты по распределению элементов по размерным фракциям [1].

В нашей работе использование метода каскадной фильтрации и ультрафильтрации растворов применительно к природно-техногенной системе хвостохранилища ПАО «НЗХК» позволяет провести детальное исследование форм нахождения урана и сопутствующих элементов в поверхностных и подземных водах, выявить механизмы и ареалы распространения загрязнения по удалению от источника, а также провести долгосрочную оценку экологических рисков и возможных способов их минимизации [2].

Для изучения форм миграции и осаждения урана были взяты пробы подземных и поверхностных вод, а также грунтов на разном удалении от второй секции хвостохранилища. Концентрации элементов в растворах анализировались методами ИСП МС и АЭС. Методом каскадной фильтрации растворов были установлены формы миграции урана в водах. Элементный состав твердых проб исследовался с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, минеральный – рентгенофазового анализа. Дополнительно пробы проверялись на сканирующем микроскопе. Для подтверждения полученных результатов проводилось физико-химическое моделирование в программе «HCh» [3]. Все исследования проводились в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

В поверхностных водах уран мигрирует в истинно растворённой форме; в грунтовых водах – с коллоидами. В торфяных отложениях от 35 до 55% урана образует минеральные фазы с оксидами железа и марганца; в песках скважины 65% урана связано с силикатами.

Литература

1. Ilina, S.M., Drozdova, O.Y., Lapitskiy, S.A., Alekhin, Y.V., Demin, V.V., Zavgorodnyaya, Y.A., Pokrovsky, O.S. Size fractionation and optical properties of dissolved organic matter in the continuum soil solution-bog-river and terminal lake of a boreal watershed //Organic geochemistry. – 2014. – Т. 66. – С. 14-24.
2. Сафронов А.В., Богуславский А.Е., Болдырев К.А., Гаськова О.Л., Наймушина О.С., Попова Н.М. Геохимическое моделирование поведения урана в подземных водах вблизи шламохранилищ при биоремедиации. // Геохимия. 2021. Т. 66. №1. С. 63-72.
3. Shvarov Y. V. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows //Geochemistry International. – 2008. – Т. 46. – №. 8. – С. 834.

Работа выполняется при финансовой поддержке гранта РНФ 23-27-00362.



ПОСТТЕСТОВЫЕ РАСЧЕТЫ ПО КОДУ КОРСАР/ ГП ЭКСПЕРИМЕНТОВ ДЛЯ УСЛОВИЙ ПОТЕРИ ОХЛАЖДЕНИЯ БАССЕЙНА ВЫДЕРЖКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Мойсин Д.Н., Степанов О.Е.

*АО ОКБ «ГИДРОПРЕСС»,
142103, Россия, Московская область, Подольск, Орджоникидзе, 21,
e-mail: daniilmoyzin@mail.ru*

Одной из особенностей ядерной энергетики, по сравнению с традиционной тепловой, является то обстоятельство, что отработанное ядерное топливо (ОЯТ) продолжает выделять остаточное тепло после извлечения из реактора и хранения еще на протяжении многих лет.

Несмотря на то, что величина остаточного тепловыделения ОЯТ, выгружаемого из реактора, составляет лишь доли процента от номинальной мощности тепловыделяющей сборки (ТВС) при ее работе в реакторе и спадает со временем, необходимо длительное время обеспечивать непрерывное охлаждение выгружаемого ОЯТ. Для этих целей в проектах АЭС предусмотрены бассейны выдержки (БВ) ОЯТ, в которых организуется долговременная выдержка (в течение нескольких лет) топлива перед его отправкой на захоронение или переработку.

Проектирование систем охлаждения БВ выполняется исходя из максимально возможной загрузки БВ ОЯТ с необходимым запасом – в том числе для того случая, если потребуется осуществить полную выгрузку всей активной зоны реактора. В рамках мероприятий по управлению запроектными авариями, в том числе с длительным (сутки и более) полным обесточиванием АЭС, предусматриваются меры по компенсации выпариваемой воды в БВ для недопущения оголения ТВЭЛов и нарушения целостности их оболочек. Это обеспечивает безопасное хранение отработанного топлива на площадках АЭС для действующих и проектируемых блоков во всех проектных режимах работы, включая аварийные события, а также минимизацию последствий запроектных аварий.

В тоже время возможны события, относимые к тяжелым запроектным авариям, при которых может быть потеряно охлаждение БВ на недопустимо долгий период в совокупности с невозможностью своевременного обеспечения подпитки БВ даже аварийными системами, что создает предпосылки для перерастания подобной ситуации в разряд радиационных и ядерноопасных аварий. Сценарий, очень близкий к этому, имел место в 2011 г в Японии [1]. В результате удара океанской волны высотой, не предусмотренной проектом. На площадке АЭС «Фукусима-1» была потеряна или существенно повреждена большая часть критически важного для безопасности оборудования, поэтому пришлось применять импровизированные, иногда не эффективные или запоздалые меры для аварийного расхолаживания реакторных установок и БВ.

В случае потери охлаждения БВ скорость разогрева объема воды до температуры насыщения зависит от остаточного тепловыделения отработавшего топлива и объема воды.

В худшем варианте развития событий авария приведет к закипанию и дальнейшему уменьшению уровня воды в БВ вследствие её выкипания и к оголению ТВС, загруженных в БВ. Дальнейший разогрев оголенных частей ТВС зависит от их остаточной мощности, интенсивности паро-циркониевой и паро-стальной реакций, а также от скорости генерации пара, который, поднимаясь и нагреваясь по высоте ТВС, отводит от нее часть тепла.

Литература

1. Study of Fukushima Daichi Nuclear Power Station Unit 4 Spent Fuel Pool. D. Wang et al. // Nuclear technology. Vol. 180. Nov. 2012.



РАЗРАБОТКА РАСЧЕТНЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ОБОСНОВАНИЯ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ППЗРО

Муслимов Д.Д., Мурлис Д.В.

*ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д.2/8, к.5
e-mail: muslimov@secnrs.ru*

На всех этапах жизненного цикла пунктов приповерхностного захоронения радиоактивных отходов (ППЗРО) требуется выполнение оценки долговременной безопасности, основанной на расчетах миграции радионуклидов в окружающую среду. В рамках обоснования долговременной безопасности ППЗРО эксплуатирующей организацией разрабатываются расчетные модели, описывающие процессы миграции радионуклидов из ППЗРО, а также принимаются допущения и упрощения, касающиеся эволюции системы захоронения радиоактивных отходов и расчетных условий.

При оценке обоснования долговременной безопасности ППЗРО исходные данные, допущения и упрощения концептуальной и расчетной модели, принятые эксплуатирующей организацией, должны быть тщательно и всесторонне проанализированы на предмет корректности, достоверности и адекватности. Наиболее эффективным способом оценки является верификация расчетной модели ППЗРО путем сопоставления результатов, полученных эксплуатирующей организацией, с результатами полученными по независимой расчетной модели.

С 2021 года ФБУ «НТЦ ЯРБ» по заданию Ростехнадзора выполняет работу по разработке расчетных моделей пунктов захоронения радиоактивных отходов с целью получения независимых прогнозных оценок долговременной безопасности. Разработка расчетных моделей ППЗРО включает в себя этапы создания цифровой модели рельефа, геологической, геофильтрационной и геомиграционной модели [1]. Создание подобных моделей предусматривает использование преимущественно реалистичного подхода, при котором в качестве исходных данных и расчетных параметров используются характеристики ППЗРО, условия площадки и района его размещения, граничные условия, подтвержденные натурными данными и экспериментальными исследованиями. Реализация данного подхода стала возможной с развитием современных программ для ЭВМ, позволяющих разрабатывать трехмерные геофильтрационные геомиграционные модели, построенные на основе метода конечных объемов и ориентированные на использование неструктурированных расчетных сеток. Такие модели, в частности позволяют повысить точность задания элементов системы инженерных барьеров безопасности ППЗРО и оценить вклад каждого барьера безопасности в обеспечение долговременной безопасности ППЗРО. При этом, в тех случаях, когда принятые допущения не подтверждаются результатами натурных данных и экспериментальных исследований следует использовать консервативный подход.

Результаты расчетов, полученные по независимой модели для ППЗРО «Новоуральский», показали, что удельные активности дозообразующих радионуклидов в подземных водах, отличаются на порядок от результатов, полученных эксплуатирующей организацией [2]. Это различие связано с принятием эксплуатирующей организацией необоснованных допущений о сроках службы инженерных барьеров безопасности ППЗРО на основе глинистых материалов.

Литература

1. РБ-117-16 «Оценка долговременной безопасности пунктов приповерхностного захоронения радиоактивных отходов.
2. Материалы обоснования лицензии на эксплуатацию пункта хранения радиоактивных отходов (стационарные объекты и сооружения, предназначенные для захоронения радиоактивных отходов) в г. Новоуральске Свердловской области (включая материалы оценки воздействия на окружающую среду), том 1, Москва, 2020.



СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ НЕВАНЕТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ГОМОЛОГИЧНЫХ АЛКОКСИ- КОМПЛЕКСОВ Tc(V) С ПИРАЗИНОМ

Новиков А.П.,^{а,б} Загидуллин К.А.,^б Герман К.Э.,^б Григорьев М.С.,^б Волков М.А.^б

^а *Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6,
e-mail: tony.novickoff@yandex.ru*

^б *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Российской академии наук, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Внимание к соединениям Tc(V) связано с использованием координационных соединений атомного изомера ^{99m}Tc в радиофармацевтике. Комплексы технеция с азотсодержащими лигандами могут быть использованы в качестве моделей связывания технеция с биологическими молекулами такими как белки, аминокислоты и др. Ранее в работе 1 были описаны комплексы [TcO₂L₄]⁺ и О-мостиковые комплексы с имидазолом, пиримидином и другими N-содержащими лигандами. Связывание технеция со спиртами в комплексах похожего типа может быть использовано для направленного синтеза соединений фармакологического назначения с лигандами содержащими не только N-фрагменты, но и спиртовые функциональные группы.

В работе были получены и структурно охарактеризованы десять новых гомологичных (от CH₃ до C₁₀H₂₁) алкокси-комплексов Tc(V) с пирaziном с общим строением TcOCl₂Pyr₂OAlk. Во всех структурах атом технеция имеет в своем окружении в *транс*-положениях два пиразина, два хлора и два кислорода через один из которых присоединен углеводородный заместитель. В структурах, длины связей и геометрия технециевого окружения (TcO₂Cl₂N₂) меняются незначительно. Связь Tc-N изменяются от 2,13 до 2,16 Å, Tc=O равны 1,67-1,68 Å, а Tc-O равны 1.84-1.86 Å. Стоит отметить, что хотя и длины связей Tc-Cl близки, но Tc-Cl1 (2,43-2,44 Å) во всех соединениях несколько длиннее Tc-Cl2 (2,37-2,38 Å). Алкокси-фрагмент при переходе от CH₃ до C₁₀H₂₁ как бы «выпрямляется» и становится перпендикулярным к TcN₂Cl₂ плоскости у децильного заместителя. Пентокси-фрагмент практически параллелен TcN₂Cl₂ плоскости. Ароматические кольца во всех комплексах хотя и практически параллельны (расположены в одной плоскости), но по-разному повернуты относительно оси Cl-Tc-Cl.

Кристаллическая упаковка во всех структурах может быть представлена как слоистая, где молекулы комплекса связаны между собой в слои за счет водородных связей C-H...Cl и C-H...N, а взаимодействия C-H...O связывают слои между собой. При этом алкокси-фрагмент не участвует в формировании водородных связей, а углеводородные фрагменты направлены друг к другу.

Анализ поверхности Хиршфельда показал, что для метокси-комплекса основной вклад в межмолекулярные взаимодействия вносят ван-дер-ваальсовы взаимодействия типа H...H (27,6%), и взаимодействия отвечающие обычно за водородные связи Cl...H/H...Cl (27,5%), N...H/H...N (13,8%) и O...H/H...O (13,3%). При переходе к комплексу с C₁₀H₂₁ увеличивается доля H...H взаимодействий (56,5%) и уменьшается доля остальных Cl...H/H...Cl (17,8%), N...H/H...N (9,6%) и O...H/H...O (3,4%). Возможно такое изменение в системе невалентных взаимодействий приводит к изменению геометрии алкокси-фрагментов в полученных комплексах.

Литература

1. Novikov A. P., Volkov M. A. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, **23**(22), 14034.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-01068.



ЛАБОРАТОРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ АКТИНИДОВ

Новичков Д.А., Полякова Т. Р., Матвеев П.И., Квашнина К.О., Калмыков С.Н.

Кафедра радиохимии, химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова,
119234, Москва, Ленинские горы 1с10,
e-mail: danylo.novichkov@gmail.com

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS) в настоящее время являются одним из передовым методом изучения электронной структуры материалов.

Электронная структура актинидных материалов, как известно, трудно поддается точному моделированию из-за сложности 5f-орбиталей. Несмотря на эти трудности, последние достижения в области расчетов электронной структуры с использованием XAS для актинидов позволяют получить представление о свойствах и поведении этих сложных материалов.

Одним из способов анализа данных XAS для актинидных материалов является расчет локальной плотности состояний (LDOS), который дает информацию об электронной структуре атома и его ближайшего окружения и может быть рассчитана с использованием различных теоретических подходов. В данной работе экспериментальные данные XANES были измерены на лабораторном рентгеновском спектрометре и теоретический расчет проводился с помощью кода feff с использованием функции Грина. В качестве исходных данных для теоретического расчета были выбраны урановые системы с пространственными группами: UO_2 - Fm-3m, U_4O_9 - I-43d, U_3O_7 - P42/nm, U_3O_8 - P3, UO_3 - fddd.

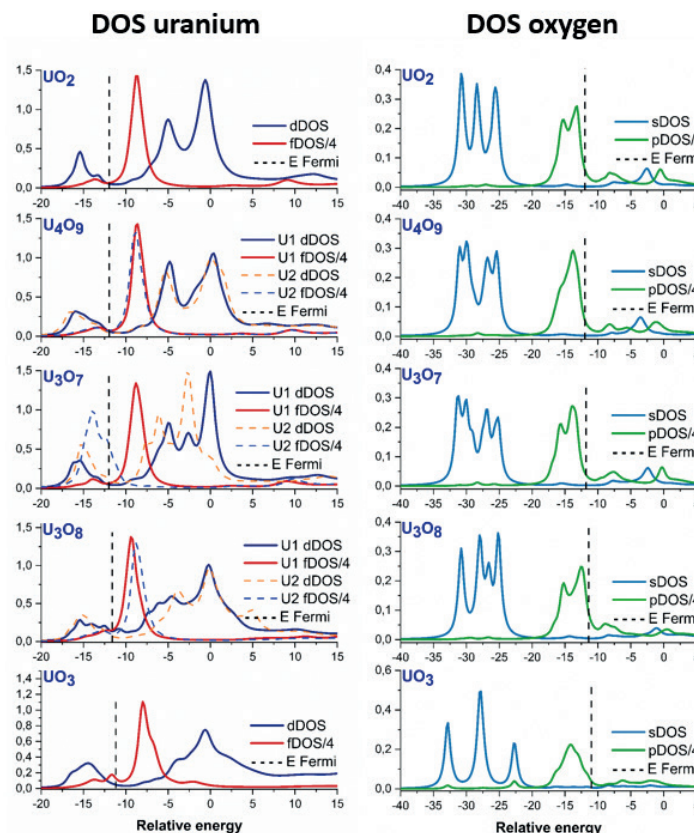


Рисунок 1. Теоретически рассчитанные локальные плотности электронных состояний для смешанных оксидов урана.

Выполняется при поддержке гранта РФФ 23-73-30006



ДИАМИД ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ЭКСТРАГЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ АЗОТНО- И СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Орлов А.К., Евсюнина М.В., Матвеев П.И.

*Факультет наук о материалах, МГУ им М.В. Ломоносова
alexorlov458@gmail.com*

Металлы платиновой группы применяются во многих областях: от стекольной промышленности до медицины и производства керамики. По этой причине запасы МПГ падают и прогнозируется, что к 2030-м годам возникнет дефицит палладия и платины. Перспективными источниками являются отходы электроники, а также отработавшее ядерное топливо, которое содержит стабильные изотопы палладия. Однако существует проблема высокоэффективного извлечения МПГ из вторичных источников.

Из существующих сегодня методов извлечения палладия из отходов наиболее популярна жидкостная экстракция благодаря своей эффективности, скорости и экологичности. Известно, что палладий наиболее эффективно экстрагируется лигандами, содержащими либо атом, несущий неподеленную электронную пару, либо группу, легко протонирующуюся в кислом растворе. В настоящей работе в качестве экстрагента для извлечения палладия были предложен диамид дикарбоновая кислота.

Для исследования эффективности экстракции приготовили растворы, содержащие различные металлы (Pd (II), UO_2 (II), ^{241}Am , Eu (III), Zn (II), Ni (II), Mg (II), Mn (II), Cu (II), Sr (II), Co(II), ^{152}Eu , PЗЭ) в соляной (2М) и азотной кислоте различной концентрации (0.01 - 5М). Приготовленные растворы экстрагировали равным объёмом растворов лигандов в Ф-3 в течение 35 минут. Спектрофотометрическое титрование проводили в среде ацетонитрила. В растворы лиганда (10^{-4} М) добавляли малыми порциями раствор Pd (II) (10^{-3} М) и детектировали изменения спектра. Расчёт констант связывания проводили с помощью программного обеспечения Hyperspec 2014.

Для определения времени установления экстракционного равновесия была исследована кинетика экстракции палладия (II). Показано, что через 35 минут коэффициент распределения D достигал максимального значения. Исследована зависимость эффективности экстракции металлов от концентрации лиганда в диапазоне от 0,01 до 5 мМ. Содержание неактивных изотопов металлов в исходной водной фазе и водной фазе после экстракции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Радиоактивные изотопы ^{152}Eu и ^{241}Am детектировали методом гамма-спектроскопии. PЗЭ, уран, америций и европий не экстрагируются диамид дикарбоновой кислотой ($D < 0,01$). Максимальные коэффициенты распределения наблюдались для палладия при экстракции 5 мМ экстрагентов в F-3 из 3 М азотной кислоты. Константа связывания лиганда с нитратом палладия при этом составила $\lg k \sim 7$. Угол наклона зависимости логарифма $\lg D$ от $\lg C_{\text{лиганда}}$ соответствует количеству молекул лиганда на один атом металла в комплексе. Так, показано, что соотношение лиганд:палладий в исследуемом комплексе составляет 1:2. Эти же значения получены при исследовании нагрузочной способности лиганда по отношению к палладию(II). Методом ИК-спектроскопии так же установлено, что в связывании палладия(II) участвуют атомы кислорода в нитрат-ионе. Высокая селективность экстракции позволяет рассматривать диамид дикарбоновую кислоту как перспективный класс соединений для извлечения палладия из вторичных отходов. Так, диамид дикарбоновая кислота проявляет высокую селективность по отношению к палладию(II) в присутствии двухвалентных металлов и лантаноидов. Коэффициенты распределения лантаноидов и двухвалентных металлов $< 0,01$, а коэффициент селективности $SF > 300$.



ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ БЕЛОГО ШЛАМА ПЕРЕД ИММОБИЛИЗАЦИЕЙ

Осипенко А.А.

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
620002, Екатеринбург, улица Мира, 19
e-mail: vida1995@yandex.ru

Радиоактивные благородные металлы (Rh, Ru, Pd, Ag) в основном находятся в отработанном ядерном топливе (ОЯТ) в составе белого шлама в виде сплава Mo–Pd–Tc–Ru–Rh с актинидами и продуктами деления¹. Содержание составляет около 4-6 кг/т ОЯТ реактора на тепловых нейтронах и до 19 кг/т ОЯТ реактора на быстрых нейтронах². После небольшой выдержки родий будет представлен стабильным изотопом Rh-103, который можно использовать без ограничений при условии очистки от остальных радиоактивных благородных металлов (РБМ). Шламы РБМ обладают высоким энерговыделением из-за радиоактивности, и устойчивой технологической средой являются расплавы солей³. В России проводятся исследования по переработке шламов РБМ по схеме, приведённой на рисунке 1.

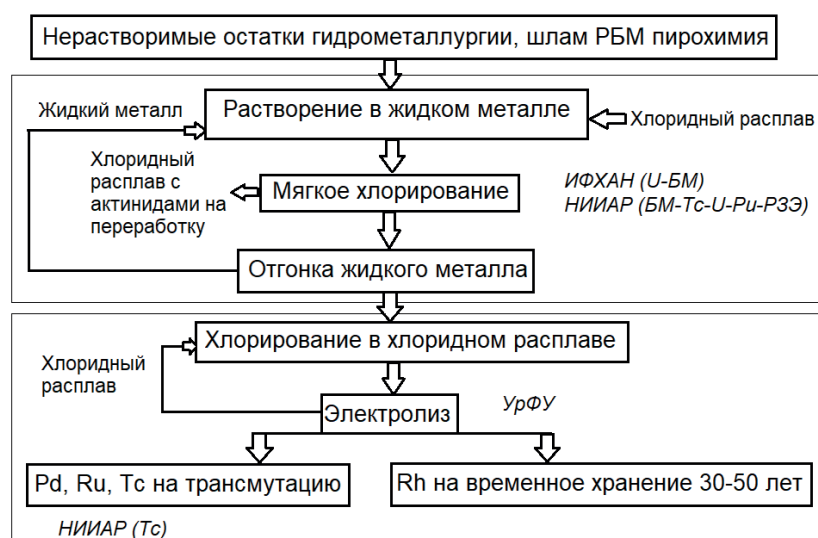


Рисунок 1. Принципиальная схема переработки нерастворимых осадков и шламов РБМ

Методом электронной спектроскопии поглощения были получены спектры хлоридов родия, рутения и палладия в соли-растворителе LiCl-KCl-CsCl и определен диапазон термической устойчивости трихлорида рутения. Методом ЭДС были определены температурные зависимости условных стандартных потенциалов благородных металлов (БМ) в расплаве LiCl-KCl-CsCl и на их основе рассчитаны температурные зависимости условной стандартной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования хлоридов БМ и их коэффициенты активности. Расчет коэффициентов очистки показал, что выделение родия электролизом позволяет получить металл с содержанием других РБМ менее минимально значимой удельной активности (МЗУА), и он, соответственно, может быть использован в промышленности.

Литература

1. Matsui T., Ohkawa M., Sasaki R., Naito K. *Journal of Nuclear Materials*, 1993, **200**, 11–15.
2. Bush R.P. *Platinum Metals Rev.*, 1991, **35** (4), 202–208.
3. Беляев А.В. *Ж. структурной химии*, 2003, **44** (1), 39-47.



ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИДОВ N,N'-ДИАЛКИЛ-N,N'-ДИАРИЛ- 1,10-ФЕНАНТРОЛИН-2,9-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ Am(III) И ЛАНТАНОИДОВ(III)

Перекина Е.А., Евсюнина М.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
119991, Москва, ул. Ленинские горы, 1
e-mail: elena.perekina2015@yandex.ru

Серьезной проблемой эксплуатации объектов ядерной энергетики является обращение с высокоактивными отходами (ВАО), образующимися в результате PUREX-процесса. Один из подходов к обращению с ВАО - разделение содержащихся радионуклидов на группы по физико-химическим свойствам (фракционирование) и их перевод в нуклиды с меньшими периодами полураспада (трансмутация). Для успешного осуществления этого необходимо разделение америция, кюрия и лантаноидов (Ln), что является сложной задачей из-за схожести физико-химических свойств этих элементов. В качестве метода их разделения предлагается использовать жидкость-жидкостную экстракцию с применением диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновых кислот (Рисунок 1, а). Эти соединения проявляют селективность к Am(III) в присутствии Ln(III) и Cm(III), а на их свойства можно влиять, варьируя заместители при амидных атомах азота и в 4,7-положениях фенантролинового ядра. В данной работе были изучены экстракционные свойства двух диамидов с алкил-арильными заместителями при амидных атомах азота, отличающиеся наличием атомов хлора в 4,7-положениях фенантролинового фрагмента (TriMePhen и TriMePhenCl).

Была изучена экстракция Am(III), Cm(III) и Ln(III) из азотнокислых растворов. В качестве растворителя использовался F-3 (мета-нитробензотрифторид). Введение электроноакцепторных атомов хлора в фенантролиновое ядро приводит к уменьшению экстракционной способности диамидов. Для диамида TriMePhen наблюдается максимум экстракции при содержании азотной кислоты 3-4 М, в то время как для диамида TriMePhenCl коэффициенты распределения увеличиваются на всем исследованном диапазоне концентраций азотной кислоты (1-6 М). Было показано, что Am(III) экстрагируется лучше, чем Ln(III) (Рисунок 1, б) и Cm(III). Сольватные числа равны 2,0 и 1,7 для TriMePhen, 1,4 и 1,2 для TriMePhenCl для Am(III) и Eu(III) соответственно, что может свидетельствовать об образовании смеси комплексов лиганд:металл 1:1 и 2:1.

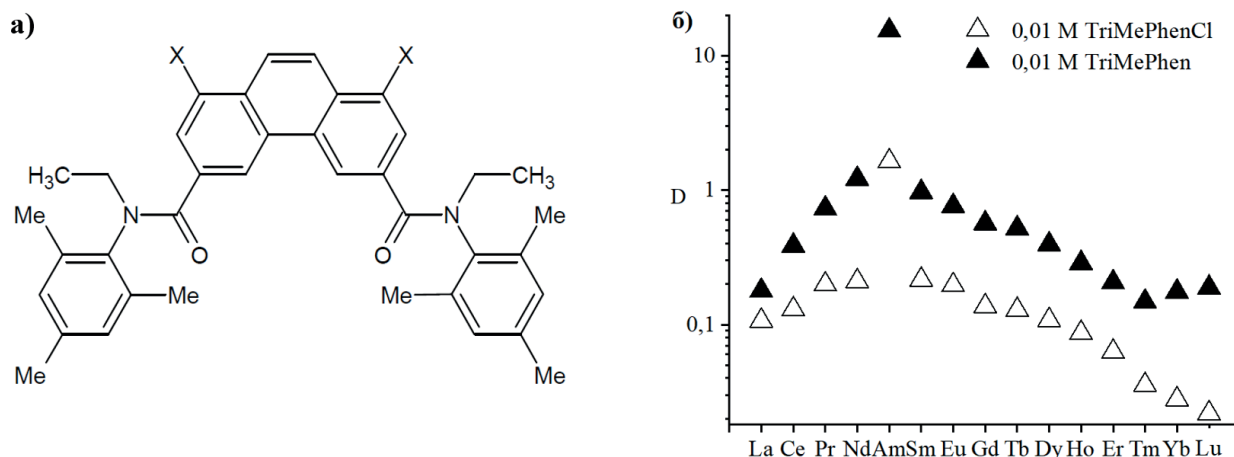


Рисунок 1. а) Структурная формула диамидов; б) Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции 0,01 М TriMePhen и TriMePhenCl из 3М HNO₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 20-73-10076.



ПРЕДСКАЗАНИЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ГРАФОВОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ

Пикулин И.С.

Студент, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ivan.pikulin@chemistry.msu.ru

Для эффективного экстракционного разделения при переработке отработавшего ядерного топлива необходимо подбирать лиганды, обеспечивающие высокую константу устойчивости комплексов с металлами. Для экспериментального определения констант устойчивости комплексов требуется достаточно много времени и ресурсов. В связи с этим представляется актуальной задача теоретического предсказания констант устойчивости комплексов различных металлов с органическими лигандами.

В последние годы графовые нейронные сети с успехом применялись для решения различных прикладных химических задач [1,2]. В рамках данной работы была исследована возможность использования подобной архитектуры для предсказания констант устойчивости комплексов металл-лиганд.

Разработанная архитектура нейронной сети (рис. 1) позволяет по известному катиону металла и двумерной формуле органического лиганда предсказать значение константы устойчивости их комплекса (состава 1:1). В ходе работы подобраны оптимальные значения гиперпараметров.

С использованием подобранных гиперпараметров обучена модель на комплексах f-элементов (для большинства доступных актиноидов $R^2 > 0.8$).

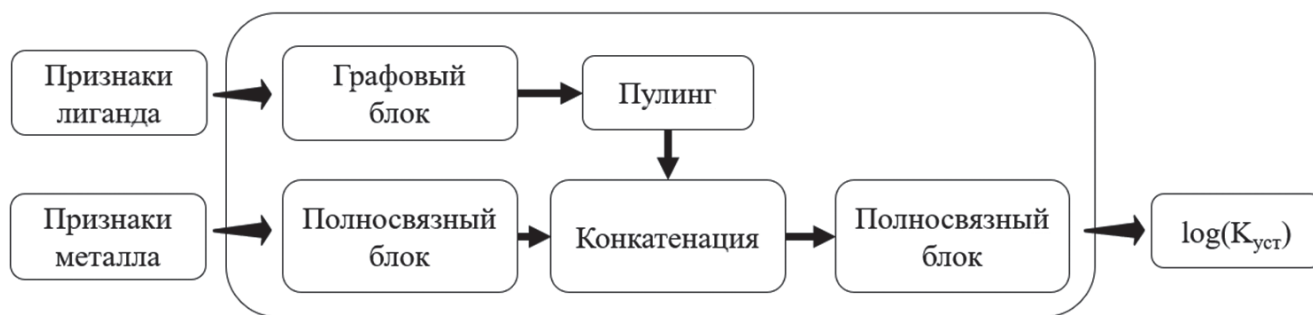


Рис. 1. Предлагаемая архитектура нейронной сети

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В.Ломоносова.

Литература

1. Chen C. et al. Graph Networks as a Universal Machine Learning Framework for Molecules and Crystals // Chemistry of Materials. American Chemical Society, 2019. Vol. 31, № 9. P. 3564–3572.
2. Korolev V. et al. Graph Convolutional Neural Networks as “general-Purpose” Property Predictors: The Universality and Limits of Applicability // J Chem Inf Model. American Chemical Society, 2020. Vol. 60, № 1. P. 22–28.



ДЕЗАКТИВАЦИЯ КАК ОДИН ИЗ ЭТАПОВ ВЫВОДА ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ СООРУЖЕНИЯ ЯДЕРНОГО НАСЛЕДИЯ ФГУП «ПО «МАЯК»

Пургина Т.А., Сахненко О.А., Кузнецова Н.А.

*Федеральное Государственное Унитарное Предприятие «Производственное Объединение «Маяк»,
456784, Челябинская область, г. Озёрск, пр-кт Ленина 31,
cpl@po-mayak.ru*

В настоящее время в условно законсервированном состоянии находятся более 30 зданий и сооружений радиохимического завода. Ежегодно порядка 2-3 зданий выводятся из эксплуатации. Для каждого здания разрабатывается концепция по выводу из эксплуатации, программа и проект производства работ.

На первом этапе вывода из эксплуатации проводятся комплексные измерения радиационной обстановки здания, далее осуществляется сортировка твердых радиоактивных отходов по уровням радиоактивного загрязнения. Перед демонтажем помещения освобождаются от оборудования, емкостей, аппаратов и др., принимается решение о целесообразности их дальнейшего использования и необходимости проведения дезактивации.

Дезактивации подвергается оборудование, которое по уровню радиоактивного загрязнения соответствует радиоактивным отходам (далее – РАО) категории особо низкоактивных отходов (далее – ОНАО) и низкоактивных отходов (далее – НАО). Технологическое оборудование, соответствующее РАО категории среднеактивных отходов, зачастую демонтируется, фрагментируется с применением дистанционно управляемой платформы, оснащенной манипулятором с режущим инструментом, и упаковывается в транспортные контейнеры, позволяющие безопасно транспортировать их до пунктов долговременного (или временного) хранения.

В настоящее время на ФГУП «ПО «Маяк» дезактивация съемного и емкостного оборудования, в основном, осуществляется комбинированным погружным методом, который заключается в последовательной обработке в щелочно-перманганатном и азотно-оксалатном растворах. Для интенсификации процесса рекомендовано применение ультразвуковой дезактивации. Использование ультразвука позволяет до трех раз уменьшить объемы образующихся ЖРО и до 10 раз сокращает продолжительность отмывки.

Дезактивацию бетона и строительных конструкций целесообразно осуществлять с применением механических режущих инструментов, различных типов скарификаторов, мозаично-шлифовальных машин по бетону. Использование данного оборудования позволяет полностью удалить слой штукатурки и краски, в которых сосредоточена основная часть радионуклидов. Также для проведения «сухой дезактивации на месте» применимы пескоструйный, гидроабразивный, гидрокавитационный методы и др.

В 2019 году на ФГУП «ПО «Маяк» было выведено из эксплуатации здание радиохимического завода, предназначенного для хранения высокоактивных пульп, полученных в результате выполнения оборонной программы. Общая площадь поверхностей наземной и подземной частей здания составляла порядка 4000 м². Общая площадь поверхности оборудования (здвижки, щитовые панели, трубопроводы), находящегося в здании и подлежащего дезактивации, составила 390 м². Требуемый объем дезактивирующих растворов для отмывки оборудования, соответствующего категории ОНАО и НАО, составил не более 4 м³.



ОЦЕНКА ПОСЛЕДСТВИЙ НАРУШЕНИЙ НОРМАЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В СЛУЧАЕ РАЗГЕРМЕТИЗАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ УПАРИВАНИИ ВАО

Рагулин И.Ю., Кощеева А.М., Понизов А.В

*ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д.2/8, к.5
e-mail: ragulin@secnrs.ru*

На предприятиях топливного цикла не исключены аварии, связанные с выходом радионуклидов (РН) в газообразную фазу в случае нарушения нормальной эксплуатации, связанной с разгерметизацией оборудования [1]. При этом могут образовываться радиоактивные аэрозоли и/или газообразные радиоактивные продукты, которые формируют выброс радиоактивных веществ (РВ) в окружающую среду. Основными источниками выброса могут быть трубы, вентиляционные шахты, аэрационные фонари, газоходы, воздухопроводы, места загрузки, выгрузки или хранения сырья, материалов, продукции и веществ, неплотности технологического оборудования, через которые РВ поступают в атмосферный воздух [2]. В Распоряжении Правительства Российской Федерации от 8 июля 2015 г. № 1316-р установлен перечень опасных РН, в отношении которых применяется меры государственного регулирования [3].

Цель работы: экспериментально определить переход РН в газовую фазу для оценки возможных радиационных последствий.

Для исследований в ФБУ «НТЦ ЯРБ» была создана экспериментальная установка по улавливанию отдельных химических элементов. В качестве исходных образцов использовались имитаторы растворов при упаривании высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО), содержащие в своем составе более 20 солей нитратов металлов. Концентрацию элементов в исходном растворе и в улавливающем растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICPMS-2030 LF, Shimadzu (Япония). Оценку скорости перехода РН в газовую фазу проводили в зависимости от температуры теплоносителя среды, а также от скорости испарения исходного раствора.

В ходе выполнения работы были получены следующие результаты:

- при температуре 90 °С (нормальные условия процесса упаривания ВАО) отмечено, что наиболее интенсивно переходят в газовую фазу такие элементы, как: лантан, стронций, цезий, церий, молибден и цирконий;
- при температуре 50 °С (отклонение от нормальных условий проведения процесса) наибольшая скорость перехода в газовую фазу наблюдается для: иттрия, рутения, палладия и циркония;
- при увеличении скорости испарения раствора, а также повышении температуры, возрастает скорость перехода элементов в газовую фазу.

Литература

1. НП-016-05. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ).
2. Строганов А. А., Курындин А. В., Шаповалов А. С., Орлов М. Ю. О нормировании выбросов радиоактивных веществ в атмосферный воздух // Ядерная и радиационная безопасность. 2013. № 2 (68). С. 3 – 6. ISSN 2218-8665.
3. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 8 июля 2015 г. № 1316-р. Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды.



ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ ПОСЛЕ ИХ СОРБЦИИ НА ГОРИЗОНТАХ ПОЧВ ЛЕСНОГО МАССИВА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Ржевская А.В., Скрылева П.С., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, г. Москва, Ленинские горы д.1, стр.3,
e-mail: rzhevskiaia.a@gmail.com*

Безопасное долговременное хранение накопленных радиоактивных отходов представляет важную проблему в области ядерной энергетики, поскольку попадание техногенных радионуклидов в окружающую среду в случае утечки может привести к экологической катастрофе. В связи с этим важно изучать не только химические свойства радионуклидов, но и их физико-химические формы в соответствующих объектах окружающей среды, на основании которых можно предсказать мобильность и биодоступность, а также решить проблему извлечения радиоактивных элементов на уже имеющихся загрязненных объектах.

Одним из методов, подходящих для определения форм нахождения радионуклида в природных объектах, в основном, почвах, донных отложениях, является последовательное выщелачивание. Результаты подобных исследований дают информацию о возможных механизмах взаимодействия радионуклида с компонентами почвы, осадочных пород, органических остатков. Последовательное выщелачивание заключается в поэтапном взаимодействии образца с реагентами в порядке усиления агрессивности условий воздействия. В предыдущей работе [1], используя последовательное выщелачивание совместно со спектроскопическими и микроскопическими методами, показано, что основным состоянием урана в донных отложениях является U(VI) в легкодоступной форме.

В качестве объекта данного исследования использованы горизонты торфянисто-подзолисто-глеевой почвы, отобранной с территории биосферного заповедника в Тверской области: EL_{thg} , EL_g , EL_{CNg} , PBD_g . Горизонты характеризуются различным содержанием органического вещества, значением pH, концентрацией железа, соотношением обменных катионов, содержанием глинистых минералов. Также в работе использованы горизонты после удаления органического вещества, несиликатного железа и обоих компонентов. После сорбции радионуклидов Cs(I), Na(I), Sr(II), Am(III), U(VI) и Pu(V), на исходных и обработанных горизонтах почв при стандартных условиях, а также в условиях, имитирующих природные, проведено последовательное выщелачивание по методике Тессьера [2].

По результатам распределений для америция преимущественными фракциями выщелачивания оказались для верхнего горизонта органическая, для остальных – карбонатная и оксиды Fe/Mn. Более 90% от сорбированной активности Cs осталось в нерастворимой форме. Элементы Na и Sr полностью выщелачивались в легкодоступных фракциях. Характер распределений урана и плутония оказался сложным, в зависимости от горизонта и обработки изменялась преобладающая фракция. Также на результаты последовательного выщелачивания урана и плутония оказало влияние время контакта с почвами.

Литература

1. Rzhavskaia A. et al. J. Env.Rad., 2021, 229-230, 106539.
2. Tessier A., P. G. Campbell, M. Bisson, 1979, Anal. Chem. 51, 844.

*Работа выполнена при поддержке проекта Междисциплинарной научно-образовательной школы
Московского университета № 23-Ш07-04.*



ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА PULSE ДЛЯ СОПРОВОЖДЕНИЯ ОБОСНОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПГЗРО

Рукавичникова А.А., Свительман В.С.

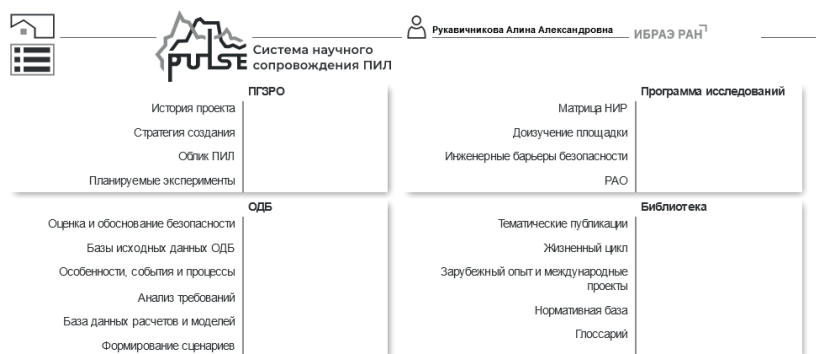
*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики
Российской Академии Наук, 115191, Москва, Большая Тульская 52,
e-mail: taa@ibrae.ac.ru*

Глубинное захоронение в геологических формациях с соблюдением принципа многобарьерной защиты считается на данный момент наиболее приемлемым вариантом изоляции высокоактивных отходов от биосферы [1]. Создание пунктов глубинного захоронения (ПГЗРО) требует масштабных и длительных (десяtkи лет) усилий для решения широкого спектра взаимосвязанных научно-технических задач с участием большого числа научных, конструкторских, проектных и эксплуатирующих организаций, с конечной целью принять обоснованное решение о безопасности проекта.

И хотя управление информацией и сохранение знаний актуальны для практически любой значимой области человеческой деятельности, в случае проектов создания ПГЗРО наличие инструментов эффективной работы с информацией признается международным обществом [2] одним из обязательных условий их успешной реализации.

В России в рамках работ по созданию ПГЗРО на участке «Енисейский» (Красноярский край) для информационной поддержки обоснования безопасности, в том числе долговременной, разрабатывается система PULSE (Project of the Underground Laboratory Scientific Escort). Она состоит из нескольких крупных блоков:

- база знаний для хранения результатов исследований с необходимыми метаданными,
- инструменты поддержки процесса обоснования долговременной безопасности (анализ требований, работа с аргументами, сценариями, релевантными для безопасности факторами),
- вспомогательные информационные разделы, в т.ч. библиотека тематических публикаций, история проекта создания ПГЗРО, глоссарий.



Задачи системы PULSE: управлять информацией и сохранять непрерывно образующиеся и накапливаемые знания, обеспечивая прозрачность и прослеживаемость информации: аргументов в обосновании долговременной безопасности (ОДБ), принятых решений и т.д., хранить экспериментальные и модельные данные и метаданные, структурировать исходные данные исследований и результаты их анализа.

Литература

1. International Atomic Energy Agency. Technical Reports Series No. 413. Scientific and technical basis for the geological disposal of radioactive wastes. – IAEA, Vienna, 2003.
2. Managing information and requirements in geological disposal programmes : Radioactive Waste Management and Decommissioning : NEA/RWM/R(2018)2. – Paris, France : OECD NEA, 2018.



КЛЮЧЕВЫЕ ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА ТЛД ДОЗИМЕТРОВ

Свечихина М.М., Рожкова А.К.

*Кафедра радиохимии химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова,
119234, Москва, Ленинские горы, 1с24
email: mariia.svechikhina@chemistry.msu.ru*

Дозиметрический контроль является важной составляющей функционирования ядерно и радиационно опасных объектов. Большое распространение получили методы твердотельной термолуминесцентной дозиметрии (ТЛД), наиболее распространенными материалами являются допированный фторид лития, который используется в детекторах ДТГ-4, и допированный оксид алюминия, используемый в детекторах ТЛД-500К. Актуальной задачей является улучшение характеристик материалов для термолуминесцентной дозиметрии – диапазона измеряемых доз, тканеэквивалентности, чувствительности.

Методом «combustion synthesis» [1] были получены таблетки различных образцов оксида алюминия, допированного европием. В качестве восстановителя использовалась мочеви́на, окислителем была смесь нитратов алюминия и европия. В ходе работы варьировались следующие параметры образцов: содержание европия – от 0,5%, масс. до 5%, масс., температура отжига – от 600°C до 1000°C, время отжига – от 0 до 4 ч. Влияние условий синтеза на образцы оценивали по результатам рентгенофазового анализа (РФА). Установлено, что α - Al_2O_3 образуется при температуре отжига 1000°C, и количество α - Al_2O_3 увеличивается с увеличением времени отжига и уменьшается с увеличением содержания европия. Были проведены эксперименты по изучению термолуминесцентных свойств некоторых синтезированных образцов с использованием установки γ -400, поглощенная доза 0,29 Гр, а также считывателя термолуминесцентных элементов Harshaw-Bicron 4500.

С целью исследования чувствительности дозиметров, выпускаемых в промышленном масштабе, были проведены эксперименты по облучению таблеток детекторов ДТГ-4 и ТЛД-500К источником ^{137}Cs и ^{60}Co (ОСГИ) на различных расстояниях от источника. А также по облучению нескольких таблеток ТЛД-500К и порошка фторида лития, приготовленного из детектора ДТГ-4, на установке γ -400 с последующим считыванием на считывателе термолуминесцентных элементов Harshaw-Bicron 4500.

Литература

1. Vinicius S. M. de Barros, Walter M. de Azevedo, Helen J. Khoury, Pedro Linhares Filho. *Radiation Measurements*, 2008, **43**, 345-348.



ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ БАРЬЕРНЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Семенкова А.С., Романчук А.Ю.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва
e-mail: semenkova.radiochem@gmail.com*

Коэффициент распределения (K_d) радионуклидов на материалах инженерных барьеров безопасности (ИББ) является одним из ключевых параметров, определяющих их использование при создании пунктов захоронения радиоактивных отходов. Для обоснования выбора материала ИББ необходимы данные о сорбционных характеристиках по отношению к ключевым радионуклидам. В настоящее время большая часть реализуемых в мире стратегий захоронений радиоактивных отходов (РАО) в качестве материала буферного слоя включают использование бентонитовых глин, что обусловлено уникальным набором характеристик — высокой набухаемостью и сорбционной емкостью, крайне низкой фильтрующей способностью. Возможно применение глин и смесей на их основе в виде изделий из уплотненного материала, а также гранул и пеллет разной плотности.

При миграции вод через геологическую среду, или при контакте с материалами инженерных барьеров происходят процессы, зависящие от состава как жидкой, так и твердой фаз. Взаимодействие может привести к частичному растворению глин [1] и изменению состава раствора, что повлияет на относительные скорости миграции радионуклидов, в том числе за счет изменения их сорбционного поведения.

На основании полученного опыта была разработана и аттестована методика определения коэффициента распределения радионуклидов и их нерадиоактивных аналогов, позволяющая проводить сравнение сорбционных свойств различных барьерных глинистых материалов, с учетом протекающих процессов. При выполнении измерений учитываются возможные мешающие влияния других элементов, значения pH, времени, а также влияние концентрации радионуклида на коэффициент распределения.

Литература

1. Rozalén M., Brady P. V., Huertas F.J. Surface chemistry of K-montmorillonite: Ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics // J. Colloid Interface Sci. Elsevier Inc., 2009. Vol. 333, № 2. P. 474–484.

Работа выполнена в рамках Программы научно-технического обеспечения работ по обоснованию выбора БГМ, применяемых при реализации проектов на заключительной стадии жизненного цикла объектов использования ядерной энергии.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ СИЛИКАТОВ УРАНИЛА КАК МОДЕЛЕЙ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Серая С.А.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, 1с10, Ленинские Горы, Москва, Россия, 119991
e-mail: sofaserayassa@gmail.com*

В природе уран наиболее устойчив в степени окисления +6 в виде катиона уранила (UO_2^{2+}). Уранил имеет свойство образовывать нерастворимые соединения с силикат-анионами и различными противоионами (Na^+ , Ca^{2+}). Характеристика загрязненных отложений вадозной зоны в Хэнфорде показала, что уран находится в форме уранил-катионов в виде уранилсиликатов, скорее всего, в виде Na-болтвудита [1].

В работе представлен синтез болтвудита, а также анализ полученного вещества. Фазовый состав образца определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре Panalytical Aeris с излучением трубки $\text{CuK}\alpha$ и детектором PIXel3D. Рамановские спектры были получены с помощью системы Renishaw inVia Reflex Microscope. Для возбуждения использовались линии 633 нм гелий-неонового лазера.

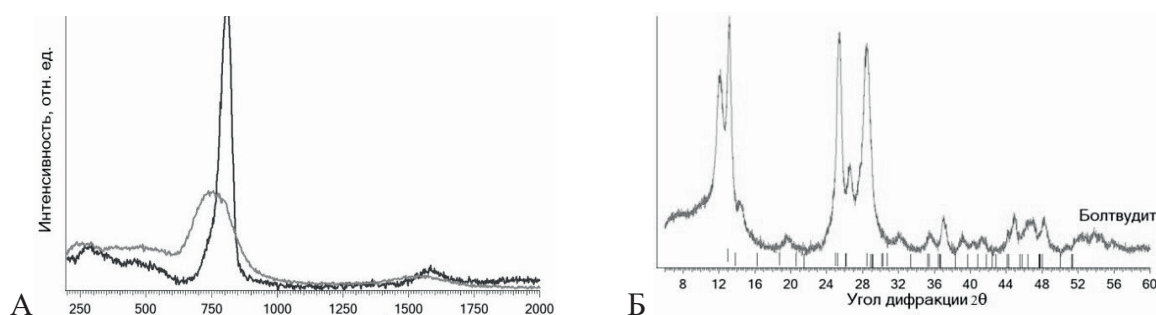


Рисунок 1. Результаты рамановской спектроскопии (рис.А) и РФА (рис.Б) полученного вещества

Рамановский спектр (рис.1а) болтвудита не полностью соответствует литературным данным [2], пики были выявлены на шкале рамановского сдвига в положениях 250, 750, 1550 cm^{-1} . Вещество гетерогенно. Пик в положении 750 cm^{-1} характерен для силикатов уранила.

На полученной дифрактограмме (рис.1б) наблюдается небольшое расхождение положений рефлексов с найденными литературными данными [3]. В полученном веществе есть небольшая примесь SiO_2 : рефлексы 16, 17, 22, 33.

Показана многофазность образцов, что обусловлено длительностью синтеза силикатов уранила и многообразием возможных фаз уранилсиликатов.

Литература

1. Liu C. et al. Microscopic reactive diffusion of uranium in the contaminated sediments at Hanford, United States // Water Resour. Res. 2006. Vol. 42, № 12. P. 1–15.
2. Frost R.L. et al. Molecular structure of the uranyl silicates - A Raman spectroscopic study // J. Raman Spectrosc. 2006. Vol. 37, № 4. P. 538–551.
3. Nguyen S.N. et al. Standard Gibbs free energies of formation at the temperature 303.15 K of four uranyl silicates: soddyite, uranophane, sodium boltwoodite, and sodium weeksite // J. Chem. Thermodynamics. 1992. Vol. 24. 359–376 p.



АНАЛИЗ ПРАКТИКИ ПАСПОРТИЗАЦИИ РАО В КОНТЕКСТЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТРЕБОВАНИЙ ПО ДОЛГОВРЕМЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Сердечная В.А., Самойлов А.А.

*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики
Российской Академии Наук, 115191, Москва, улица Большая Тульская 52,
e-mail: vas@ibrae.ac.ru*

В соответствии с требованиями федеральных норм и правил в области использования атомной энергии [1], паспорт РАО должен содержать все сведения, необходимые для подтверждения возможности безопасного захоронения. В работе приведен анализ данных по более чем 5000 контейнеров с целью оценки соответствия установленным требованиям, в том числе в части радионуклидного состава и степени заполнения контейнера.

В рамках работы была проведена оценка содержания долгоживущих трудно детектируемых радионуклидов (C-14, Cl-36, Ni-63, Nb-94, Tc-99, Pu-238, I-129) в РАО Нововоронежской АЭС на основании методики радионуклидного вектора. Значимость оценивалась на основе значений ПЗУА [2], критериев освобождения твердых материалов от радиационного контроля (приложение 3 к ОСПОРБ-99/2010) [3] и предельных содержаний долгоживущих радионуклидов, оценки которых представлены в ТЕС-DOC-1380 МАГАТЭ [4]. Превышение в отдельных случаях значений ПЗУА, установленных [2], выявило потребность в проведении работ по оценке данных нуклидов в РАО АЭС.

Выполнение требования о степени заполнении контейнера РАО и матричным материалом было проанализировано для отходов с однородным морфологическим составом: металла, полимеров и солевого плава. В качестве упаковки РАО рассматривались контейнеры типа НЗК-МР1, ЖБУ, КРАД-1.36, КРАД-Т, НЗК-150-1,5П, НЗК-РАДОН, КМЗ-РАДОН и КМЗ-3,3. Полученные значения плотности полимеров и солевого плава имеют небольшие отклонения от теоретических значений, тогда как для металлических РАО разброс этих значений достаточно велик.

По итогам проведенного анализа были сформулированы предложения по оптимизации процессов кондиционирования и паспортизации РАО, а именно – пересмотр технологических цепочек, ужесточение контроля на предприятиях и при передаче отходов на захоронение, совершенствование методик радионуклидных векторов и разработка цифрового инструмента паспортизации.

Литература

1. НП-093-14. Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения
2. Постановление Правительства РФ от 19.10.2012 г. № 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов» (с изменениями и дополнениями)
3. ОСПОРБ-99/2010. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности
4. IAEA-TECDOC-1380. Derivation of activity limits for the disposal of radioactive waste in near surface disposal facilities. IAEA, 2003



МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО Тс И КЕРМЕТЫ Np/Tc ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ И ТРАНСМУТАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ

Ситанская А.В., Волков М.А., Герман К.Э., Федосеев А.М.,
Бессонов А.А., Григорьев М.С.

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: sitanskaya@yandex.ru

Для получения чистого металлического технеция или низкоуглеродного карбида технеция возможно выделение технеция из растворов с помощью кристаллизации NH_4TcO_4 [1] или осаждения малорастворимых пертехнетатов тетраалкиламмония [2].

Малорастворимые $\text{AgTcO}_{4(\text{кр})}$ и $\text{TlTcO}_{4(\text{кр})}$ были получены с помощью реакции нейтрализации технециевой кислоты карбонатами серебра и таллия [3]. В трех работах [3-5] описаны полуэмпирические методы корреляции для оценки энтальпии образования твердых и жидких сплавов Тс. В работе [3] также изложены данные о сплавах Тс с непреходными металлами.

В данной работе проведены синтез и исследование металлических технециевых и керметных Тс/ NpO_2 таблеток – мишеней для трансмутации.

Цели работы: создание и проверка методики изготовления устойчивых к механическим воздействиям таблеток металлического технеция и керметной композиции Тс/ NpO_2 , удовлетворяющих требованиям к трансмутационным мишеням, и наработка опытной партии из металлического технеция и керметного композита Тс/ NpO_2 .

Выполнены анализы промежуточных продуктов и полученных партий таблеток на основе металлического Тс и керметов Тс/ NpO_2 с помощью рентгеновской дифракции и сканирующей электронной спектроскопии.

В результате работы создана методика приготовления трансмутационных мишеней металлического технеция и керметной композиции Тс/ NpO_2 , а также наработана опытная партия, состоящая из 10 таблеток металлического Тс и 5 таблеток керметного композита.

Литература

1. Перетрухин В.Ф., Ровный С.И., Еришов В.В., Герман К.Э., Козарь А.А. Получение металлического технеция для трансмутации в стабильный рутений. // Ж. неорганической химии. 2002. Т.47(5). С. 722 – 728.
2. Герман К., Волков М., Ситанская А. и др. Новые соединения технеция и рения с тетраалкиламмониевыми катионами для разработки методов очистки и получения материалов для трансмутации технеция. Вопросы атомной науки и техники, серия: матер. и новые материалы. 2019. 2(98). С. 60–72.
3. Niessen A.K., de Boer F.R., Boom R., de Châtel P.F., Mattens W.C.M. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II // CALPHAD. 1983. 7. P. 51–70.
4. Colinet C., Pasturel A., Hicter P. Trends in cohesive energy of transition metal alloys // CALPHAD. 1985. 9. P. 71–99.
5. Watson R.E., Bennett L.H. Optimized prediction for heats of formation of transition metal alloys // CALPHAD. 1981. 5(1). P. 25– 40.



ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЛАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВАО

Скворцов М.В., Родин А.В.

*ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д.2/8, к.5
e-mail: mskvortsov@secnrs.ru*

В настоящее время для безопасного захоронения высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) рассматриваются различные матрицы для их иммобилизации. Одной из перспективных матриц является керамика типа муратаит, вследствие ее высокой химической и радиационной устойчивости в отношении долгоживущих радионуклидов (Np, Pu, Am, Cm). Для исследований были получены образцы керамик двумя разными способами: методом индукционного плавления в холодном тигле (ИПХТ) и методом прямого нагрева в печи сопротивления при различных температурах (1300, 1350, 1400 °C). В рамках настоящей работы рассматривались следующие составы матриц, предложенные в [1] (масс. %):

Tz-10: 5 Al₂O₃, 10 CaO, 50 TiO₂, 10 MnO, 5 Fe₂O₃, 10 ZrO₂, 10 CeO₂;

Tz-11: 5 Al₂O₃, 10 CaO, 55 TiO₂, 10 MnO, 5 Fe₂O₃, 5 ZrO₂, 10 Ce₂O₃, 5 Gd₂O₃;

Tz-12: 5 Al₂O₃, 10 CaO, 50 TiO₂, 10 MnO, 5 Fe₂O₃, 10 ZrO₂, 10 Gd₂O₃.

Образцы, полученные методом прямого нагрева до температуры 1350 °C, получались хрупкими – непригодные для иммобилизации ВАО. При температуре выше 1350 °C образец полностью расплавлялся и получались твердые, однородные матрицы. Синтез образцов путем кристаллизации из расплава методом ИПХТ осуществлялся при средней температуре 1700 °C, в результате были получены однородные образцы.

Фазовый состав полученных керамик изучался с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на приборе EMPYREAN. Температурный интервал плавления керамики определялся методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZCH STA 449 F3 Jupiter. Полученные образцы матриц исследовались на устойчивость по методике Product Consistency Test при температуре 90 °C в опытах длительностью 7 сут. Площадь поверхности определялась с помощью метода Брауэра, Эммета и Теллера, растворы анализировались методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Shimadzu ICPMS 2030 LF.

В результате проведенных исследований было установлено, что оба метода синтеза позволяют получить образцы, содержащие муратаит, при температуре выше 1350 °C, что подтверждается данными РФА и ДСК. В образцах составов Tz-10,12 с повышенным содержанием ZrO₂ помимо основной фазы - муратаита, присутствуют цирконолит и кричтонит. В образце состава Tz-11, полученном в печи и ИПХТ, кроме фазы муратаита присутствуют включения перовскита и примесь кричтонита.

По результатам определения скорости выщелачивания, которая составила по Gd и Ce <10⁻⁸ г/см²·сут., муратаит-содержащие матрицы, синтезированные спеканием в печи сопротивления при температуре выше 1350 °C и плавлением в ИПХТ, химически устойчивы, и могут рассматриваться для надежной иммобилизации ВАО.

Литература

1. Скворцов М.В., Стефановская О.И., Родин А.В., Исследование влияния бета-излучения на свойства и структуру керамических матриц на основе муратаита для иммобилизации ВАО // X Российская конференция РАДИОХИМИЯ-2022. 2022. С. 451.



ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕПТУНИЯ НА ПОЧВАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Скрылева П.И., Романчук А.Ю., Ржевская А.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет
e-mail: polina.skryleva@chemistry.msu.ru*

Одна из проблем вывода из эксплуатации объектов ядерного наследия – загрязнение почвы вокруг них радионуклидами. На данный момент для рекультивации почв используются разные подходы, в том числе перепахивание, снятие верхнего слоя почвы, промывка, биоремедиация и другие. Для выбора наиболее эффективного способа очистки необходимо учитывать как свойства конкретных почв, так и механизмы взаимодействия радионуклидов с ними [1]. Целью данной работы стало исследование особенностей взаимодействия Np(V) с образцами охарактеризованных почв.

Для получения информации о сорбционном поведении Np(V) использовались зависимости сорбции от pH, времени, ионной силы раствора, данные спектроскопических методов характеристики (спектрокопия рентгеновского поглощения), а также метод последовательного выщелачивания, позволяющий оценить подвижность элемента в природной среде. В качестве методики последовательного выщелачивания была выбрана модифицированная методика Тессьера [2], в которой выделяется шесть фракций: неудерживаемая, две легкодоступные, две труднодоступные, недоступная.

Были проведены эксперименты по сорбции Np(V) в различных условиях на горизонтах почв Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника. На расположенных ниже остальных рассматриваемых горизонтах почв сорбция реализуется по механизму комплексообразования, увеличивается при повышении значения pH, подвижное равновесие в системе достигается менее чем за неделю. Более сложное сорбционное поведение наблюдается для верхних горизонтов почвы с повышенным содержанием природного органического вещества. Постепенное увеличение сорбции в исследуемом диапазоне значений pH было представлено во всех случаях, однако время достижения статичного состояния данных систем значительно различалось (от менее чем одного дня до нескольких месяцев). Объяснением такого сорбционного поведения является окислительно-восстановительный процесс: восстановление Np(V) до Np(IV) , что было доказано совокупностью использованных экспериментальных методов. Также проведены модельные эксперименты по долговременному взаимодействию нептуния с горизонтами почв в условиях, имитирующих природные (периодическое повышение влажности, температура 8 °C). Получено распределение активности нептуния по фракциям почвенных горизонтов, свидетельствующее о разных формах нахождения радионуклида на различных горизонтах. Проведено термодинамическое моделирование сорбции нептуния на индивидуальных компонентах почв и учет их совместного присутствия.

Литература

1. Yoon, I.H., Park, C.W., Kim, I. et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, **28**.
2. Tessier P.A., Campbell P.G.C. *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 7.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ, проект № 23-Ш07-04.



ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТОРИЧЕСКИХ АНАЛОГИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕКОМЕНДУЕМЫХ ЗНАЧЕНИЙ СКОРОСТЕЙ ДЕГРАДАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ИББ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПЗРО

Соболев Д.А.

*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН
115191, г. Москва, Большая Тульская ул., д. 52
e-mail: sobolev@ibrae.ac.ru*

Исследование исторических аналогий позволяет высветить многие проблемы, а также определить реальные направления процессов и скорости деградации при прогнозировании эволюции материалов инженерных барьеров безопасности (ИББ) в рамках решения задач обоснования долговременной безопасности пунктов захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО).

В работе проведен обзор доступных публикаций по исследованию природных и исторических аналогов материалов инженерных барьеров безопасности. Данное исследование является продолжением работы [1] как анализ полученных ранее результатов о деградации материалов.

Проведенный анализ скоростей деградации различных материалов, таких как железо, углеродистая сталь, медь и ее сплавы, стекло, позволил определить референтные значения скоростей деградации, которые можно использовать как основу для последующего моделирования эволюции системы ИББ, значения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Рекомендуемые скорости деградации, (мкм/год)

Аэробные условия			
Стекло	Медь и сплавы	Железо	Углеродистая сталь
0,75±0,53	0,22±0,14	50,31±12,69	31,85±18,27
Анаэробные условия			
Стекло	Медь и сплавы	Железо	Углеродистая сталь
0,14±0,08	0,2±0,1	0,79±0,55	0,95±0,65

Использование этих значений позволит не только прогнозировать срок службы материалов барьеров безопасности, но и подбирать оптимальные варианты природных условий для размещения ПЗРО. Знания о скоростях деградации позволит экстраполировать эти данные на многие годы вперед и выбрать оптимальное сочетание материалов для мультибарьерной защиты ПЗРО.

Литература

1. Болдырев К. А., Соболев Д. А., Кочкин Б. Т., Баринов А. С. Использование результатов изучения природных и исторических аналогов для оценки поведения материалов барьеров безопасности при обосновании безопасности захоронения радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2022. № 3 (20). С. 72—96.



КИНЕТИКА РАСТВОРИМОСТИ $UO_{2,05}$ В ЖИДКОСТЯХ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЗНАЧЕНИЯ

Строганов Н.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
119234, Москва, ул. Колмогорова, 1, стр.3e-mail: 210211rrr@mail.ru

При некоторых сценариях поступления радионуклидов в окружающую среду, одной из основных форм существования урана являются «горячие» частицы. Они представляют значительную опасность для людей в связи с возможностью попадания внутрь (преимущественно при дыхании или проглатывании). Это обуславливает важность исследования скорости растворения окисленных форм урана в биологических жидкостях для определения потенциальной опасности для организма человека урановых «горячих» частиц.

Данная работа посвящена исследованию кинетики растворения $UO_{2,05}$ в имитаторах различных биологических жидкостей: желудочной, кишечной и легочной (в дальнейшем для сравнения был так же проведён эксперимент с 0,01М HCl).

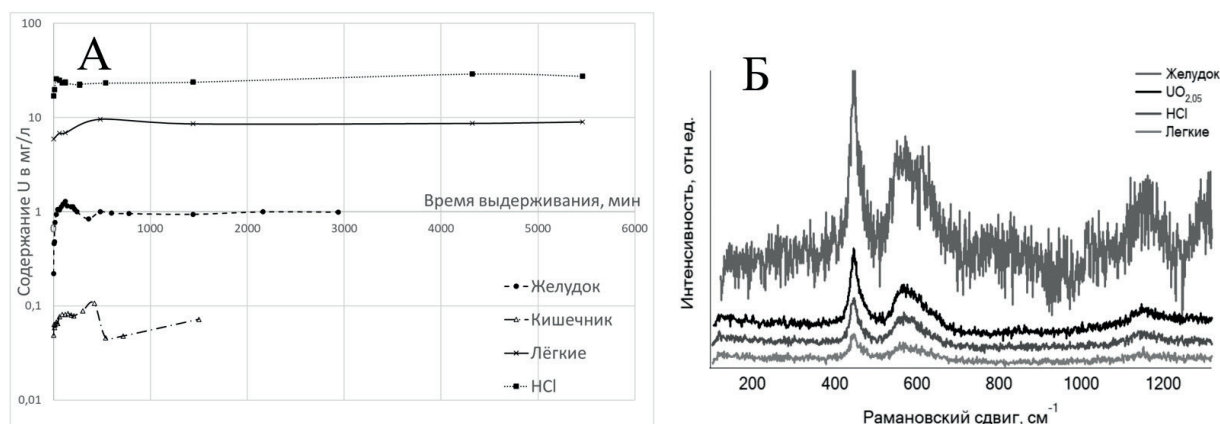


Рисунок 1. А. Кинетические кривые исследованных жидкостей; Б. Рамановские спектры осадков

Для желудочной и кишечной жидкостей, а также HCl, были получены зависимости (рис.1А), схожие между собой: возрастание концентрации урана в растворе до локального максимума, некоторое падение с дальнейшим медленным возрастанием и выходом на плато. Кинетическая кривая для лёгочной жидкости имеет немного другой вид.

Наибольшая скорость достижения максимальной концентрации (30 мин) и выхода на плато (8 ч) наблюдается для HCl, наименьшая – для лёгочной жидкости (8 и 48 ч соответственно).

Не растворившиеся осадки после кинетического эксперимента были исследованы методом рамановской спектроскопии (рис.1Б).

Пики исследованных осадков совпадают с характерными для $UO_{2,05}$ (445, 560 и 1150 см⁻¹), из чего можно сделать вывод об отсутствии в них других примесей и образования новой фазы.

В ходе работы с помощью моделирования систем схожих с исследованными в программе Medusa, так же было показано влияние pH, концентрации кислорода и карбонат-анионов на растворимость диоксида урана в водных растворах.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант номер 19-73-20051.



КОНТРОЛЬ ВЫНОСА Cs-137 В ВОДЫ КОНТРОЛЬНО-НАБЛЮДАТЕЛЬНЫХ СКВАЖИН ПУНКТОВ ХРАНЕНИЯ И ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Суетина А.К., Воронина А.В.

*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, физико-технологический институт, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21,
e-mail: annasuetina@mail.ru*

Ежегодно в России подлежат захоронению 4,5 тыс. м³ радиоактивных отходов 3 и 4 класса, а с 2026 года объём отходов, отправляемых на захоронение, составит 29,5 тыс. м³. Безопасность хранения и захоронения РАО является неотложной задачей для устойчивого развития регионов и предотвращения миграции радионуклидов в поверхностные и подземные воды. Для сохранения безопасности необходимым является контроль выноса радионуклидов в подземные воды санитарно-защитной зоны пунктов хранения и захоронения РАО. Одним из радионуклидов, который подлежит контролю, является долгоживущий бета-излучающий радионуклид Cs-137 с периодом полураспада 30 лет. Предел обнаружения Cs-137 в водах контрольно-наблюдательных скважин пунктов приповерхностного захоронения РАО составляет 0,001 Бк/л. Обеспечение такого предела обнаружения требует разработки высокочувствительных, простых и экспрессных методов его определения.

Предложен двухстадийный метод определения Cs-137 в природных водах, состоящий из концентрирования радионуклида селективным сорбентом в динамических условиях и измерения полученного концентрата на гамма-спектрометре Атомтех АТ-1315. В качестве сорбента селективного к ионам Cs⁺ использован ферроцианид никеля-калия на основе гидратированного диоксида титана (НКФ-ГДТ) [1]. Показано, что с использованием сорбента достигается требуемый предел обнаружения равный 0,001 Бк/л. Обеспечение требуемого предела обнаружения радионуклида и погрешности определения активности Cs-137 достигается за счёт использования проб воды объёмом 100 л, высокого выхода Cs-137 в концентрат, высокой эффективности регистрации концентрата на гамма-спектрометре.

Проведена апробация разработанного метода на пробах природных вод, отобранных на территориях Свердловской и Челябинской областей, а также вод контрольно-наблюдательных скважин пункта хранения радиоактивных отходов Свердловского отделения филиала «Уральский территориальный округ» ФГУП «Федеральный экологический оператор». Выход Cs-137 в концентрат, определённый по 26 пробам, составил 98,1±0,6%. Показано, что разработанный метод может быть использован как для проведения мониторинга Cs-137 в природных водах, так и контроля выноса радионуклида в подземные воды в санитарно-защитной зоне радиационно-опасных объектов, включая пункты захоронения радиоактивных отходов. Во всех исследованных пробах содержание Cs-137 не превышало уровень вмешательства для питьевой воды 11 Бк/л [2].

Литература

1. Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Семенищев В.С., Блинова М.О. Патент 2746194 РФ, 2021.
2. СанПин 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009): Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 225 с.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области (проект 20-43-660055) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013).



ОЦЕНКА ПОСЛЕДСТВИЙ НАРУШЕНИЙ НОРМАЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В СЛУЧАЕ РАЗГЕРМЕТИЗАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ОЯТ

Тарганов И.Е., Скворцов М.В., Кошечева А.М.

*ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д.2/8, к.5
e-mail: targanov@secnrs.ru*

При растворении отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) на радиохимических предприятиях не исключена возможность нарушений нормальной эксплуатации, связанные с выходом радиоактивных веществ и ионизирующего излучения за границы барьеров безопасности. Такие нарушения, зачастую, сопровождаются разрушением оборудования/трубопроводов (первого барьера безопасности), в которых проводятся технологические процессы, с выходом жидких радиоактивных сред в объем помещений, каньонов, зданий и сооружений. Отсутствие литературных данных по переходу радионуклидов (РН) в газовую фазу в случае нарушения целостности барьеров безопасности при проливах жидких радиоактивных сред за границы емкостей обуславливает целесообразность проведения экспериментального определения перехода РН в газовую фазу для оценки возможных радиационных последствий.

Радионуклиды, обладающие высокой миграционной способностью, представляют наибольшую радиационную опасность. Выделяют следующие группы продуктов деления: летучие радионуклиды (йод, цезий, рутений, тритий и другие) и такие инертные газы, как ксенон и криптон [1]. При этом в технологических средах переработки ОЯТ присутствуют долгоживущие актиниды и продукты деления, в том числе нормируемые в сбросах и выбросах радиохимических предприятий, поэтому необходимо также учитывать их возможный выход в виде аэрозолей.

Для оценки доли переходящих в газовую фазу РН экспериментальным путем были определены скорости испарения жидкости с поверхности исследуемого имитатора раствора и скорости перехода РН в газовую фазу. В результате проведенных исследований оценены зависимости скорости перехода РН в газовую фазу от температуры среды, скорости испарения и состава технологической среды. Наибольшие значения скорости выхода элементов при исследовании имитатора технологической среды растворения ОЯТ при температуре 90 °С и скорости испарения 1,41 л/ (м²·ч) отмечены для цезия, рутения и церия (в качестве имитатора плутония), значения выхода которых находятся в диапазоне $2 - 8,5 \cdot 10^8$ Бк/ (м²·ч) по сумме радиоактивных изотопов или РН.

Можно заключить, что при моделировании нарушения нормальной эксплуатации процесса растворения ОЯТ, сопровождающегося выходом жидких радиоактивных сред за границы барьеров безопасности, наиболее интенсивно переходят в газовую фазу такие элементы, как стронций, цезий, рутений и цирконий.

Литература

1. Екидин А.А., Жуковский М.В., Васянович М.Е. Идентификация основных дозообразующих радионуклидов в выбросах АЭС // Атомная энергия, 2016, Т. 120, № 2. С. 106 – 108.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ РАДИОНУКЛИДОВ УГЛЕРОДА-14, ЙОДА-129 В ОСТЕКЛОВАННЫХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Чухланцева Е.В.^а, Степанова О.В.^а, Диченко О.Ю.^а, Зайцева Т.А.^а, Татарникова Ю.М.^{а,б},
Кутузова О.А.^а, Мурашова Е.Л.^а, Блохин П.А.^с

^аФедеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк»,
ул. Ленина, 31, г. Озерск, 456784, Россия
e-mail: cpl@po-mayak.ru

^бСеверский технологический институт – филиал Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», пр. Коммунистический 65,
г. Северск Томской области, 636036, Россия

^сИнститут проблем безопасного развития атомной энергетики российской академии наук,
ул. Большая Тульская, 52, г. Москва, 115191, Россия

Целью настоящей работы являлась разработка инструментальных методов определения содержания радионуклидов ^{14}C , ^{129}I в остеклованных высокоактивных отходах (ОВАО) ФГУП «ПО «Маяк». Данные нуклиды имеют высокие периоды полураспада и миграционную способность, поэтому их содержание в ОВАО крайне важно при рассмотрении вопроса безопасности долговременного глубинного захоронения ОВАО.

В настоящей работе выбран оптимальный метод измерений, позволяющий получить численное значение удельной активности нуклида, подобраны оптимальные условия для выделения и очистки определяемых радионуклидов от мешающих компонентов. Установлены коэффициенты выхода и коэффициенты очистки.

Определение ^{14}C заключалось в растворении навески пробы, трехкратной отгонке в форме CO_2 и последующем измерении активности ^{14}C в очищенном растворе методом жидкостной сцинтилляционной спектроскопии (ЖСС).

Определение ^{129}I заключалось в растворении пробы в растворе HNO_3 , 5-кратной экстракции CCl_4 и последующем измерении активности ^{129}I в очищенном растворе методом ЖСС.

Согласно выбранному подходу проанализирован имитатор ОВАО с радионуклидными метками. Разработанный подход реализован также при анализе одного образца реальных ОВАО ФГУП «ПО «Маяк». Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерений удельной активности ^{14}C , ^{129}I в имитаторе и реальных ОВАО

РН	Объект анализа	Удельная активность, Бк/гОВАО	
		Введено	Найдено
¹⁴ C	Имитатор ОВАО с метками	4550*	1,9**
¹²⁹ I		620*	2,9**
¹⁴ C	Реальный образец ОВАО	-	3,4
¹²⁹ I		-	3,6
* Расчет проведен условно, исходя из полного 100%-ного включения в стекло.			
** Снижение найденной удельной активности объясняется уносом с газовой фазой определяемых нуклидов в процессе плавки стекла			



МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ИЗ МАТРИЦЫ ОТХОДОВ В РАСЧЕТНОМ КОДЕ GERA

Григорьев Ф.В.

*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской Академии Наук, 115191,
г. Москва, Большая Тульская ул., д. 52,
e-mail: grig-fedor@ibrae.ac.ru*

Одним из важных процессов, определяющих выход радионуклидов за пределы инженерных барьеров безопасности пунктов захоронения радиоактивных отходов, является выщелачивание из матрицы отходов [1]. В расчетном коде GeRa в 2023 году был реализован учет сорбционной кинетики при переносе радионуклидов в пористой среде [2]. Данная функциональность оказалось удобной и для расчетов выщелачивания.

В области матрицы отходов решаемая система дифференциальных уравнений в частных производных выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \varphi R \frac{\partial C}{\partial t} - \nabla \cdot D \nabla C + \nabla (\bar{u} C) + \lambda \varphi R C = f + \lambda_m N, \\ \frac{\partial N}{\partial t} + \lambda N = -\lambda_m N. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь φ – активная пористость, [-]; C – концентрация растворенного переносимого вещества, моль/м³; D – тензор диффузии-дисперсии, м²/сут; $\bar{u}$ – скорость фильтрации Дарси, м/сут; λ – константа радиоактивного распада, сут⁻¹; N – объемная концентрация вещества в матрице, моль/м³, f – источниковый член, моль/м³/сут, λ_m – относительная скорость выщелачивания, сут⁻¹.

Последний параметр можно вычислить, исходя из определения скорости растворения матрицы:

$$-\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} \Big|_{leaching} = \lambda_m = \frac{R_m \cdot S \cdot k_m}{M}.$$

Здесь S – площадь контакта воды и матрицы (можно оценивать, например, по геометрическим параметрам контейнера с отходами), см², M – масса матрицы в одном контейнере, г, k_m – коэффициент, учитывающий растрескивание матрицы, [-], R_m – скорость растворения матрицы, г/см²/сут.

Таким образом, для расчета выщелачивания из матрицы отходов по системе уравнений в GeRa следует включить функционал кинетической сорбции и в области расположения матрицы отходов задать коэффициент десорбции, исходя из формулы. Отметим также, что время жизни контейнера с отходами можно задавать с помощью переменного во времени коэффициента десорбции.

Литература

1. International Features, Events and Processes (IFEP) List for the Deep Geological Disposal of Radioactive Waste : Radioactive Waste Management and Decommissioning : NEA/RWM/R(2019)1. – Paris, France : OECD NEA, 2019..
2. Григорьев Ф.В. Реализация модели кинетической сорбции в расчетном коде GeRa. XXII Школа молодых ученых ИБРАЭ РАН, 2023, Москва.



ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОРБЦИЮ Cs, Sr И Np НА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ

Тонян И.Р.¹, Семенкова А.С.¹, Романчук А.Ю.¹, Крупская В.В.²

*¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва,*

e-mail: iton612@yandex.ru,

²ИГЕМ РАН, Москва.

Важным этапом при захоронении высокоактивных радиоактивных отходов является создание защитной системы инженерных барьеров, предназначенных для долгосрочного обеспечения безопасности хранилища. К перспективным для данных целей материалам относят природные глины, способные предотвратить поступление радионуклидов в окружающую среду ввиду низкой водопроницаемости и высоких сорбционных свойств по отношению к широкому набору радионуклидов. Предусмотренное концепцией захоронения ВАО повышение температуры на границе контейнера с глинистым буфером до 80°C может привести к частичному растворению глин [1] и изменению состава раствора, что необходимо учитывать при исследовании сорбционного поведения радионуклидов. Ввиду различий в механизмах связывания радионуклидов, повышение температуры может по-разному влиять на их сорбцию [2].

Было изучено влияние температуры и времени на минеральный состав образцов глин, состав раствора и сорбцию Cs⁺, Sr²⁺ и NpO²⁺. Сорбционные эксперименты проводились на образцах глин месторождений 10 Хутор, Таганское и Кантатское при температурах 25 и 75°C в широком диапазоне pH. Для цезия были получены изотермы сорбции в широком диапазоне концентраций.

Для всех образцов глин наблюдается повышение содержания Al³⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺ в растворе при увеличении температуры, что может быть связано с растворением глины и примесных минералов, причем скорость данного процесса увеличивается с увеличением температуры. Показано, что увеличение содержания конкурирующих катионов в растворе снижает сорбцию Cs⁺ и Sr²⁺ при pH < 5.

Обнаруженные различия в температурных зависимостях сорбции, вероятно, связаны с различиями в механизмах взаимодействия и энергии гидратации катионов. Для Cs⁺ наблюдается снижение сорбции при повышении температуры и увеличении длительности выдерживания. Увеличение температуры и времени слабо влияют на сорбцию Sr²⁺ и NpO²⁺. На основании полученных экспериментальных данных проведено термодинамическое моделирование.

Литература

1. Rozalén M., Brady P. V., Huertas F.J. Surface chemistry of K-montmorillonite: Ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics // J. Colloid Interface Sci. Elsevier Inc., 2009. Vol. 333, № 2. P. 474–484.
2. Shahwan T., Akar D., Eroğlu A.E. Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs⁺ ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 285, № 1. P. 9–17.

Работа выполнена в рамках договора №56-НИР-ВНБ-2022-23



ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛОВ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЖЕЛЕЗОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ХЛОРИДНЫМИ РАО

Фролова А.В., Винокуров С.Е.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
e-mail: annav1805@gmail.com*

В качестве технологии переработки смешанного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реактора БРЕСТ-ОД-300 принят РН (Pyro-Hydro)-процесс, включающий пироэлектрохимическую переработку топлива. Анодное растворение ОЯТ в расплаве хлоридов щелочных металлов при этом приведет к образованию хлоридных радиоактивных отходов (РАО) [1]. Ранее нами было показано, что натрий-алюмо-железофосфатное (НАЖФ) стекло является перспективным для иммобилизации таких РАО [2].

Целью данной работы являлось изучение влияния материалов инженерных барьеров хранилищ РАО на устойчивость НАЖФ-стекла при иммобилизации имитаторов отработавшего хлоридного электролита.

Были синтезированы образцы стекла в системе, мол. %: $40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3$, содержащие 10 мас. % имитатора отработавшего электролита состава $\text{Li}_{0.4}\text{K}_{0.28}\text{La}_{0.08}\text{Cs}_{0.016}\text{Sr}_{0.016}\text{Ba}_{0.016}\text{Cl}$. Модельную подземную воду готовили путем растворения солей в бидистиллированной воде в расчете, мг/л: Na^+ - 74,5; Ca^{2+} - 26,9; Mg^{2+} - 6,8; HCO_3^- - 197,5; Cl^- - 47,9; SO_4^{2-} - 27,3. Бентонитовую воду готовили путем взаимодействия бентонита Хакасии (месторождение «10 хутор», 6 пласт, респ. Хакасия, РФ) с полученным раствором модельной подземной воды по методике, описанной в работе [3]. Гидролитическую устойчивость образцов НАЖФ-стекла определяли в соответствии с тестом ГОСТ Р 52126-2003 при (25 ± 3) и (90 ± 3) °С.

Показано, что гидролитическая устойчивость НАЖФ стекла практически не изменяется при выщелачивании в модельной подземной воде при 25 °С и имеет тот же порядок, что и при выщелачивании в бидистилляте – 10^{-7} и 10^{-6} г/(см²·сут) для Р и Al соответственно. При этом повышение температуры приводит к увеличению скорости выщелачивания более, чем на порядок. Для бентонитовой воды тенденция увеличения скорости выщелачивания обнаруживается уже при 25 °С. При этом pH выщелатов зависит от температуры, при которой проводился эксперимент, и практически не зависит от вида выщелачивающего раствора.

Литература

1. Шадрин А.Ю. и др. РН-процесс-технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300 //Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – №. 3. – С. 234-241
2. Kulikova S.A. et al. Perspective Compounds for Immobilization of Spent Electrolyte from Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuel //Applied Sciences. – 2021. – Т. 11. – №. 23. – С. 11180.
3. Мартынов К.В. и др. Моделирование выщелачивания алюмофосфатного стекла подземными водами после их взаимодействия с инженерными барьерами из глины // Вопросы радиационной безопасности. – 2014. – № 2. – Р. 43–50.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России
(соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782).*



СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ РАЗЛИЧНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ ФАЗАМИ ПОРОДЫ НИЖНЕКАНСКОГО ГРАНИТОИДНОГО МАССИВА В ПРИСУТСТВИИ БЕНТОНИТОВЫХ КОЛЛОИДОВ

Хабарова М.Р., Власова И.Э., Родионова А.А., Торопов А.С.

*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, корп. 3, 119991 Москва, Россия
Email: masha.khabarova2017@yandex.ru*

На данное время в России реализуется проект по созданию пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (РАО) во вмещающих кристаллических породах Нижнеканского массива. Для предотвращения выхода радионуклидов за пределы хранилища предусмотрена система герметичной изоляции РАО, которая обеспечивается инженерными барьерами безопасности. Установление закономерностей удерживания радионуклидов вмещающими породами в присутствии коллоидов глиен является важной задачей, так как образование коллоидов может определять миграцию радионуклидов подземными водами. Установление количественных параметров сорбции радионуклидов породами в условиях формирования коллоидных систем позволит оценить поведение радионуклидов путем проведения прогнозного моделирования, а также обеспечить разработку надёжных стратегий оценки риска будущего хранилища РАО.

Данная работа посвящена установлению количественных параметров сорбции ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu и ^{237}Np породами, изучению микрораспределения представленных радионуклидов на минеральных фазах пород в присутствии и отсутствие коллоидных частиц глиен, а также изучению стабильности коллоидных систем бентонита Таганского месторождения в деионизованной и модельной воде НКМ.

Изучение микрораспределения всех радионуклидов на поверхности образца проводилось с использованием системы цифровой радиографии Cyclone Storage System (Perkin Elmer) с использованием запасающей пластины Imaging Plate. Сравнительный анализ данных радиографии и карт минеральных фаз по результатам рентгеноспектрального микроанализа с растровой электронной микроскопии (РЭМ с РСМА) позволил установить преимущественные фазы вмещающих пород, удерживающие различные элементы ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu и ^{237}Np в присутствии и в отсутствие коллоидов глинистых материалов ИББ в системе.

Полученные данные указывают на то, что коллоиды бентонита образуют стабильные суспензии в деионизованной воде в широком диапазоне pH 4-12, тогда как в случае модельного раствора, имитирующего состав подземных вод участка «Енисейский» суспензии считаются стабильными только в узком диапазоне pH 8-10. В результате работы было установлено, что преимущественной минеральной фазой, отвечающей за удерживание цезия оказался хлорит с мусковитом. Наиболее эффективными минеральными фазами, удерживающими стронций, являются хлорит и гематит, а для плутония и нептуния – кальцит, хлорит и магнетит. Такие фазы, как кварц и плагиоклаз, не обладают избирательностью к удержанию радионуклидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-20051.



ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ТВЭКС-ТБФ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ИЗОХОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Шеламов К.В., Родин А.В.

ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д.2/8, к.5
e-mail: shelamov@secnrs.ru

В процессе переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) извлечение целевых металлов из растворов азотной кислоты осуществляется экстракционными методами. В случаях нарушений нормальной эксплуатации процессы взаимодействия органических экстрагентов с азотной кислотой могут сопровождаться экзотермическими реакциями. При затрудненном газоотводе из системы происходит накопление газообразных продуктов, приводящее к самоускорению реакции из-за автокаталитического характера взаимодействия органической фазы с азотной кислотой, что в конечном итоге может привести ко взрыву. Для обеспечения безопасности и повышения эффективности процессов разрабатываются новые материалы, например, твердые экстрагенты на основе трибутилфосфата (ТВЭКС-ТБФ), сочетающие в себе преимущества жидкостной экстракции и ионного обмена.

В данной работе методом дифференциально-сканирующей калориметрии изучены тепловые эффекты, протекающие при нагреве ТВЭКС-ТБФ, насыщенного 15 % и 37 % азотной кислотой, в герметичных тиглях. Установлено, что нагрев сопровождается экзотермическим эффектом величиной 363 ± 15 Дж/г и 835 ± 32 Дж/г для 15 % и 37 % HNO_3 соответственно, возникающим в температурном диапазоне 110–240 °С. Величина экзoeffекта растет при увеличении скорости нагрева образца. По результатам термического анализа предложена кинетическая модель процесса тепловыделения (для 37 % HNO_3), соответствующая сложной многостадийной реакции типа: $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, $B \rightarrow D$.

Реакция $A \rightarrow B$ описывается кинетическим уравнением общего автокатализа:

$$r_i = k_0 P^m e^{-E/RT} (1-\alpha) n^l (z_0 e^{-E_z/RT} + \alpha_i^{n_2})$$

Реакции $B \rightarrow C$ и $B \rightarrow D$ описываются следующим кинетическим уравнением n-го порядка:

$$r_i = k_0 P^m e^{-E/RT} (1-\alpha) n^l$$

С применением методов математической оптимизации оценены кинетические параметры данных реакций (таблица 1).

Таблица 1. Параметры кинетических уравнений, описывающих протекающие реакции

	$\ln(k_0)$	E	n_1	m	Q	n_2	$\ln(z_0)$	E_z
$A \rightarrow B$	14,82	67,8	2,03	0,05	250	0,60	-6	-1,2
$B \rightarrow C$	24,73	113,6	2,17	0,05	1300	—	—	—
$B \rightarrow D$	18,62	95,1	0,51	0,05	100	—	—	—

С учетом разработанной кинетической модели проведены оценочные расчеты возможности возникновения теплового взрыва в колонне диаметром 0,5 м. Сделан вывод, что при температуре стенки колонны, превышающей 40 °С, не исключено развитие неуправляемых экзотермических реакций и возникновение теплового взрыва.



Ардатова Н.В.	4	Машкова Д.М.	35
Артемяев Г.Д.	5	Мойсин Д.Н.	36
Афанасьев И.А.	6	Муслимов Д.Д.	37
Басова А.А.	7	Новиков А.П.	38
Белова К.Ю.	8	Новичков Д.А.	39
Волгин М.И.	9	Орлов А.К.	40
Габбасова Н.Р.	10	Осипенко А.А.	41
Гончаров Д.А.	11	Перекина Е.А.	42
Гуторова С.В.	12	Пикулин И.С.	43
Домников К.С.	13	Пургина Т.А.	44
Евсюнина М.В.	14	Рагулин И.Ю.	45
Ермолаева В.Д.	15	Ржевская А.В.	46
Жаркова В.О.	16	Рукавичникова А.А.	47
Загидуллин К.А.	17	Свечихина М.М.	48
Зеленина Д.А.	18	Семенова А.С.	49
Зубкова В.В.	19	Серая С.А.	50
Иванов Д.В.	20	Сердечная В.А.	51
Кадакина А.В.	21	Ситанская А.В.	52
Камышева Р.А.	22	Скворцов М.В.	53
Карпов К.В.	23	Скрылева П.И.	54
Конопкина Е.А.	24	Соболев Д.А.	55
Космычѐв А.С.	25	Строганов Н.А.	56
Кощеева А.М.	26	Суетина А.К.	57
Кравец В.А.	27	Тарганов И.Е.	58
Крот А.Д.	28	Татарникова Ю.М.	59
Кузенкова А.С.	29	Григорьев Ф.В.	60
Куликова С.А.	30	Тонян И.Р.	61
Лексина У.М.	31	Фролова А.В.	62
Листова А.Л.	32	Хабарова М.Р.	63
Макаров А.В.	33	Чересленко Е.О.	64
Малиборский А.Я.	34	Шеламов К.В.	65

