



РОСАТОМ



X РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
«РАДИОХИМИЯ-2022»

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

26-30 СЕНТЯБРЯ 2022 ГОДА
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ



RADIOCHEM-CONF.RU

ISBN 978-5-6045474-7-2



9 785604 547472

Отпечатано в типографии
ООО "Адмирал Принт"
Москва, ул. Баркляя, 13.



**X Российская конференция
с международным участием «Радиохимия-2022»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

26-30 сентября 2022 года
Санкт-Петербург



**МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО РАДИОХИМИИ
ПРИ ПРЕЗИДИУМЕ РАН И ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»**

119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп.4
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Тел. +7 (495) 955-4601



Академик Б. Ф. Мясоедов

**Приветствие участникам
Юбилейной X Российской конференции «Радиохимия-2022»**

Уважаемые коллеги,

от имени Межведомственного научного совета по радиохимии при президиуме РАН и Государственной корпорации «Росатом» мне доставляет большое удовольствие сердечно поздравить Вас с участием в этой Конференции!

Хорошо известно, что Российские конференции по радиохимии организуются и регулярно, раз в три года, проводятся в ведущих научных и производственных центрах страны. За прошедшее время конференции проводились на базе Радиевого Института (2000, 2018), ОИЯИ (1994, 2006), НИИАР (1997, 2012), ПО «Маяк» (2003), ФГУП «Радон» (2009), Горно-химического комбината (2015).

Конференции являются самыми представительными форумами радиохимиков России, объединяющими ученых и специалистов, представляющих институты Российской академии наук, предприятия Росатома, научно-исследовательские институты, ВУЗы.

Настоящая Юбилейная X Российская конференция «Радиохимия-2022» посвящена 100-летию создания Радиевого Института имени В.Г. Хлопина. Этот институт внес огромный вклад в создание и развития новой области химии – радиохимии, которая в значительной мере определяет дальнейшее развитие нашего общества. Несомненен существенный вклад Радиевого Института в развитие фундаментальных основ радиохимии, в том числе, знаний о поведении ультрамалых количеств радиоактивных веществ в растворах, их сорбции на различных носителях, свойствах радиоактивных элементов, прежде всего радия и урана, а также методов выделения, разделения и очистки природных и техногенных радионуклидов.

Недавно мы вместе отмечали 75-летний Юбилей атомной промышленности. Особо большой вклад сотрудники Радиевого Института внесли в 50-е годы прошлого века при создании первой отечественной технологии переработки облученного урана с целью выделения делящихся изотопов и их глубокой очистки от осколочных элементов.

В настоящее время Радиевый Институт участвует в решении современных проблем радиохимии и радиохимической технологии, в том числе, рециклирования делящихся компонентов с целью полного использования атомной энергии, фракционирования радиоактивных отходов и обеспечения радиационной безопасности при длительном хранении отходов, а также в перспективной области разработки новых радиофармпрепаратов.

Основными направлениями работы нашей конференции являются: фундаментальная радиохимия, методы выделения и разделения радионуклидов, радиоаналитическая химия, поведение радионуклидов в окружающей среде, радиохимические технологии, обращение с радиоактивными отходами, радиофармацевтическая химия. В предстоящие дни на конференции выступят с пленарными, устными и постерными докладами ведущие учёные и специалисты нашей страны. Важно подчеркнуть, что в конференции примет участие около 450 человек, среди которых почти половина – молодые ученые. Эта тенденция подтверждает то, что в последние годы исследования и разработки в области радиохимии – одной из самых молодых наук – выполняются все большим количеством молодежи. С искренней теплотой приветствую молодых людей, выбравших своим жизненным путем работу по профилю радиохимии и близких наук.

Желаю всем участникам конференции интересных встреч, жарких и продуктивных научных дискуссий, успехов в работе, крепкого здоровья, оптимизма и личного счастья!

Председатель Совета,
сопредседатель конференции,
академик



Б.Ф. Мясоедов

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1	
ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ РАДИОХИМИЯ	6
СЕКЦИЯ 2	
МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ	66
СЕКЦИЯ 3	
РАДИОАНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	155
СЕКЦИЯ 4	
ПОВЕДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ	186
СЕКЦИЯ 5	
РАДИОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ	246
СЕКЦИЯ 6	
ОБРАЩЕНИЕ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ	333
СЕКЦИЯ 7	
РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	475
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	541

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Адамов Евгений Олегович
(Росатом),
Каширский А.А.

РАЗВИТИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ЯДЕРНОЙ
ЭНЕРГЕТИКИ С ЗЯТЦ НА БАЗЕ РЕАКТОРОВ
НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

Жуйков Борис Леонидович
(ИЯИ)

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ
РАДИОНУКЛИДОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ
ДИАГНОСТИКИ И ТЕРАПИИ

Калмыков Степан Николаевич
(МГУ)

ЗАДАЧИ СОВРЕМЕННОЙ РАДИОХИМИИ

Калмыков Степан Николаевич
(МГУ)

УСТАНОВКИ КЛАССА МЕГАСАЙНС
В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ РАДИОХИМИИ
И РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Кодина Галина Евгеньевна
(ФМБЦ ФМБА)

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ
И КЛИНИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ
РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Колупаев Дмитрий Никифорович
(ГХК)

СТАНОВЛЕНИЕ И ЗАДАЧИ
РАДИОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ:
ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ ВЫЗОВЫ

Рябков Дмитрий Викторович
(Радиевый институт)

РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ И ЗЯТЦ

Смирнов Игорь Валентинович
(Радиевый институт)

100 ЛЕТ В АВАНГАРДЕ АТОМНОЙ НАУКИ

Тананаев Иван Гундарович
(ФИЦ Кольский научный центр РАН)

РАДИОЭКОЛОГИЯ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РФ



СЕКЦИЯ 1
ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ
РАДИОХИМИЯ

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТРУКТУРЕ НОВОГО КОМПЛЕКСА НИТРАТА УРАНИЛА С МЕТИЛМОЧЕВИНОЙ

Абдульмянов А.Р.^{а*}, Ядринцев А.В.^а, Григорьев М.С.^б, Пушкин Д.В.^а

^аСамарский национальный исследовательский университет
им. академика С.П. Королева, 443011, Самара, Академика Павлова 1,
aleksey.abd@icloud.com

^бИнститут физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект 31

К настоящему времени достаточно хорошо изучены свойства комплексов нитрата уранила с N-содержащими электронейтральными лигандами (ЭНЛ). Наиболее подробно в научной литературе описаны свойства карбамидсодержащих комплексов нитрата уранила [1]. В то время как структура и свойства аналогичных комплексов с производными карбамида изучены гораздо скромнее.

Для выяснения влияния природы амидов на реализующиеся межмолекулярные взаимодействия в структуре комплексов нитрата уранила с ЭНЛ нами был получен $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{Meur})_2]$. Вещество кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ триклинной сингонии. Параметры эл. ячейки $a = 6.4692(6) \text{ \AA}$, $b = 7.3164(7) \text{ \AA}$, $c = 7.6183(7) \text{ \AA}$. Атом U координирует 8 атомов O, два из которых являются аксиальными, шесть оставшихся расположены в экваториальной плоскости. Два атома O экваториальной плоскости принадлежат двум монодентатным молекулам метилмочевины, остальные — двум бидентатно-циклическим нитрат-анионам, расположенным в транс-положении.

Согласно полученным данным по методу молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле, в структуре соединения реализуются межмолекулярные контакты восьми типов. Водородные связи вносят основной вклад в связывание комплексных групп, составляя $\approx 58\%$ от общей площади молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. Вторыми по значимости являются дисперсионные взаимодействия, которым соответствует парциальный вклад 19%. Кроме того, около 12% приходится на контакты типа O/O, а также около 4% и 3% на водородные связи H/N и H/C соответственно.

Сравнение с ранее изученным карбамидсодержащим комплексом $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{Urea})_2]$ [2] показывает меньший вклад водородных связей в межмолекулярные взаимодействия. Это можно объяснить двумя причинами:

- 1) в карбамидсодержащем комплексе реализуются внутримолекулярные водородные связи, что понижает их парциальный вклад в межмолекулярное связывание;
- 2) замещение атома водорода в аминогруппе на $-\text{CH}_3$ группу уменьшает количество активных атомов H, способных образовывать водородные связи, а также приводит к её повороту относительно экваториальной плоскости катиона уранила.

Литература

1. Кобец Л.В., Беячиц Г.Ф., Бендь Н.Г., Умрейко Д.С. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. №4. С. 991-996.
2. Alcock N., Kemp T.J., Leciejewicz J., Trzaska-Durski Z. // Acta Cryst. 1990. V. C46. P. 981-983.

ГАЗОАДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Cn И Fl НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

Аксенов Н.В., Дмитриев С.Н.

*Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований,
141980, Московская обл., г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6,
nikolay.aksenov@jinr.ru*

Особый интерес к изучению химических свойств сверхтяжелых элементов (СТЭ) с атомными номерами 112 (Cn) и 114 (Fl), связан, прежде всего, с возможностью сопоставления их свойств со свойствами более легких гомологов Hg и Pb в 12 и 14 группах периодической таблицы Менделеева, что позволит проверить теоретические предсказания о сильном влиянии релятивистских эффектов и соблюдении закона периодичности в области СТЭ [1].

В серии первых экспериментов, проведенных в ЛЯР ОИЯИ в коллаборации с Институтом Пауля Шеррера (PSI, Швейцария) с использованием методов термохроматографии, изучалась адсорбция Cn и Fl на поверхности золота. Установлено, что Cn, по своим свойствам является более тяжелым гомологом Hg ($-\Delta H_{\text{адс}} = 52$ кДж/моль) [2]. Показано, что Fl более летуч, чем Cn и адсорбируется на поверхности золота при температуре около -90 °C ($-\Delta H_{\text{адс}} = 34$ кДж/моль), что характерно для физиосорбции, свойственной благородным газам [3]. В то же время в выполненных позднее экспериментах коллаборации TASCA в Институте тяжелых ионов (GSI, Германия) наблюдали адсорбцию Fl на поверхности золота при комнатной температуре, что предполагает металлический характер связи ($-\Delta H_{\text{адс}} > 48$ кДж/моль) [4]. Однако крайне малое число наблюдаемых атомов Fl в указанных выше экспериментах и полученные в них противоречивые наблюдения не позволяют однозначно определить химические свойства Fl.

Новые возможности для проведения исследований по химии СТЭ созданы в открытой в 2019 г. первой в мире фабрике СТЭ (ЛЯР ОИЯИ, Дубна), базовой установкой которой является циклотрон ДЦ-280 с интенсивностью пучков тяжелых ионов средних энергий, на порядок превышающей ранее достигнутый. Для изучения свойств Fl в газовой фазе на статистически новом уровне в 2022 г. создана установка, включающая газонаполненный сепаратор продуктов ядерных реакций GRAND, газовую камеру сбора отсепарированных ядер отдачи, и на базе модернизированной химической установки Криодетектор [5] систему быстрого газового транспорта летучих элементов и термохроматографический модуль. Первые эксперименты по химии Fl запланированы на октябрь-ноябрь 2022 г.

Литература

1. Оганесян Ю.Ц., Дмитриев С.Н. *Успехи химии*, 2016, **85**, 901.
2. Eichler R. et al. *Nature, Letters*, 2007, 447, 72.
3. Eichler R. et al. *Radiochim. Acta*, 2010, **98**, 133.
4. Yakushev A. et al. *Metal. Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 1624.
5. Aksenov N.V. et al., *Eur. Phys. J. A*, 2017, **53**, 158.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант №2020-1902-01-18.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ $ZrO_2-V_2O_5-P_2O_5$ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БОРОФОСФАТНЫХ МАТРИЦ ПРИ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ АКТИНИДОВ

Миронова Ю.С.,^{а,б} Чаркин Д.О.,^б Аксенов С.М.,^б Тананаев И.Г.^б

^аФакультет наук о материалах МГУ, 119991, Москва, Ленинские горы, 1,
j.s.mironova27@gmail.com

^бФИЦ КНЦ РАН, 184209, Апатиты, улица Ферсмана, 14

Одним из наиболее перспективных подходов к локализации четырехвалентных актиноидов (An^{4+}) является их изоморфное включение в устойчивые минералоподобные матрицы, блокирующие попадание данных радионуклидов в окружающую среду¹. Настоящая работа посвящена поиску и изучению продуктов реакций и оптимальных условий синтеза минералоподобных борофосфатных композиций, как одних из перспективных в процессах иммобилизации An^{4+} , протекающих при кристаллизации и захоронении в них радиоактивных элементов².

В экспериментах в качестве модельного был использован Zr^{4+} в связи с кристаллохимической родственностью и близкими величинами радиусов катионов $An(IV)$. В качестве исходных навесок были взяты диоксид циркония, борная кислота и гидрофосфат аммония в двух различных соотношениях: $ZrO_2:H_3BO_3:(NH_4)_2HPO_4 = 1:2:5$ и $1:4:10$. Далее смеси перетирали в ступке и ставили в печь с нагревом до $900\text{ }^\circ\text{C}$ на 60 час. Отжиг проводили в течение 3-х суток, с последующим охлаждением до $300\text{ }^\circ\text{C}$ за 120 час.

Фазовый состав полученных образцов показал, что в равновесии в исследуемых образцах находятся фазы ZrO_2 , ZrP_2O_7 и BPO_4 (рис. 1). Образования борофосфатов, а также боратов циркония не наблюдалось. Примечательно, что в этих условиях также не наблюдается образования стекол, однако образующиеся кристаллические вещества обладают высокой химической устойчивостью.

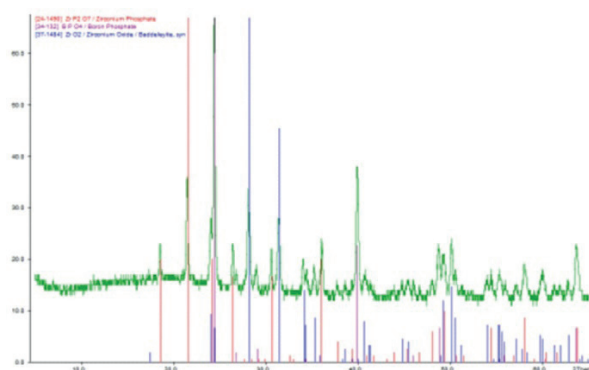


Рисунок 1. Рентгенограмма состава " $ZrB_2P_5O_x$ ", отожженного при $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Литература

1. Стефановский С.В., Юдинцев С.В. *Успехи химии*, 2016, **85**, 962.
2. Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатов Т.Д., Батюхнова О.Г. *Стекла для радиоактивных отходов*. – М.: Энергоатомиздат, 1999. – 240с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-77-10065.

ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ «ГОРЯЧИХ» АТОМОВ ПРИ ФАЗОВЫХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В МЕТАЛЛАХ

Алексеев И.Е.

АО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина»
194021, Санкт-Петербург, 2-ой Мурунский пр., 28
iea-1960@khlopin.ru

Уникальные возможности использования примесных газовых зондов (образовавшихся в результате ядерных превращений «горячих» атомов Kr, Xe, Rn) при изучении структурных превращений в твердых телах были показаны создателем эманационного анализа Л.С. Коловрат-Червинским («О выделении эманации из твердых или расплавленных солей, содержащих радий», Труды Радиовой экспедиции РАН, № 9, 1918), развиты в работах О. Hahn, К.Б. Заборенко, И.Н. Бекмана, Н. Matzke и других ученых из разных стран мира.

Эксперименты по изучению влияния температуры и агрегатного состояния на скорость электронного захвата в металлическом ^{113}Sn показали, что при фазовых структурных превращениях и примесные атомы металлов ведут себя подобно атомам благородных газов.

Нагрев тонких (15-25 мкм) фольг металлического олова выше точки полиморфного превращения ($T_{\beta \rightarrow \gamma}$, 434 К) сопровождался ускоренной диффузией примесных «горячих» атомов $^{113\text{m}}\text{In}$ к поверхности образцов, выходом их в газовую фазу, который увеличивался с ростом температуры и достигал 40% при 500 ± 2 К ($T_{\text{пл.}}$, 504.9 К).

Как показали проведенные в дальнейшем с парами генетически связанных радионуклидов ($\text{Mo}:^{99\text{m}}\text{Tc}$, $\text{Cd}:^{115\text{m}}\text{In}$, $\text{W}:^{188}\text{Re}$) и облученными металлами, в которых примесные «горячие» атомы были получены в результате ядерных реакций ($\text{Ti}:^{46}\text{Sc}$, $\text{Fe}:^{54}\text{Mn}$, $\text{Fe}:^{57}\text{Co}$, $\text{Cd}:^{113}\text{Sn} \rightarrow ^{113\text{m}}\text{In}$, $\text{W}:^{186}\text{Re}$), эксперименты, аномалии в поведении примесных «горячих» атомов наблюдаются лишь тогда, когда имеют место фазовые структурные переходы, температура которых зависит от степени радиационного повреждения мишеней: наличие радиационных дефектов затрудняет перестройку кристаллической решетки и приводит к смещению точки полиморфного превращения в высокотемпературную область (см. рис. 1).

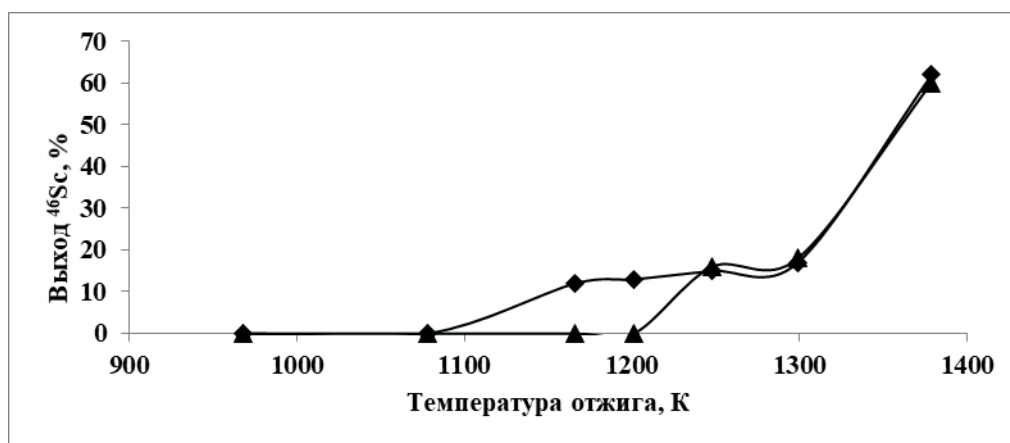


Рис. 1. Смещение точки полиморфного превращения ($\alpha \rightarrow \beta$, 1155 К) в облученном титане в зависимости от общего флюенса:
 ◆ - $1.5 \times 10^{20} \text{ м}^{-2}$ ($T_{\text{п.п.}} = 1165 \text{ К}$); ▲ - $3.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-2}$ ($T_{\text{п.п.}} = 1260 \text{ К}$)

HERDB – ПЕРВАЯ AB-INITIO БАЗА ДАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ АТОМОВ АКТИНОИДОВ

Андреади Н.Г., Митрофанов А.А.

*МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
лаборатория интеллектуального химического дизайна, 119991
nikolayandreadi@gmail.com*

Химия актиноидов является важной составляющей в области ядерной энергетики, а также имеет большой потенциал для производства радиофармацевтических препаратов. Несмотря на огромное число исследований, проведенных в этой области, до сих пор приходится сталкиваться с недостаточным количеством экспериментальных данных. Причиной этому являются особые условия проведения экспериментов, дорогие исходные материалы и приборы. К тому же, при работе с радиоактивными веществами необходимо уменьшать дозовую нагрузку на персонал. Применение методов вычислительной химии может сократить количество необходимых экспериментальных исследований. Однако подходы, которые полезны в других областях химии, при расчетах систем с атомами актиноидов ведут к крайне высоким погрешностям и/или вычислительным затратам. Создание же новых специализированных полуэмпирических методов квантовой химии осложняется отсутствием стандартизированных данных, на основе которых эти методы были бы построены.

В данной работе представлена первая ab-initio база данных химических реакций с участием атомов актиноидов, которая может быть применена для бенчмарков существующих методов квантовой химии для оценки применимости, либо создания новых квантово-химических методов моделирования систем с атомами актиноидов. В базу данных вошло 87 неорганических соединений с атомами актиноидов и 17 вспомогательных легких соединений, на основе которых были составлены 152 химические реакции.

Для получения геометрий соединений была применена оптимизация геометрии на уровне теории MP2, а полные внутренние энергии были получены на уровне CC-SD(T). Так как база данных является теоретической, были проведены сравнения с экспериментальными данными о структуре веществ и полных внутренних энергиях реакций. Отклонение геометрий соединений от экспериментальных составило $<0.01 \text{ \AA}$, что соответствует значению экспериментальной погрешности. Отклонения по энергиям реакций составило 9 ккал/моль, что до нескольких раз превосходит по точности популярные вычислительные методы квантовой химии. Наконец, на основе базы данных HERDB был создан DFT функционал, пригодный для расчетов систем с атомами актиноидов, который опередил по точности другие существующие функционалы электронной плотности.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20115) и с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ АДсорбЦИИ ТЯЖЕЛЫХ И СВЕРХТЯЖЕЛЫХ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

Астахов А.А.^a, Божиков Г.А.^a, Аксенов Н.В.^a, Жуйков Б.Л.^b

^a Лаборатория Ядерных Реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ
141980, Московская обл. г. Дубна ул. Жолио-Кюри д. 6,
astakhov@jinr.ru

^b ФГБУН Институт Ядерных Исследований РАН
108840, Россия, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, вл. 27

Экспериментальное изучение химических свойств сверхтяжелых элементов (СТЭ) представляет собой нетривиальную задачу по причине сложности синтеза радиоизотопов и их коротких периодов полураспада. Постановка эксперимента включает в себя торможение сверхтяжелого ядра после мишени, выделение из продуктов ядерных реакций, транспорт в хроматографическую систему и адсорбцию на поверхности с последующим детектированием альфа-распада. Общая теория адсорбции единичных атомов из газовой фазы была предложена в работах И. Звары [1]. Появление современных релятивистских методов квантово-химического расчета позволило выполнять теоретические оценки энергии адсорбции E_a , которая является одним из факторов, влияющих на положение адсорбционного пика в термохроматографических экспериментах [2]. В то же время построение адекватной теоретической модели адсорбции СТЭ предполагает ее верификацию в модельных экспериментах с участием не самих СТЭ, а их более легких гомологов. Таким образом, планирование экспериментов по изучению химических свойств СТЭ, а также интерпретация результатов этих экспериментов требует теоретического и экспериментального изучения адсорбционных свойств более легких элементов.

Для определения температуры адсорбции T_a может быть применен термодинамический подход, основанный на вычислении стандартной энтальпии и стандартной энтропии адсорбции, исходя из известных значений энтропии и энтальпии сублимации [3]. В наиболее простой модели мобильной адсорбции ее энтропия связана с частотой нормальных колебаний адсорбированного атома ν , которая может быть оценена в квантово-химическом расчете или восстановлена из эксперимента. Преимущество данного подхода состоит в том, что он допускает сравнение рассчитанных значений термодинамических функций с экспериментальными.

В настоящей работе предлагается также иной способ оценки энтропии адсорбции, основанный на модели атома в двумерном периодическом потенциале [4]. Энергии адсорбции, высоты энергетических барьеров и нормальные частоты колебаний атомов на поверхности предложено оценивать, исходя из результатов квантово-химического моделирования в программном пакете CP2K. Теоретическое предсказание T_a рассматривается применительно к адсорбции атомов ртути, таллия и свинца на поверхности золота.

Литература

- [1] I. Zvara. The Inorganic Radiochemistry of Heavy Elements. – Springer, 2008. – 225 p.
- [2] V. Pershina, M. Ilias, *Chem. Phys. Letters* 2018, **694**, 107–111.
- [3] Б.Л. Жуйков, *Радиохимия* 2019, **61**, 386–396.
- [4] L.H. Sprowl, C.T. Campbell, L. Arnaudottir, *J. Phys. Chem. C* 2016, **120**, 9719–9731.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант №2020-1902-01-18.

МЕТОД ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ТРИТИЯ. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ДАЛЬНЕЙШИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Бадун Г.А., Чернышева М.Г.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия
badunga@my.msu.ru*

Первые попытки применения атомизации трития на нагретой электрическим током вольфрамовой проволоке для исследования реакций с различными соединениями, прежде всего углеводородами, были предприняты в 60-ых годах XX века. Такой подход получил название «метод термической активации трития», и был использован для получения меченых биологически-активных соединений. За прошедшие годы накоплен громадный опыт введения трития в самые различные органические соединения, найдены условия проведения процесса, практически исключающие модификацию исходных молекул, что позволило использовать этот метод не только для введения трития в индивидуальные соединения, но и в сложные природные смеси молекул с равномерным распределением трития по компонентам смеси.

В тонком поверхностном слое обрабатываемого атомами трития вещества замещение водорода на тритий происходит очень быстро – за несколько десятков секунд достигается предельно высокая радиоактивность. Но проникновение атомов трития вглубь твердой мишени сильно ограничено, хотя и зависит от плотности упаковки молекул. Это затрудняет получение меченых соединений с предельно высокой удельной радиоактивностью, но может быть использовано для исследования химического состава поверхности мишени и ее структурной организации.

В докладе рассматриваются физико-химические основы метода, способы снижения негативных факторов, что позволило существенно повысить удельную радиоактивность меченых соединений, варьировать внутримолекулярное распределение трития, определять межмолекулярные контакты в комплексах белок-лиганд. Рассматривается концепция тритиевого зонда, как системного подхода, использующего реакции атомов трития для получения меченых соединений, исследование с помощью меченных тритием соединений сложных молекулярных образований и уточнение структурных параметров супрамолекулярных комплексов из распределения трития по компонентам. Дальнейшее развитие метода видится в привлечении компьютерного моделирования – как молекулярного докинга, так и расчетов взаимодействия атомов водорода (трития) с исследуемыми молекулами. Применение метода термической активации трития совместно с компьютерным моделированием и современными инструментальными методами исследования позволит получить уникальную информацию, которая может быть полезна для полноценного описания сложных многокомпонентных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-00019).

АТОМАРНЫЙ ТРИТИЙ И МЕЧЕННЫЕ ТРИТИЕМ СОЕДИНЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ОКСИДОМ ГРАФЕНА И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Буняев В.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия
vitalii1992@mail.ru*

Углеродные наноматериалы представляют фундаментальный интерес ввиду уникальных свойств и находят все новые варианты применения. Крупнотоннажный синтез углеродных нанотрубок и оксида графена ставит задачу прогнозирования их поведения в окружающей среде и взаимодействия с живыми организмами. Органические молекулы при взаимодействии с углеродными материалами образуют супрамолекулярные комплексы, что может изменять их свойства. Такие комплексы можно исследовать с помощью метода тритиевого зонда: с помощью меченных тритием соединений можно определить состав, а обработка атомами трития с последующим анализом распределения трития по компонентам (аминокислотам, если адсорбатом является белок) позволяет выявить некоторые структурные особенности комплекса (ориентацию молекул, места контактов).

В работе приведены результаты исследования по взаимодействию одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) и оксида графена (ОГ) с различными органическими соединениями: полисахаридом хитозаном, белками бычьим сывороточным альбумином (БСА) и лизоцимом. Меченные тритием соединения получали с помощью метода термической активации трития.

Получены комплексы УНТ с хитозаном и БСА, обладающие высокой седиментационной устойчивостью в водных средах, и определен их состав. Установлено, что порядок последовательной модификации УНТ не влияет на состав комплекса, что может быть объяснено разными механизмами связывания биополимеров и отсутствием конкуренции за центры связывания.

Получены адсорбционные комплексы БСА с ОГ разного состава, которые обработали атомами трития и определили распределение трития по типам аминокислотных остатков белка. Сопоставление экспериментальных результатов с компьютерным моделированием по методу «слепого» молекулярного докинга позволило сделать предположения о структуре белкового слоя на поверхности ОГ. Обнаружено, что нанесение БСА на ОГ повышает доступность белка атомам трития, что приводит к увеличению удельной радиоактивности. Показано, что при обработке атомами трития адсорбционных комплексов БСА с ОГ удельная радиоактивность белка достигает 50 ТБк/ммоль.

Было найдено, что лизоцим в составе адсорбционных комплексов с ОГ изменяет ферментативную активность по отношению к *M. luteus*. Из распределения трития по аминокислотным остаткам лизоцима с привлечением молекулярного докинга установлена пространственная ориентация лизоцима на поверхности оксида графена и показано, что снижение ферментативной активности в комплексе с ОГ связано с тем, что активный центр фермента становится стерически недоступным.

К ВОПРОСУ О РАСТВОРИМОСТИ НИТРАТОВ БАРИЯ, РАДИЯ И СВИНЦА В СИСТЕМЕ $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3$

Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Грунин С.В., Ротманов К.В.

*АО «Государственный научный центр- Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 433510, Ульяновская область, Димитровград, Западное шоссе, 9,
psbutkalyuk@niiar.ru*

Радиофармпрепараты на основе радионуклидов ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{224}Ra и ^{225}Ac являются перспективными для терапии различных видов рака. Эти радионуклиды могут быть получены генерированием из долгоживущих материнских радионуклидов ^{227}Ac и смеси изотопов $^{228}\text{Th}+^{229}\text{Th}$, которые образуются при облучении ^{226}Ra в высокопоточном ядерном реакторе.

Как при радиохимической переработке облученного материала, так и при генерировании указанных радионуклидов, стоит задача разделения актиния и радия. Такое разделение можно выполнить методом анионообменного разделения в смеси $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HNO}_3$ [1], но использование подобных смесей может быть опасно, особенно при последующем упаривании раствора. Вместо метилового спирта для повышения коэффициента распределения нитратных комплексов на анионообменных смолах могут применяться смеси $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3$ [2].

Экспериментально была показана возможность разделения $^{224,225}\text{Ra}$, ^{225}Ac и $^{228,229}\text{Th}$ в указанной смеси [3], и логичным шагом стало бы применение его при радиохимической переработке облученных радиевых мишеней. Но такие мишени содержат макроколичества солей свинца и радия, а в литературе нет данных о растворимости нитратов радия и свинца в смеси $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3$.

Предварительные эксперименты были сделаны с использованием имитатора радия – бария. Определены кинетика растворения и осаждения нитрата бария в смеси 90% CH_3COOH - 4М HNO_3 и 90% CH_3COOH - 8М HNO_3 . Установлено, что равновесие в системе наступает при времени контакта фаз не более 24 ч. В докладе приведены результаты по определению растворимости нитрата радия и нитрата бария с использованием весовых количеств радия в смеси 90% CH_3COOH - HNO_3 . Растворимость нитрата бария падает с 0,15 г до 0,05 г на 100 г раствора при увеличении концентрации азотной кислоты от 3 до 7 моль/кг раствора. Для нитрата радия растворимость в этих же условиях выше и составляет от 0,35 до 0,2 г на 100 г раствора соответственно. Также в рамках работы были определены растворимости нитратов бария и свинца в смеси уксусной и азотной кислот весовым методом в диапазоне объемной доли CH_3COOH от 0 до 100%, концентрации HNO_3 от 0 до 7,5 моль/кг раствора.

Литература

1. Гусева Л.И., Тихомирова Г.С., Догадкин Н.Н. Отделение радия от щелочно-земельных и актиноидных элементов на анионите в водно-метанольных растворах HNO_3 . Генератор $^{227}\text{Ac}-^{223}\text{Ra}$ // Радиохимия. 2004. т.46. №1. Сс.54-58
2. Тихомирова Г.С., Гусева Л.И., Коровайков П.А. Ионообменное поведение и разделение актиноидных элементов в смешанных растворах уксусной и азотной кислот. // Радиохимия 1999. Т.41. N.3 С.233
3. Буткалюк П.С., Москвин А.С., Буткалюк И.Л. и др. Получение опытных партий препарата актиния-225 медицинского назначения из смеси тория-228 и тория-229 // Сборник трудов АО «ГНЦ НИИ-АР» – 2021. – № 4. – С. 40-51.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОЙ СУЛЬФИДНОЙ ФАЗЫ ТЕХНЕЦИЯ TcS

Волков М.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119071,
Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
Mendeleev93@Yandex.ru*

Осаждение технеция из водных или водно-органических растворов в лабораторных условиях удобно путем добавления растворимых сульфидов. Принято считать, что в процессе осаждения образуются полисульфиды технеция с переменным составом Tc_nS_{2-9} , $n=1,2,3$. Точная структура полисульфида технеция до настоящего времени не известна, как и механизмы его образования. Степень окисления технеция в полисульфидных соединениях соответствует Tc(IV). В литературе отсутствует достоверная информация о получении других сульфидов технеция.

В работе была предпринята попытка получения восстановленных сульфидных форм технеция путем термического разложения сероорганических комплексов технеция, в которых металл находится в октаэдрическом окружении серы Tc(III)S₆, на примере комплекса $[Tc((NH_2)_2CS)_6]Cl_3 \cdot 4H_2O$, описанного в 1986 году М. Дж. Абрамсом. Термогравиметрические эксперименты в атмосфере аргоно-водородной смеси показали устойчивость полученного комплекса до температуры 200°C. Разложение протекало в несколько стадий, конечная температура процесса достигала 1000°C. Конечный продукт был проанализирован методом порошковой дифракции, ожидаемых продуктов термолитиза, таких как известные сульфиды технеция и металлический технеций, обнаружено не было. Химический анализ полученного материала показал наличие серы и технеция в атомном соотношении близком 1:1, других элементов обнаружено не было. По-видимому, образование фазы TcS связано с медленным восстановлением продуктов термолитиза исходного соединения, в котором технеций проявляет степень окисления +3 и сопровождается дополнительной стадией образования Tc₂S₃ как интермедиата. Вероятно, нагрев до более высокой температуры в конечном итоге привел бы к образованию металлического технеция.

Кристаллическая структура полученного материала TcS не была исследована, но можно сделать предположение, что сульфидная фаза может иметь кластерное строение, поскольку для технеция в низших степенях окисления характерно образование кластеров.

Выделение технеция из технологических растворов путем осаждения сульфидов приведет к тому, что в остеклованных отходах технеций будет содержаться в виде сульфида, что может отразиться на физических, механических, химических свойствах готовой стекломассы.

АДСОРБЦИЯ МЕЧЕННОГО ТРИТИЕМ МИРАМИСТИНА НА НАНОАЛМАЗАХ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Вотякова В.С., Чернышева М.Г., Бадун Г.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия
valerialerka@bk.ru*

Мирамистин (хлорид бензилдиметил[3-(миристоиламино)пропил]аммония) — это антибиотик широкого спектра действия, в то же время он является катионным поверхностно-активным веществом и способен сорбироваться на различных поверхностях, включая твердые поверхности наноносителей.

С помощью меченного тритием мирамистина, полученного методом термической активации, показано, что мирамистин сорбируется на детонационных наноалмазах, заряженных положительно и отрицательно [1]. Получены и количественно охарактеризованы адсорбционные комплексы мирамистина с наноалмазами: количество связанного мирамистина непосредственно измерено с помощью жидкостного сцинтилляционного счета после отделения осадка от раствора и промывки.

Адсорбция мирамистина на наноалмазах обоих типов была Ленгмюровского вида. На положительных наноалмазах адсорбция была в 2-3 раза ниже, чем на отрицательных, и приводила к возрастанию электрокинетического потенциала частиц в воде. Необходимо отметить, что метод радиоактивных индикаторов оказался единственным возможным способом определения мирамистина на положительно заряженных наноалмазах, в то время как комплексы с отрицательными наноалмазами дополнительно охарактеризовали с помощью ИК-спектроскопии.

На основании модели адсорбции Дубинина-Радушкевича были рассчитаны энергетические параметры адсорбции мирамистина на отрицательно заряженных наноалмазах и предположено образование химической связи, что подтверждено с помощью ИК-спектроскопии.

Меченный тритием мирамистин был использован для изучения его десорбции с поверхности наноалмазов. Прочность удерживания мирамистина на поверхности наноалмазов определена в средах, моделирующих биологические жидкости. Рассматриваются различные варианты использования адсорбционных комплексов мирамистина с наноалмазами.

Литература

1. Chernysheva M.G., Popov A.G., Tashlitsky V.N., Badun G.A. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **565**, 25.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-23-00019).

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Гербер Е.А., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия,
chem.gerber@gmail.com

Плутоний – элемент, обладающий сложным физико-химическим поведением, существующий в природных условиях в четырех различных степенях окисления и с легкостью претерпевающий окислительно-восстановительные превращения. Важной особенностью плутония является его высокая склонность к образованию суспензий коллоидных частиц в результате протекания реакций гидролиза. Эти коллоидные частицы могут играть большую роль в процессах, связанных с миграцией плутония в окружающей среде. Ранее было показано, что, несмотря на крайне низкую растворимость диоксида плутония в воде, плутоний может мигрировать с неорганическими и органическими коллоидами [1-2], также возможно образование наночастиц диоксида плутония в результате сорбционных процессов. На сегодняшний день остается большое количество вопросов, связанных с поведением коллоидных растворов плутония при низких значениях рН, а также с возможностью образования наночастиц при гидролизе в данных условиях.

В данной работе были исследованы наночастицы диоксида плутония, образующиеся из водных растворов Pu(IV) в диапазоне рН 1-4 методом быстрого химического осаждения. Морфология полученных частиц была исследована при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции. Для того, чтобы определить, в каких степенях окисления присутствует плутоний в наночастицах, был использован метод флуоресцентной спектроскопии рентгеновского поглощения с высокой разрешающей способностью (HERFD-XANES). Этот метод успешно используется для получения информации о локальной структуре и степени окисления актинидов в соединениях. [3-4] Этим же методом, а также при помощи спектрофотометрии в ультрафиолетовом и видимом диапазоне, был исследован коллоидный раствор плутония, который формируется при низких значениях рН.

Было установлено, что при осаждении из водного раствора Pu(IV) в кислой среде образуются кристаллические частицы размером 2-3 нм и структурой PuO₂, в которых отсутствует плутоний в степенях окисления, отличных от Pu(IV). Коллоидный раствор диоксида плутония представляет из себя смесь наночастиц PuO₂ и раствора, который содержит Pu(III), Pu(IV) и Pu(VI), тем не менее, вклад Pu(IV) является преобладающим и составляет порядка 80%. Pu(III) и Pu(VI) образуются в растворе в результате протекания реакции диспропорционирования Pu(IV) [3].

Литература

1. A. P. Novikov, S. N. Kalmykov, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, F. Horreard, A. Merkulov, S. B. Clark, V. V. Tkachev and B. F. Myasoedov. *Science*, 2006, **314**, 638-641.
2. C. Xu, P. H. Santschi, J. Y. Zhong, P. G. Hatcher, A. J. Francis, C. J. Dodge, K. A. Roberts, C. C. Hung and B. D. Honeyman. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 8211 —8217.
3. Gerber E., Romanchuk A.Y., Weiss S., Kuzenkova A., Hunault M.O.J.Y., Bauters S., Egorov A., Butorin S.M., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O. *Environmental Science: Nano*, 2022, **9**, 1509-1518.
4. Gerber E., Romanchuk A.Yu., Pidchenko I., Amidani L., Rossberg A., Hennig C., Vaughan G.B.M., Trigub A., Egorova T., Bauters S., Plakhova T., Hunault M.O.J.Y., Weiss S., Butorin S.M., Scheinost A.C., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O. *Nanoscale*, 2020, **12**, 18039–18048

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДИПИНАТОУРАНИЛАТА ДИЭТИЛАММОНИЯ

Гнедов А.А.^{а*}, Пушкин Д.В.^а, Вологжанина А.В.^б,
Сережкина Л.Б.^а, Сережкин В.Н.^а

^аСамарский национальный исследовательский университет
им. академика С.П. Королева, 443011, Самара, Академика Павлова 1,
gnedov.1996@mail.ru

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, Москва, Вавилова 28

В настоящее время имеются данные о кристаллической структуре значительного количества различных карбоксилатных комплексов уранила, при этом сведения об адипинатоуранилатах практически отсутствуют. Нами был впервые осуществлен синтез и изучено строение адипинатоуранилата диэтиламмония $(C_4H_{12}N)_2[(UO_2)_2(Adip)_3] \cdot H_2O$, где Adip = $C_6H_4O_4^{2-}$.

Структура кристалла установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии пр. гр. $P\bar{1}$ $Z=2$, $a = 8.3638(4)$, $b = 15.2420(8)$, $c = 16.5596(9)$ Å, $\alpha = 111.875(2)^\circ$, $\beta = 104.560(2)^\circ$, $\gamma = 99.556(2)^\circ$, $R = 0.0469$.

В структуре присутствуют два кристаллографических сорта атомов урана. Катионы уранила имеют практически линейное и равноплечное строение, валентные углы $O=U=O$ составляют $178.14(19)$ и $179.0(2)$ град., а межатомные расстояния $d(U=O)$ лежат в диапазоне $1.755(4) - 1.772(4)$ Å. Координационным полиэдром атомов урана является гексагональная бипирамида UO_8 , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода группы UO_2^{2+} . В экваториальной плоскости бипирамиды располагаются шесть атомов кислорода, принадлежащие трем адипинат-анионам, каждая карбоксильная группа адипинат-иона координируется атомами урана бидентатно-циклически, реализуя тип координации Q^{02-4} [1]. Слоистым урансодержащим группировкам в структуре полученного соединения соответствует кристаллохимическая формула $A_2(Q^{02})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $Q^{02} = C_6H_4O_4^{2-}$. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана представляют собой гексагональные призмы с объемом 9.38 и 9.35 Å³, что хорошо согласуется со средним значением $9.2(2)$ Å³, рассчитанным для атомов U(VI) в составе координационных полиэдров UO_n [2].

Проведен анализ межмолекулярных взаимодействий методом молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. Установлено, что в формирование супрамолекулярной структуры $(C_4H_{12}N)_2[(UO_2)_2(Adip)_3] \cdot H_2O$ вносят вклад взаимодействия O/O, H/O, H/C, H/H, причем наибольший частичный вклад имеют контакты H/H (54.6%), H/O (13.1%) и H/C (21.3)%.

Проведено ИК-спектроскопическое исследование полученного соединения. В полученном спектре присутствовали полосы поглощения, отвечающие группам (UO_2^{2+}), (COO^-), (NH_2), (CH_2). Рассчитанные по эмпирическому Бэдджероподобному уравнению на основании значений частот колебаний ν_3 уранильной группировки межатомные расстояния $d(U=O)$ составили 1.755 и 1.764 Å, что хорошо согласуется с данными РСА.

Литература

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. *Acta Crystallogr.*, 2009, **65**, 45.
2. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. *Applied solid state chemistry*, 2018, **2**, 2.

ДИФФУЗИЯ РАДИЯ, СТРОНЦИЯ, АКТИНИЯ И ИТТРИЯ В СЛОЕ ПОРИСТОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Гопин А.В.,^а Северин А.В.,^а Васильев А.Н.^{а,б}

^а МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва,
alexgorin@gmail.com

^б Институт ядерных исследований РАН, г. Троицк

Использование гидроксиапатита (ГАП) в медицинской практике уже давно нашло широкое распространение. В последние десятилетия ГАП начали активно исследовать, как базовый элемент перспективных радиофармпрепаратов, особенно в его нано- и сложнотекстурированной форме. Помимо индивидуальных наночастиц ГАП, которые могут являться носителями множества медицинских радионуклидов (^{177}Lu , $^{69\text{m}}\text{Zn}$, $^{64,67}\text{Cu}$, ^{213}Bi , ^{89}Zr , ^{211}Pb и т.д.), создаются текстурированные формы ГАП («холодная керамика», ферментативный ГАП). Такие морфологические формы, возможно, найдут свое применение в таких областях ядерной медицины, как брахитерапия или радиоэмболизация. На начальном этапе разработки подобных материалов необходимо выявить не только особенности сорбции и десорбции целевых радионуклидов, но и параметры их диффузионного транспорта внутри текстуры ГАП. Одним из методов, позволяющим решать данные задачи, является использование специальных диффузионных ячеек, применяемых для исследования диффузии ^{226}Ra в слое бентонитовых глин с различным содержанием воды [1, 2].

Для исследования диффузии таких важных радионуклидов, как ^{223}Ra (и его аналог ^{85}Sr), ^{228}Ac (как аналог ^{225}Ac) и ^{90}Y (также аналог актиния), была разработана и изготовлена путем 3D-печати на специальном принтере (3D-принтер Flashforge Dreamer) из термостойкого и кислотостойкого пластика марки SBS (FDPlast, Россия) диффузионная ячейка. В качестве сорбента в экспериментах использовали водную пасту ГАП с содержанием твердой фазы $45\pm 3\%$ по массе. Методика диффузионного эксперимента во многом повторяла описанную в работах [1, 2]. В зависимости от типа используемого радионуклида, его активность регистрировали методом гамма-спектрометрии (^{223}Ra , ^{85}Sr , ^{228}Ac) или ЖСС (^{90}Y). После диффузионного перераспределения радионуклида в слое сорбента были получены профили активности и рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии ионов радия, стронция, актиния и иттрия. Для ^{223}Ra он составил $(1.0\pm 0.4)\cdot 10^{-8}$ см²/с, а для ^{85}Sr – $(3.0\pm 0.3)\cdot 10^{-8}$ см²/с. Эти значения близки, что неудивительно, поскольку и стронций, и радий расположены в одной группе периодической таблицы и оба элемента обладают кальций-миметическими свойствами. Вычисленный эффективный коэффициент диффузии ионов актиния в слое обводненного ГАП составил $(1.0\pm 0.2)\cdot 10^{-7}$ см²/с, а для ^{90}Y – $(4.0\pm 0.6)\cdot 10^{-7}$ см²/с. Эти значения существенно выше полученных ранее для ионов радия и стронция. Такое различие может быть связано с влиянием процессов сорбции-десорбции на кинетику перераспределения ионов в слое сорбента. Различия в диффузионных параметрах пар аналогов радий-стронций и актиний-иттрий находятся в достаточно понятном соответствии с размерами их ионов.

Литература

1. Sato H., Ashida T., et al. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1992, **29**, 873.
2. Tachi Y., Shibutani T., Sato H., Yui M. *J. Contam. Hydrol.*, 2001, **47**, 171.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00432.

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Tc(VII) С ДИФОРМИЛГИДРАЗИНОМ В ПРИСУТСТВИИ U(VI)

Двоеглазов К.Н.^{1,2}, Филимонова Е.Д.²

¹АО «Прорыв», Москва, Малая Красносельская д.2/8, 107140, Российская Федерация,
dkn@proryv2020.ru

²АО «ВНИИНМ», Москва, ул. Рогова, д.5а, 123060

Для очистки экстракта урана от следов плутония и технеция в гидрометаллургической технологии переработки смешанного уран-плутониевого нитридного отработавшего ядерного топлива предложено использовать процесс жидкостной хроматографии. В состав восстановительного очистного раствора входит смесь карбогидразида и диформилгидразина (ДФГ) в азотной кислоте. Для корректного описания математической модели процесса очистки экстракта урана от технеция раствором необходимо получить кинетические уравнения взаимодействия ионов Tc(VII) с ДФГ.

Исследования скорости взаимодействия TcO_4^- с ДФГ проводили на спектрофотометре Varian Cary 5000, Agilent Technologies, в диапазоне изменения концентраций $[HNO_3] = 0,5-3,2$ моль/л, $[ДФГ] = 0,1-0,9$ моль/л, $[Tc] = 0,30-1,0$ ммоль/л, $[U(VI)] = 0-0,252$ моль/л, при температуре от 27 до 40 °С и диапазоне длин волн от 340 до 800 нм.

Найдено, что в исследованных условиях ДФГ восстанавливает Tc(VII) до Tc(IV). Предположено, что восстановление протекает ступенчато через образование промежуточных форм Tc(VI) и Tc(V).

Кинетические кривые имеют S-образный вид. Предположено, что индукционный период связан с образованием Tc(V), длительность которого уменьшается с увеличением концентрации U(VI), ДФГ, начальной концентрации Tc(VII) и температуры. Определено, что растворимость комплексов восстановленных форм технеция с ДФГ понижается с увеличением концентрации U(VI).

По полученным кинетическим данным рассчитаны константы реакции и найдены частные порядки по компонентам. Получено кинетическое уравнение образования Tc(IV). Определено, что скорость данной реакции увеличивается с ростом концентрации ДФГ, U(VI), начальной концентрации Tc(VII), температуры, но замедляется с ростом концентрации азотной кислоты. Наибольшее влияние на восстановление оказывает концентрация азотной кислоты, частный порядок по этому компоненту равен минус 3,8. Рассчитана энергия активации, которая составила (72 ± 34) кДж/моль.

СОПОСТАВЛЕНИЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ КОНФОРМАЦИИ ДАЛАРГИНА НА ГРАФЕНЕ С РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ТРИТИЯ ПО АМИНОКИСЛОТНЫМ ОСТАТКАМ ПЕПТИДА

Денисик М.Г., Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Митрофанов А.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия
m.g.dzianisik@gmail.com*

Замещение водорода на тритий в органических молекулах при обработке атомами трития твердых мишеней (метод термической активации) происходит в тонком поверхностном слое, что можно использовать для определения состава поверхности. Анализ распределения трития по индивидуальным аминокислотным позволяет провести моделирование структуры белков и надмолекулярных образований [1]. Для ряда глобулярных белков полученные результаты согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Такое моделирование возможно только при сохранении третичной и четвертичной структур белка в рассматриваемых экспериментальных условиях. При исследовании пептидов в силу высокой подвижности их составных частей и возможности возникновения большого количества новых взаимодействий с окружающими молекулами нельзя достоверно утверждать, что их структура остается неизменной, особенно в случае образования межмолекулярных комплексов или при адсорбции на твердой подложке. Например, результат взаимодействия атомов трития с пептидом даларгином зависит от того, на каком углеродном наноматериале сорбируется пептид [2]. Таким образом, для правильной интерпретации результатов таких экспериментов необходимо применить методы моделирования с использованием полуэмпирической оптимизации геометрии молекул.

В данной работе моделировали расположение даларгина на листе графена. Даларгин – удобный объект для исследования, так как содержит в своем составе 6 различных по природе аминокислотных остатков, однако может иметь большое число конформаций. Генерация конформаций была выполнена с помощью RDKit, представляющего собой набор программ для хеминформатики и машинного обучения [3]. Полученные таким образом конформации были оптимизированы с помощью полуэмпирического метода PM7 в пакете MOPAC2016 [4]. Наиболее выгодные структуры были размещены возле листа графена и оптимизированы с учетом новых взаимодействий с помощью метода GFN2-xTB [5]. В докладе проведено сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными включения трития в даларгин.

Литература

1. Баратова, Л. А. и др. Тритиевая планиграфия биологических макромолекул. – М.: Наука. – 1999. – 175с.
2. Chernysheva M. G., Bunyaev V. A., Badun G. A. *Radiochemistry*. 2020, **62**, 2.
3. <http://www.rdkit.org> (RDKit: Open-Source Cheminformatics Software)
4. <http://openmopac.net> (MOPAC)
5. Bannwarth C., Ehlert S., Grimme S. GFN2-xTB. *J. Chem. Theory Comput.* 2019, **15**, 3.

СОСТОЯНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ^{85}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ БАСЕЙНА ВЫДЕРЖКИ

Зарубо А.М., Радкевич А.В., Вороник Н.И.

*Научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»
Национальной Академии Наук Беларуси
220109 Беларусь, Минск, п/я 119
zarubaalex@gmail.com*

Бассейн выдержки отработавшего ядерного топлива является частью ядерно энергетической установки и является радиационно опасным объектом. Источником поступления радионуклидов в среду бассейна выдержки являются негерметичные тепловыделяющие сборки и среда первого контура, которая попадает в бассейн выдержки во время замены топлива. Во время эксплуатации бассейна выдержки накапливаются продукты коррозии, которые сорбируют часть радионуклидов, осаждаются в труднодоступные места, формируя радиоактивный ил. Данные загрязнения затрудняют эксплуатацию бассейна выдержки и заметно усложняют вывод из эксплуатации.

Существующие установки бассейна выдержки справляются с очисткой технологической среды частично. Требуется более эффективные методы и технологии по очистки данных растворов. Для решения данной проблемы необходимо знать состояние радионуклидов в растворе бассейна выдержки.

В экспериментальной работе использовались методы ультрафильтрации, осаждения при центрифугировании и ионного обмена. Исследование проводилось в растворах борной кислоты концентрации 20 г/л при различных значениях pH в присутствии макроколичеств железа в качестве прекурсора продуктов коррозии. Время выдерживания растворов составляло от 1 до 101 суток.

В растворе борной кислоты в области pH 4 – 6 задержание радионуклидов при ультрафильтрации составляет 25 – 35%. В области pH 6 – 9 наблюдается снижение задержания радионуклидов, а в высокой области pH > 9 радионуклид ^{60}Co задерживается полностью, в то время как задержание радионуклидов ^{85}Sr , ^{137}Cs уменьшается до 5%. При центрифугировании осаждается только радионуклид ^{60}Co при pH > 10. Значение коэффициента распределения для всех радионуклидов на катионите уменьшается при увеличении pH с 10^4 до 10^3 . В области pH 8,5 – 9,5 наблюдается отсутствие сорбции на катионите радионуклида ^{60}Co , данный эффект, скорее всего, связан с образованием комплексных соединений полиборатов с радионуклидом ^{60}Co . Значение коэффициента распределения радионуклида ^{60}Co одинаковое для катионита и анионита в области pH > 9,5.

Наличие железа в растворах борной кислоты изменяет состояние изучаемых радионуклидов, задержание на мембране начинается с более низкого значения pH, уменьшается сорбция на ионообменной смоле. Время выдерживания растворов борной кислоты с железом слабо влияет на поведение радионуклидов. Заметное изменение наблюдалось только для радионуклида ^{60}Co во время осаждения при центрифугировании в области pH > 9, взаимодействие радионуклидов с железом происходит в короткий промежуток времени.

Вероятно, в растворе борной кислоты при низких значениях pH, наблюдается образование псевдоколлоидных частиц данных радионуклидов. Задержание радионуклида кобальта на мембране и осаждение при центрифугировании, а также сорбция на ионообменной смоле в области pH > 9 обуславливается образованием гидролизных частиц кобальта.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТЕКЛОКЕРАМИКИ $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{YAG}$

Комшина М.Е., Ростокина Е.Е., Балужева К.В., Игнатова К.Ф.,
Плехович А.Д., Кутьин А.М.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской Академии Наук, 603951,
Нижний Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина, 49
m.komshina@yandex.ru*

Одними из ключевых современных оптических материалов являются керамики на основе алюмоиттриевого граната, легированного ионами редкоземельных элементов (RE:YAG). Основопологающей проблемой в этом направлении является получение материалов с нулевой пористостью, высокой фазовой и химической чистотой. Альтернативным подходом является разработка стеклокерамических материалов на основе Er:YAG. Наиболее подходящими для этой цели являются стекла системы $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$, близкие к YAG по значениям плотности и показателя преломления, высокой радиационной устойчивости. Благодаря вышеперечисленным свойствам и широкому окну прозрачности в видимом и ИК диапазонах, они нашли применение в виде стеклокерамики, пленок для оптических и электронных приборов, в качестве температурных и механических сенсоров, а также отражающих окон.

Данная работа посвящена исследованию химических и фазовых превращений, а также поиску оптимальных режимов термообработки при получении новых стеклокерамик на основе Er:YAG и стекла системы $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$, выбранного с использованием БД SciGlass, исходя из ряда физико-химических характеристик.

Проведено исследование кристаллизационного поведения массивных образцов стекла и образцов с дополнительными центрами зародышеобразования. Методом ДСК и РФА исследована кинетика кристаллизации, совмещенная с последующим плавлением образовавшихся фаз при изменении состава стеклообразующей системы $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{V}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$ ($x = 5, 10, 15, 20$ мол. %), в результате чего установлены зависимости параметров кристаллизации стекол от содержания BaO, а также найдены наиболее устойчивые к кристаллизации составы. На кварцевом горизонтальном dilatометре с точностью $\pm 0.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ измерен температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Плотность определена методом гидростатического взвешивания.

Методом горячей пропитки в разных температурных режимах от 700 до 1300 °C получена серия образцов стеклокерамики $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Er:YAG}$. Методом ДСК и РФА обнаружены и исследованы процессы, сопровождающие формирование стеклокерамического материала при термической обработке. На термограмме смеси стекла и граната Er:YAG при температурах от 650 °C до 1020 °C наблюдается образование $(\text{Y,Er})\text{VO}_3$, а при $T = 1050 \text{ °C}$ – характерный пик формирования фазы Er:YAG, обусловленный ресинтезом из $(\text{Y,Er})\text{VO}_3$. Нагрев свыше 1300 °C приводит к убыли массы за счет испарения компонентов стекла. Предположительно происходит распад $(\text{Y,Er})\text{VO}_3$, а образующийся V_2O_3 улетучивается вследствие его низкой устойчивости в данных условиях. Проведено исследование поверхности полученных образцов методом СЭМ. На микрофотографиях наблюдается значительное увеличение размера и количества пор с ростом температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №20-73-10110).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОКСОФОРМ ЖЕЛЕЗА(III) НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ РУТЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Коренькова О.Б., Радкевич А.В., Вороник Н.И.

*Государственное научное учреждение «Объединённый институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси
220109, г. Минск, а/я 119, korenkova_olya@mail.ru*

При эксплуатации атомной электростанции (АЭС) образуется значительное количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО), требующих разработки специальных и сложных технологических приемов для их переработки. Выбор метода переработки ЖРО основывается на знании физико-химического состояния присутствующих в ЖРО радионуклидов, которое, в свою очередь, зависит от ряда факторов (значение pH, присутствие окислителей и восстановителей, комплексообразующих добавок, а также их концентраций) [1]. В качестве продуктов деления в атомном реакторе образуется большое число изотопов, в том числе и изотопы рутения, β -активность которого составляет 60% от активности всех продуктов деления в отработавшем ядерном топливе. В теплоносителе первого контура рутений способен попадать через дефекты в оболочках ТВЭЛов [2, 3].

В рамках данной работы изучалось влияние гидроксоформ железа (III) на формы нахождения рутения в водных растворах, поскольку железо является основным продуктом коррозии оборудования и трубопроводов АЭС. В ходе исследования были определены области существования ионных и неионных форм ^{106}Ru в водных растворах в присутствии нитрата железа (III) в концентрации 1 мг/дм³ в широком интервале pH при помощи методов ионного обмена, ультрафильтрации и центрифугирования.

Эксперимент по ионному обмену показал, что в присутствии железа pH псевдоколлоидообразования рутения смещается с 4,40 до 3,20, а также происходит уменьшение поглощения рутения ионообменными смолами по сравнению с растворами без железа. Результаты эксперимента по центрифугированию показали, что при pH 3,00 начинается образование крупных частиц, которые оседают под действием центробежной силы, рост происходит до pH 4,30, после чего кривая выходит на плато и количество частиц, содержащих ^{106}Ru и имеющих размер более 50 нм, составляет 43 %. Следует отметить, что в отсутствие железа кривая выходила на плато при pH 5,50 и количество осаждаемых частиц составляет 75 %. Эксперимент по ультрафильтрации проводился с использованием мембран с пределом отсечения 1 и 10 кДа, что примерно соответствует мембранам с размером пор 1 и 3 нм [4]. Ультрафильтрация помогла установить распределение частиц по размерам.

Полученные результаты представляются важными для понимания поведения радионуклидов рутения в технологических средах и жидких радиоактивных отходах АЭС с реакторами с водой под давлением.

Литература

1. Давыдов Ю.П. Основы радиохимии. – Минск.: Высшая школа, 2014. – 317 с.
2. Устинов О.А., Якунин С.А., Воскресенская Ю.А. *Радиохимия*, 2021, **63**, 213–219.
3. Коренькова О.Б., Радкевич А.В., Вороник Н.И. *Известия национальной академии наук Беларуси. Серия хим. наук*, 2021, **57**, 331–340.
4. 3. Schafer Andrea I. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **36**, 2572–2580.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ U(VI)- ГИДРАЗИН

Крот А.Д.,^а Гербер Е.А.,^а А.А. Аверин,^б А.Л. Тригуб,^в Неволин Ю.М.^{а,б}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119899, Москва, Ленинские горы 1-3,
anna.d.krot@gmail.com

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

^вНациональный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Москва, пл. Академика Курчатова 1

Гидразин и его производные ввиду высокого восстановительного потенциала могут выступать перспективными реагентами в низкотемпературных способах синтеза диоксидов актинидов и в процессах денитрации (удаления нитрат-ионов) при переработке радиоактивных отходов [1].

В ходе работы наноразмерные (10-90 нм) продукты осаждения уранилнитрата с гидразином общей формулой $x\text{UO}_3 \cdot y\text{N}_2\text{H}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ были синтезированы и изучены с помощью различных лабораторных и синхротронных методов, предоставляющих возможность комплексного и последовательного исследования структуры продуктов осаждения и окислительно-восстановительных процессов, происходящих с ними при нагревании. Мотив структуры $x\text{UO}_3 \cdot y\text{N}_2\text{H}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ – уранильные слои с молекулами воды и гидразина в межслоевом пространстве – был определен по данным порошковой рентгеновской дифракции, фотолюминесценции и спектроскопии КР. Согласно этим данным, продукт осаждения содержит кристаллические фазы со структурой, аналогичной полиуранатам аммония [2, 3], с несколько более короткой длиной связи U=O в катионе уранила, ~ 1.78 Å. Анализ области протяженной тонкой структуры спектра рентгеновского поглощения (EXAFS, extended x-ray absorption fine structure) подтвердил схожесть структуры со слоистой структурой минерала скупита. По данным ИК-спектроскопии была определено, что преобладающей формой гидразина в $x\text{UO}_3 \cdot y\text{N}_2\text{H}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ является форма нейтральной молекулы N_2H_4 .

Для исследования окислительно-восстановительных процессов и структурных изменений во время термических превращений $x\text{UO}_3 \cdot y\text{N}_2\text{H}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, был задействован термический анализ и методы с *in situ* нагревом: порошковая рентгеновская дифракция и спектроскопия рентгеновского поглощения на L_3 крае урана. *In situ* измерения порошковой рентгеновской дифракции показали значительную аморфизацию $x\text{UO}_3 \cdot y\text{N}_2\text{H}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ уже при нагреве до 90°C. Дальнейшее повышение температуры усиливает этот эффект, уменьшается межслоевое расстояние. При 250°C слоистая структура окончательно разрушается и образуется рентгеноаморфная фаза. Дальнейший нагрев приводит только к кристаллизации восстановленной фазы U_3O_8 . Данные рентгеновской дифракции по восстановлению урана подтверждаются спектроскопией рентгеновского поглощения. Совокупность данных позволяет предположить, что в качестве восстановителя при термолизе выступает не гидразин, а водород, выделяющийся в ходе разложения гидразина.

Литература

1. Y.M. Kulyako et al. *Radiochemistry*, 2010, **55**, 567-573.
2. P.C. Debets, B.O. Loopstra. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1963, **25**, 945-953.
3. E.H.P. Cordfunke. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 3129-3131.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00138, <https://rscf.ru/project/21-73-00138/>

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ Pu(VI) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кузенкова А.С.,^а Романчук А.Ю.,^а Светогоров Р.Д.,^б
Тригуб А.Л.,^б Калмыков С.Н.^а

^аМГУ имени М.В.Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы 1с10,
kuznastyia@mail.ru

^бНИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова 1

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 соавторами¹ 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 соавторами² 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 рН от 2 до 12. Было приготовлено несколько растворов с начальной концентрацией $\text{Pu(VI)} = 10^{-4}\text{M}$ с использованием NaOH для корректировки рН. В течение эксперимента контролировалась степень осаждения плутоний-содержащих фаз и изменение рН. Также проводился контроль окислительно-восстановительных реакций посредством измерения E_h , 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 рН > 6 наблюдалось образование твёрдой фазы предположительного состава $\text{NaPuO}_2\text{CO}_3$, что было определено при помощи рентгенофазового анализа, спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS), просвечивающей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа.

Для определения влияния катиона на стабильность и структуру получаемых карбонатов Pu(V) были проведены синтезы при рН = 8 с использованием NaOH , KOH или NH_4OH в качестве осадителя. Было подробно описано поведение Pu(VI) в данных растворах, а получившиеся твёрдые фазы были также охарактеризованы.

По истечении более продолжительного времени с начала эксперимента в зависимости от значения рН наблюдалось растворение $\text{NaPuO}_2\text{CO}_3$ и образование наночастиц PuO_2 , при этом размер частиц увеличивался с уменьшением рН начального раствора.

Литература

1. Kvashnina K.O. et al. *Angewandte Chemie*, 2019, **58**(49), 17558 - 17562
2. Nitsche H. et al. *Radiochimica Acta*, 1994, **66/67**, 3 – 8

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-73-10056.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАНТАНОИДОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Кузнецов С.А., Стулов Ю.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ
КНЦ РАН, 184209, Ананьинское, Академгородок 26 а
s.kuznetsov@ksc.ru*

По разрабатываемой пирометаллургической технологии переработки ядерных отходов отработавшее топливо конвертируется в расплавленные соли (хлориды или фториды щелочных металлов) анодным растворением с последующей электрохимической экстракцией актиноидов от лантаноидов. Использование солевых расплавов обусловлено их большей устойчивостью к ионизирующим излучениям по сравнению с водными растворами, а процесс разделения актиноидов от лантаноидов является ключевым в пирометаллургической технологии.

Приведены многочисленные данные по коэффициентам диффузии комплексов неодима, самария, европия и иттербия с различной степенью окисления в расплавах галогенидов щелочных металлов. Определены стандартные константы скорости переноса заряда для редокс пар Nd(III)/Nd(II), Sm(III)/Sm(II), Eu(III)/Eu(II) и Yb(III)/Yb(II). Обсуждено влияние состава первой и второй координационной сферы комплексов и ионного потенциала комплексообразователя на значения коэффициентов диффузии и стандартных констант скорости переноса заряда [1,2]. Установлено, что коэффициенты диффузии монотонно уменьшаются, а энергия активации диффузии возрастает с увеличением ионного потенциала катиона лантаноида (Ln), что связано с увеличением прочности комплексов вследствие уменьшения радиуса катиона в рассматриваемом ряду. Получены линейные зависимости с высоким коэффициентом достоверности аппроксимации. Установлен следующий ряд изменения стандартных констант скорости переноса заряда для редокс пар Ln(III)/Ln(II): k_s (Nd) > k_s (Sm) > k_s (Eu) > k_s (Yb).

С использованием нестационарных электрохимических методов [3,4] были определены формальные стандартные редокс потенциалы $E_{Ln(III)/Ln(II)}^*$ в расплавах NaCl-KCl, KCl и CsCl. На основании значений формальных стандартных редокс потенциалов были рассчитаны изменения энергии Гиббса реакции образования трихлорида LnCl₃ для всех исследованных лантаноидов. Установлены температурные зависимости энергии Гиббса и определены энтальпии и энтропии реакций образования LnCl₃.

В данной работе показано, что использование нестационарных электрохимических методов позволяет получать надежные данные для определения коэффициентов разделения актиноидов от лантаноидов [5].

Литература

1. Kuznetsov S.A., Stulov Yu.V., Gaune-Escard M. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, **168**, 036512.
2. Stulov Yu.V., Kuznetsov S.A. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, **168**, 046518.
3. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 1101.
4. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. *J. Nucl. Mat.*, 2009, **389**, 108
5. Kuznetsov S.A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 2463.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ПЛУТОНИЯ НА ТОНКОСЛОЙНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

Куляшова Е.Н., Семенищев В.С.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Мира 21
elenakulyashova99@mail.ru*

На кафедре радиохимии и прикладной экологии Уральского федерального университета был создан сорбент марки MnO_2 -ТАЦ. Он представляет собой диск тонкослойного диоксида марганца на пленке триацетатцеллюлозы. Одна из основных областей применения плоских тонкослойных сорбентов – объединение в одну операцию сорбционное извлечение радионуклидов и приготовление источника с хорошим разрешением для альфа-спектрометрических измерений. Наиболее важным показателем качества альфа-спектрометрического источника является энергетическое разрешение, которое измеряется через ширину пика на полувысоте (ШППВ).

В работе была изучена сорбция Pu-239 на сорбенте MnO_2 -ТАЦ. В дистиллированную воду добавляли метку Pu-239, доводили pH раствора до нужных значений, после чего раствор приводили в контакт с сорбентом площадью 4 см². Через определенное время сорбент вынимали, сушили и измеряли на альфа-спектрометре, фиксируя скорость счета. Плутоний стабилизировали в степени окисления Pu³⁺ добавлением соли Мора и сульфаминовой кислоты, а в степени окисления Pu⁴⁺ – введением нитрита натрия. Результаты приведены на рис. 1.

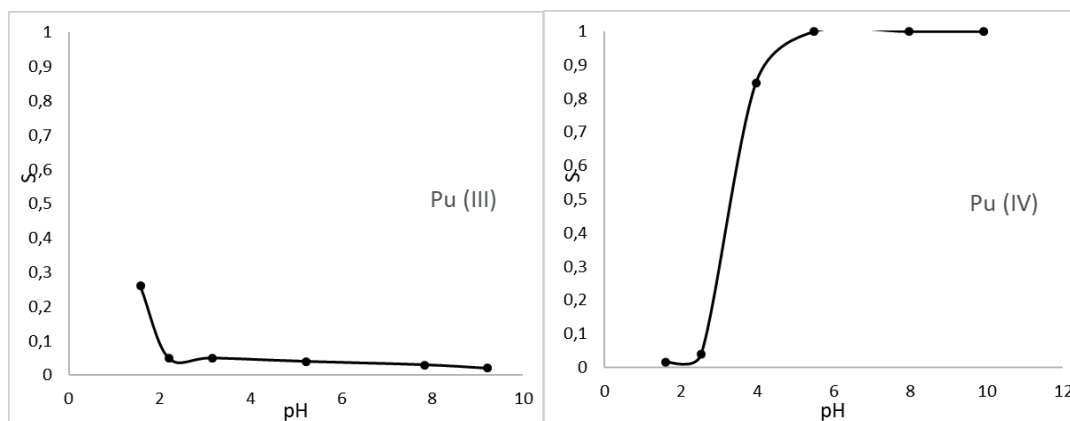


Рисунок 1. Зависимости степени сорбции Pu³⁺ и Pu⁴⁺ сорбентом MnO_2 -ТАЦ от pH

Результаты показали, что Pu⁴⁺ сорбируется сорбентом MnO_2 -ТАЦ значительно лучше, чем Pu³⁺: за 7 суток достигается практически 100% извлечение при pH > 4. Разный характер зависимостей сорбции Pu³⁺ и Pu⁴⁺ от pH можно объяснить различными механизмами сорбции.

По результатам обработки полученных альфа-спектров были рассчитаны коэффициенты диффузии Pu³⁺ и Pu⁴⁺ в сорбенте MnO_2 -ТАЦ, составившие соответственно $(6,6 \pm 2,3) \cdot 10^{-18}$ м²/с и $(1,20 \pm 0,04) \cdot 10^{-18}$ м²/с. Статистически достоверные отличия коэффициентов диффузии разных форм плутония согласуются с предположением о различных механизмах сорбции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00931.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ ХИМИИ

Мадумаров А.Ш., Аксенов Н.В., Бодров А.Ю., Божиков Г.А., Чупраков И., Поробанюк Л.С., Абдусамадзода Д., Астахов А.А., Попов Ю.А., Чепигин В.И., Малышев О.Н., Свирихин А.И., Еремин А.В., Дмитриев С.Н.

Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Московская обл., г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, al.madumarov@jinr.ru

Изучение химических свойств сверхтяжелых элементов (СТЭ) Периодической таблицы Д.И. Менделеева, представляя собой фундаментальную проблему современной радиохимии, требует развития уникальных установок и экспериментальных методик выделения короткоживущих ядер отдачи сразу после их получения при облучении радиоактивных мишеней пучками ускоренных тяжелых ионов, включая системы быстрого транспорта, химического выделения и регистрации радиоактивного распада [1]. С этой целью, для изучения химических свойств единичных атомов СТЭ с периодами полураспада вплоть до долей секунды в режиме реального времени их синтеза в ядерных реакциях, в ЛЯР создана установка Криодетектор. На установке методом газовой адсорбционной хроматографии в нашей лаборатории впервые получены данные по химической идентификации и свойствам нихония (Nh, $Z = 113$) [2,3]. Для проведения химических экспериментов на первой в мире Фабрике СТЭ, ЛЯР [4] установка Криодетектор существенно модернизирована. Криодетектор установлен после on-line сепаратора ядер отдачи GRAND, введенного в эксплуатацию в 2021 году. Разработаны камера сбора отсепарированных ядер отдачи, замкнутая система быстрого газового транспорта летучих элементов и система очистки транспортного газа. Разработки были проверены в условиях проведения on-line экспериментов со СТЭ. Для этого на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-280 мишени ^{174}Yb , ^{170}Er и ^{144}Sm облучали ускоренными ионами ^{40}Ar и ^{48}Ca с энергией 190 МэВ. Продукты реакций слияния – радиоизотопы Hg и Rn – в виде ядер отдачи отделялись от пучка и других продуктов ядерных реакций на сепараторе, останавливались в среде инертных газов He или Ar в камере, отделенной от объема сепаратора тонкой майларовой фольгой, и по капилляру газовой струей переносились в детектирующую систему установки, одновременно являющейся хроматографической колонкой для изучения адсорбции летучих металлов на металлических поверхностях [5]. В настоящее время ведется подготовка установки к исследованиям с элементами Cn ($Z=112$) и Fl ($Z=114$), в докладе представлены результаты измерений торможения ядер отдачи, время и эффективность транспортировки газа из объема камеры сбора ядер отдачи к детектору.

Литература

1. Türler A., Gregorich K.E. “Experimental Techniques” in The Chemistry of Superheavy Elements, Eds. Schädel M., Shaughnessy D., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
2. Dmitriev S.N. et al. *Mendeleev Commun.*, 2014, **24**, 253.
3. Aksenov N.V. et al. *Eur. Phys. J. A*, 2017, **53**, 158.
4. Оганесян Ю.Ц., Дмитриев С.Н. *Успехи химии*, 2016, **85** (9), 901.
5. Исаев А.В. и др. *Приборы и техника эксперимента*, 2010, **6**, 16.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант №2020-1902-01-18.

ПЕРВЫЕ МОНОИОДАЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ УРАНИЛА

Митина Д.С.^{а,*}, Сerezжкина Л.Б.^а, Вологжанина А.В.^б, Григорьев М.С.^в,
Пушкин Д.В.^а, Сerezжкин В.Н.^а

^аСамарский университет, Самара

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

^вИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

* mds-98@yandex.ru

К настоящему времени достаточно полно изучены ацетатуранилаты в связи с их использованием в различных областях, в том числе при переработке урансодержащих руд и материалов. Сведения о галогензамещенных ацетатных комплексах уранила ограничены, а о иодацетатных вовсе отсутствуют. Нами осуществлен синтез и изучено строение первых моноиодацетатных комплексов уранила $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2\text{NO}_3$ (**I**), $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2\text{OH}$ (**II**) и $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{UO}_2(\text{mia})_3]_2(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)$ (**III**), где $\text{mia} = \text{CH}_2\text{ICOO}^-$.

Соединения **I**–**III** получали взаимодействием оксида урана(VI) с моноиодуксусной кислотой и нитратом гуанидиния (**I**), сульфатом гуанидиния (**II**) или циангуанидином (**III**) в водных или водно-спиртовых растворах.

Структура кристаллов установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Если не учитывать природу внешнесферных лигандов, то комплексы **I** – **III** можно считать изоструктурными. Координационным полиэдром атомов урана является гексагональная бипирамида UO_8 , в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода группы UO_2^{2+} . В экваториальной плоскости бипирамиды располагаются шесть атомов кислорода, принадлежащие трем моноиодацетат-анионам CH_2ICOO^- , которые координируются атомами урана бидентантно-циклически (тип координации V^{01} –4 согласно номенклатуре [1]). В итоге в структурах **I**–**III** возникают урансодержащие комплексы $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]^-$, которым соответствует кристаллохимическая формула $\text{A}(\text{B}^{01})_3$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{B}^{01} = \text{CH}_2\text{ICOO}^-$.

В структурах **I**–**III** существенную роль во взаимном связывании комплексов $[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]^-$ играют галогенные связи $\text{U}=\text{O}\cdots\text{I}-\text{C}$, в которых в роли акцептора галогенной связи выступает один из атомов кислорода иона уранила.

По данным дифференциального термического и термогравиметрического анализа разложение **I** протекает с эндоэффектом, переходящим в экзотермический ($175 - 320^\circ\text{C}$) и сопровождающимся убылью массы, отвечающей образованию смеси $\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_2$ и UO_3 . Дальнейшее разложение происходит в интервале $440 - 550^\circ\text{C}$ с присутствием экзотермического пика и образованием конечного продукта U_3O_8 . Разложение **II** протекает в три стадии, первую из которых можно отнести к удалению гидроксида гуанидиния. Дальнейшее нагревание в интервале $185 - 320^\circ\text{C}$ приводит к получению тех же веществ, которые образуются на первой стадии разложения **I**. Сопровождается эта стадия двумя эндоэффектами и экзоэффектом, переходящими друг в друга. Третья стадия, как и следовало ожидать, аналогична второй стадии разложения комплекса **I** и заканчивается образованием U_3O_8 . Разложение **III** протекает более сложно. Удастся зафиксировать эффект образования на первой стадии при $170-220^\circ\text{C}$ моноиодацетата уранила. Однако дальнейшее разложение идет с непрерывной потерей массы вплоть до образования конечного продукта U_3O_8 .

Проведено ИК-спектроскопическое исследование синтезированных соединений. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РСА.

Литература

Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. V. B65. Part 1. P. 45.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ МНОГОМАСШТАБНОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И ИММОБИЛИЗАЦИИ f-ЭЛЕМЕНТОВ

Митрофанов А.А., Андреади Н.Г., Карпов К.В., Смирнова А.А., Марченко Е.И.,
Матвеев П.И., Петров В.Г., Калмыков С.Н.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия
mitroffr@gmail.com*

Компьютерный дизайн новых химических соединений – способ значительно сократить затраты времени и ресурсов на их разработку. Его использование становится еще более актуальным в случае работы с радиоактивностью и, естественно, необходимостью минимизации дозовой нагрузки. Однако большинство существующих методов вычислительной химии при применении их к соединениям актиноидов сталкиваются со значительными вычислительными затратами, высокими погрешностями или нехваткой данных для введения эмпирических поправок. В данной работе на примере задач компьютерного моделирования различных процессов, происходящих в ходе переработки отработавшего ядерного топлива, рассмотрена разработка новых подходов к многомасштабному компьютерному моделированию в вычислительной химии f-элементов.

На уровне моделирования электронной структуры соединений показаны ограничения существующих методов теории функционала плотности и предложен новый функционал, оптимизированный для работы с соединениями актиноидов [1]. Показано, что погрешность, привносимая данным функционалом, значительно ниже существующих и сопоставима с экспериментальной. Также предложены подходы к оценке селективности комплексообразования, конформационной подвижности лигандов и моделированию процессов радиолиза органических соединений в жидкой фазе [2].

На уровне атомистического моделирования предложены новые межатомные потенциалы для ряда f-элементов. Показана возможность их использования для оценки возможности включения элементов в кристаллические матрицы, учета супрамолекулярных эффектов при образовании металл-органических каркасов, а также моделирования радиационной деградации кристаллических и стеклообразных матриц под действием ядер отдачи [3].

На уровне использования отдельных молекулярных фрагментов, с использованием методов машинного обучения, предложены модели типа «структура-свойство», позволяющие рассчитывать константы устойчивости комплексов f-элементов [4].

Литература

1. A. Mitrofanov, N. Andreadi, V. Korolev and S. Kalmykov, *J. Chem. Phys.*, 2021, 155, 161103.
2. A. Smirnova, A. Mitrofanov, P. Matveev, T. Baygildiev and V. Petrov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 14992.
3. N. N. Eremin, E. I. Marchenko, V. G. Petrov, A. A. Mitrofanov and A. S. Ulanova, *Comput. Mater. Sci.*, 2019, 157, 43.
4. A. A. Mitrofanov, P. I. Matveev, K. V. Yakubova, A. Korotcov, B. Sattarov, V. Tkachenko and S. N. Kalmykov, *Molecules*, 2021, 26, 3237.

Работа была выполнена при поддержке РФФ (грант 19-73-20115)

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ U(VI) И КАРБОГИДРАЗИДА

Бессонов А.А., [Неволин Ю.М.](#), Григорьев М.С., Федосеев А.М.

*Институт физической химии и электрохимии РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект 31,
somonka1@gmail.com*

В настоящее время для нужд радиохимической промышленности идет активный поиск реагентов, предназначенных для восстановления и стабилизации актинидов в низших степенях окисления в гидрометаллургической технологии. Одним из таких реагентов, позволяющих проводить эффективное восстановление Np и Pu без генерации соледержащих РАО, является карбогидразид, $\text{CHZ} = (\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$. В то же время известны потенциально взрывоопасные комплексы карбогидразида и переходных металлов, нагревание которых приводит к высвобождению большого количества энергии. В связи с этим целью данной работы стал синтез и исследование термической устойчивости серии соединений, содержащих уранильный фрагмент, карбогидразид и неорганические анионы с разной окислительно-восстановительной способностью.

Соединения синтезированы из $\sim(0.01-0.1)$ моль/л водных растворов соответствующей соли уранила, содержащих CHZ с мольным отношением $\text{UO}_2^{2+} : \text{CHZ} = 1:(1-4)$ при температуре 4-25 °С.

В ходе рентгеноструктурного исследования монокристаллов продуктов синтеза были установлены следующие состав и строение соединений:

1. $[\text{UO}_2\text{CHZ}_3](\text{ClO}_4)_2$ (**I**): $a = 12.8651(8)$, $c = 20.505(3)$ Å, $V = 2939.1(5)$ Å³, пр. гр. P6122, $Z = 6$, $R1 = 0.0540$,
2. $[\text{UO}_2\text{CHZ}_3](\text{NO}_3)_2$ (**II**): $a = 7.0385(5)$, $b = 20.7087(14)$, $c = 12.6210(8)$ Å, $\beta = 93.178(3)^\circ$, $V = 1836.8(2)$ Å³, пр. гр. P21/c, $Z = 4$, $R1 = 0.0443$,
3. $[\text{UO}_2\text{CHZ}_3](\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**III**): $a = 8.0887(2)$, $b = 11.4933(2)$, $c = 12.9265(3)$ Å, $\alpha = 69.059(1)$, $\beta = 79.324(1)$, $\gamma = 69.782(1)^\circ$, $V = 1050.58(4)$ Å³, пр. гр. P-1, $Z = 2$, $R1 = 0.0270$,
4. $[\text{UO}_2\text{CHZ}_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**IV**): $a = 10.3360(4)$, $b = 13.6585(6)$, $c = 14.2494(6)$ Å, $\beta = 106.739(2)^\circ$, $V = 1926.41(14)$ Å³, пр. гр. P21/n, $Z = 4$, $R1 = 0.0316$.

Термический анализ соединений **I-IV** позволил выявить корреляции между окислительно-восстановительной характеристикой аниона комплекса и энергетическим эффектом разложения. Было показано, что экзотермический эффект разложения комплексов уменьшается в ряду **I**<**II**<**III**<**IV**. Наибольшее тепловыделение достигалось при наличии в структуре анионов-окислителей – ClO_4^- и NO_3^- . В этом случае экзотермическое разложение комплекса начиналось при температуре 190-230°С, тепловой эффект составил 800-1600 Дж/г. Следует отметить, что аналогичные значения тепловых эффектов характерны для энергоемких комплексов карбогидразида и переходных металлов, чье применение включает в себя инициирование взрывных процессов. Это позволяет говорить о необходимости грамотного анализа путей использования карбогидразида при восстановлении актинидов во избежание аварийных ситуаций в радиохимической технологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Образования России, грант АААА-А18-118021990023-6. ТГ-ДСК и РСА измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, АНАЛИЗ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ Tc(III) И Tc(IV) С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Новиков А.П.,^{а,б} Герман К.Э.^а

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

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

В настоящей работе были синтезированы в виде монокристаллов два новых комплекса $[(TcTu_5X)X_2]$, где X = Cl (**1**), Br (**2**), Tu = тиомочевина. К раствору Tu в EtOH и HX, добавляли NH_4TcO_4 , и в результате через несколько часов выпадали ярко-красные кристаллы. В работе нами были получены и охарактеризованы побочные продукты реакции, содержащие двухзарядные катионы дитиомочевины: $(Tu_2)X_2$, (X = Cl(**3**), Br (**4**)), $(Tu_2)_2[TcX_6]X_2 \cdot 3H_2O$ (X = Cl(**5**), Br (**6**)). Последние два соединения получены впервые. Для соединения **3** структура известна, для **4** – соединение уже известно, но структура определена впервые.

Комплексы $[TcTu_5X]X_2$ кристаллизуются в достаточно редкой для соединений такого типа пространственной группе P1. Ранее был получен centrosymmetric комплекс $[TcTu_6]Cl_3$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии. Атом технеция в $[TcTu_5X]X_2$ связывается с пятью молекулами тиомочевины координационными связями через атомы серы и с атомом галогена. Во внешней сфере есть два галогенид-аниона. Средние расстояния Tc–S в **1** = 2,42(2) Å, но связь Tc–S в транс-положении к атому хлора короче (2,386(3) Å), что обеспечивает более прочное связывание атома технеция с молекулой тиомочевины. Расстояния Tc–S в **2** немного длиннее, чем в **1** (среднее = 2,44(2)Å). Однако связь Tc–S в транс-положении к атому брома, наоборот, удлиняется и составляет 2,473(2) Å. В **1** заметно трансвлияние атома Cl. Расстояния C–S в молекулах тиомочевины составляют в среднем 1,73(4) Å в обоих комплексах, что соответствует расстоянию в молекуле свободной тиомочевины 1,71 Å. Отличие углов Tc–S–C от 180°, вероятно, может быть связано с ионным характером координационной связи.

В **1** и **2** образуются две бифуркатные внутримолекулярные водородные связи между аминогруппами и атомами серы в **1** и атомами серы и атомом брома в **2**. Внутримолекулярные водородные связи типов N–H \cdots S и N–H \cdots Hal придают дополнительную стабильность полученному комплексу. Атомы серы участвуют только во внутримолекулярных H-связях. Упаковку можно представить, как чередующиеся катионные и анионные слои параллельные плоскости (010). Межмолекулярные H-связи типа N–H \cdots Hal связывают как катионы в слоях, так и катионы с внешнесферными галогенид-ионами, образуя тем самым трехмерный каркас.

Анализ невалентных взаимодействий с помощью анализа поверхности Хиршфельда показал, что в соединениях **1** и **2** основной вклад вносят ван-дер-ваальсовы взаимодействия типа H \cdots H (40.8–42.3%) и водородные связи Hal \cdots H/N \cdots Hal и H \cdots S/S \cdots H (в сумме 41.6–44.5%). При понижении температуры (структура **1** была определена при температурах 296 и 100 K) происходит незначительное уменьшение доли H \cdots H контактов и H-связей. При замене галогена (Cl на Br) незначительно повышается доля водородных связей и уменьшается доля ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Было показано, что введение тиомочевины в бентонитовую глину повышает иммобилизацию Tc, что может объясняться образованием подобных комплексов.

СОВРЕМЕННАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ XAS В ЛАБОРАТОРИИ

Новичков Д.А.^а, Тригуб А.Л.^{а,б}, Калмыков С.Н.^а

^а *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия,*

^б *НИИ «Курчатовский институт», ККСНИ
danylo.novichkov@gmail.com*

Спектроскопия рентгеновского поглощения – один из универсальных методов исследования структуры веществ и электронного состояния.¹

Однако ограниченный доступ к синхротронному времени существенно уменьшает возможность проведения таких исследований. Особенную сложность представляют исследования соединений актинидов, изучение которых на синхротронах могут быть произведены только на специально оборудованных измерительных станциях². Кроме того, транспортировка радиоактивных образцов требует специальных мер безопасности. В связи с этим лабораторные спектрометры³ уже активно используются в области исследований различных материалов и показывают хорошие результаты.

На кафедре радиохимии МГУ имени М.В. Ломоносова был собран рентгеновский лабораторный спектрометр, основанный на источнике рентгеновского излучения, сферически изогнутом кристалле-монокроматоре типа Иоганна и детекторе рентгеновского излучения. Эти три компонента расположены на круге Роуланда. Было показано, что зарегистрированные спектры рентгеновского поглощения своего качеству не уступают полученным на «Курчатовском источнике синхротронного излучения».

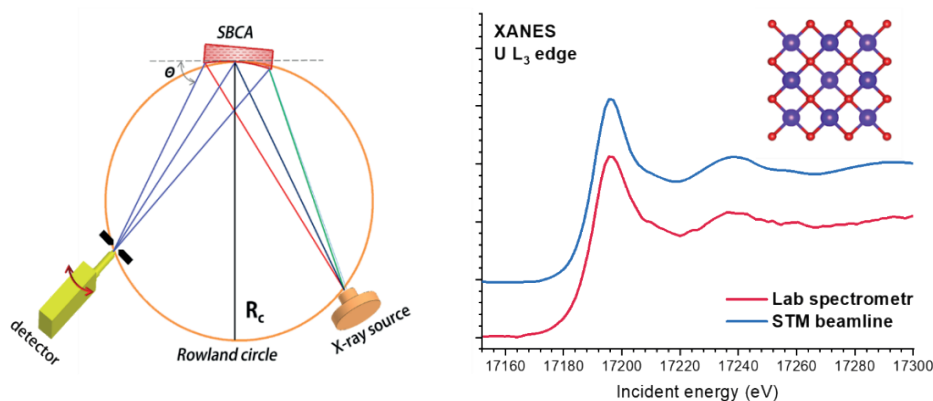


Рисунок 1 Принципиальная схема спектрометра и спектры поглощения рентгеновского излучения UO_2 на L_3 -крае урана

Литература

1. Kvashnina, K. O., Butorin, S. M., Martin, P. & Glatzel, P. Chemical state of complex uranium oxides. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 253002 (2013).
2. Scheinost, A. C. *et al.* ROBL-II at ESRF: a synchrotron toolbox for actinide research. *J. Synchrotron Radiat.* **28**, 333–349 (2021).
3. Zimmermann, P. *et al.* Modern X-ray spectroscopy: XAS and XES in the laboratory. *Coord. Chem. Rev.* **423**, 213466 (2020).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством Науки и Высшего Образования РФ - проект от 05 декабря 2019 г. № 075-15-2019-1891.

ТЕРМОДИНАМИКА РАДИОАКТИВНЫХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В LiCl-KCl-CsCl

Осипенко А.А.

ФГАОУ ВПО «УрФУ», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
vida1995@yandex.ru

При электрорафинировании металлического отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) или металлизированного керамического ОЯТ в анодной области образуется шлам интерметаллидов радиоактивных благородных металлов (РБМ) с актинидами. В дальнейшем необходимо выделение актинидов для снижения радиотоксичности этого отхода с высоким тепловыделением, а также выделение ценных компонентов [1] – например, родия, у которого через короткое время остается только стабильный изотоп Rh-103. Внутригрупповое разделение РБМ осложнено термической неустойчивостью хлоридов рутения и технеция.

Для извлечения благородных металлов (БМ) из отходов переработки ОЯТ необходимо получить термодинамические данные по их поведению. В качестве рабочей среды выбрана тройная эвтектика LiCl-KCl-CsCl, которая имеет наиболее низкую температуру плавления среди других смесей хлоридов щелочных металлов.

Методом абсорбционной спектроскопии определен температурный диапазон устойчивости трихлорида рутения в эвтектическом расплаве-растворителе LiCl-KCl-CsCl. Методом ЭДС определены температурные зависимости условных стандартных потенциалов рутения, родия, палладия и серебра, изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования хлоридов этих БМ и соответствующие коэффициенты активности в расплавленной эвтектике LiCl-KCl-CsCl.

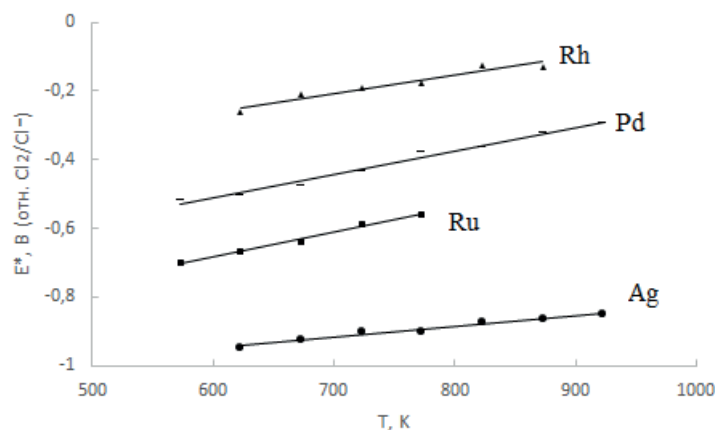


Рисунок 1. Зависимости условного стандартного потенциала БМ от температуры в расплаве LiCl-KCl-CsCl

На основе экспериментальных данных и соотношения РБМ в ОЯТ проведена предварительная оценка максимальных коэффициентов очистки при внутригрупповом разделении РБМ.

Литература

1. IAEA, Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes / Technical Report Series № 308. – Vienna, 1990. – P. 18 – 19.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НОВЫХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ КАРБОКСИЛАТОВ УРАНИЛА

Пирожков П.А., Савченков А.В.

Самарский национальный исследовательский университет им. ак. С.П. Королева,
443086, Самара, Московское шоссе 34,
pavelpirozhkov000@gmail.com

Были изучены особенности строения двух новых полиморфных модификаций кротоната уранила (I) и бутирата уранила (II). Обе структуры кристаллизуются в пр. гр. C2/m. С целью избавления от симметрично эквивалентных разупорядоченных атомов мы были вынуждены вручную понизить симметрию кристаллов до P1. После этого часть разупорядоченных атомов удалялась таким образом, чтобы в конечной структуре отсутствовали недопустимо короткие невалентные контакты. В исходных структурах было по одному кристаллографическому типу атомов урана, но после корректировки пространственной группы их стало по два.

Структурными единицами в рассматриваемых модификациях являются молекулярные частицы состава $UO_2L_2(H_2O)_2$, где L – карбоксилат-ион. Органические лиганды связаны с атомом урана бидентатно циклически, поэтому КЧ атомов урана равно восьми, а их КП являются гексагональные бипирамиды. Молекулы воды не только довершают координационную сферу атома урана, но и участвуют в водородном связывании молекулярных частиц, формируя слои (001) в обеих структурах.

Все четыре уранильные группировки являются линейными, а аксиальные расстояния U-O изменяются от 1.740 до 1.771 Å, в то время как экваториальные длины связей U-O варьируются от 2.415 до 2.535 Å. Объёмы полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) и вторые моменты инерции атомов урана изменяются в пределах 9.21 - 9.47 Å³, 0.083 - 0.084, соответственно. Смещение атома U из центра тяжести его ПВД во всех случаях равно нулю. Приведённые здесь величины согласуются с теми, которые характерны для иона уранила в кислородном окружении [1].

Наличие двойной связи в кротонат-ионе способно регулировать упаковку молекул за счёт образования π-стэкинга. Идентичность мотивов упаковки I и II соединений свидетельствует о слабом влиянии такого взаимодействия на их формирование. Однако π-стэкинг стал причиной более плотного расположения слоёв (001) в I, в котором расстояние между ними равно 7.824 Å, а в II – 8.125 Å. Кроме того, число формульных единиц Z для обеих структур совпадает и равняется двум, но размеры ячейки в I ($\beta = 94.68^\circ$, $a = 10.5293$ Å, $b = 7.6440$ Å, $c = 7.8498$ Å) меньше, чем в II ($\beta = 117.16^\circ$, $a = 10.6908$ Å, $b = 7.8182$ Å, $c = 9.1320$ Å).

Литература

1. Serezhkin V. N., Savchenkov A. V., Pushkin D. V., Serezhkina L. B. *Applied Solid State Chemistry*, 2018, 2, 2–16.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (номер проекта 20-73-10250).

ИССЛЕДОВАНИЕ УСКОРИТЕЛЬНЫХ МИШЕНЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВЯЗЫВАЮЩЕГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Пищальникова Е.В.,^а Штайнеггер П.^б, Айхлер Р.^б, Аксенов Н.В.^а

^аЛаборатория ядерных реакций, ОИЯИ, 141980, Дубна, ул. Жолио-Кюри 6,
elizamelnik@jinr.ru

^бИнститут им. Пауля Шеррера, 5232 Филлиген, Швейцария

В настоящее время синтез и изучение химических свойств новых сверхтяжелых элементов (СТЭ) играет особое значение для радиохимии и ядерной физики. Для получения СТЭ в ЛЯР был построен новый ускоритель тяжелых ионов, интенсивность которого достигает 10 ч/мкА [1]. Целью нашей работы является разработать ускорительные мишени из актинидов, устойчивые при длительном облучении высокоинтенсивными пучками тяжелых ионов. Мы предлагаем синтезировать тонкий слой мишенного интерметаллического соединения актинидов, в частности, америция, на поддерживающей фольге методом высокотемпературного «связывающего восстановления» [2]. Суть метода заключается в последовательном двухслойном нанесении материала диффузионного слоя и слоя мишенного материала, которые необходимо объединить в тонкий интерметаллический слой (рис. 1). В качестве мишенного материала выступает европий, как аналог америция. Для предотвращения распространения материалов интерметаллического слоя в поддерживающую фольгу необходим выбор материалов на основе анализа термодинамических данных. Используя модель Eichler-Miedema, основанную на данных энтальпий растворения твердого раствора [3], материалом подложки для Eu выбрана никелевая фольга, а материалом диффузионного слоя – Pd. Палладий наносили на фольгу методом вакуумного напыления, а Eu наносили методом молекулярного электроосаждения на поверхность слоя Pd. Для образования интерметаллического соединения Eu и Pd, полученный образец нагревали в токе чистого водорода при температуре 1100 °С. На конференции будут представлены результаты исследования образцов на морфологию поверхности и изменение элементного состава до и после проведения процесса «связывающего восстановления», полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа и энергодисперсионной спектроскопии, соответственно.



Рисунок 1. Образование слоя интерметаллического соединения методом высокотемпературного «связывающего восстановления».

Литература

1. Dmitriev S.N., Popeko A.G. *The Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, **3**, 927-933.
2. Usoltsev, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2014, **318**, 297-305.
3. Rossbach H., Eichler B. *Materials Science (B2240)*, 1984, **17**, 65.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант №2020-1902-01-18.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА НЕПТУНИЯ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Романчук А.Ю.,^a [Плахова Т.В.](#),^a Тригуб А.Л.,^{a,б} Светогоров Р.Д.,^б Калмыков С.Н.^a

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

^бНациональный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия
plakhova.tv@radio.chem.msu.ru

В последние несколько лет синтез и исследование наночастиц диоксидов актинидов (AnO_2) привлекает все большее внимание ученых. Ввиду высокого заряда четырехвалентные ионы актинидов имеют высокую склонность к гидролизу и образованию оксидов/оксигидроксидов. Потенциальное образование подвижной фракции коллоидных актинид-содержащих наночастиц в геохимических условиях может создать серьезную проблему для оценки безопасности мест захоронения радиоактивных отходов. Нептуний наравне с плутонием вносят основной вклад в долговременную радиотоксичность отработавшего ядерного топлива. На данный момент существует достаточно много работ, посвященных синтезу флюоритных фаз оксидов Pu(IV) и Th(IV) в условиях, близких к окружающей среде. Несмотря на термодинамические предсказания существования NpO_2 в растворах в широком диапазоне окислительно-восстановленных потенциалов и значений pH, сведения о синтезе наночастиц диоксида нептуния в литературе практически отсутствуют. Таким образом, возможность существования и диапазон условий стабильности наночастиц NpO_2 в условиях близких к окружающей среды является не решенной научной задачей.

Для синтеза коллоидных частиц был подготовлен азотнокислый рабочий раствор $^{237}\text{Np(IV)}$ ($C=8 \cdot 10^{-4}\text{M}$). Степень окисления Np в растворе определяли методом спектрофотометрии в УФ- и видимом диапазоне. Осаждение частиц проводили путём добавления рассчитанного количества раствора NaOH к раствору Np(IV) до установления pH=2,5, pH=8 и pH=12. Для изучения фазового состава полученных образцов был использован метод синхротронной рентгеновской дифракции (РФА). Морфологические особенности полученных частиц были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Образцы также были охарактеризованы методами спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS и HERFD) для определения зарядового состояния Np в твердой фазе и растворе, а также его локального окружения.

По данным РФА в результате химического осаждения из раствора Np(IV) при pH=8 и pH=12 образуется фаза $\text{NaNp}^{(\text{V})}\text{O}_2\text{CO}_3$. При этом по результатам HERFD в продуктах осаждения присутствует смесь Np(V) и Np(IV), а по данным ПЭМВР и электронной дифракции наблюдаются наночастицы NpO_2 . Таким образом, в результате осаждения из раствора Np(IV) при pH=8 и pH=12 образуется смесь фаз рентгеноаморфного NpO_2 и $\text{NaNp}^{(\text{V})}\text{O}_2\text{CO}_3$.

В результате химического осаждения из раствора Np(IV) при pH=2,5 образуется устойчивая коллоидная суспензия, в которой нептуний находится в форме Np(IV) и Np(V). В то же время твердая фаза, отделенная от суспензии длительным центрифугированием, содержит преимущественно Np(IV) и, по данным ПЭМВР, состоит из наночастиц NpO_2 размером порядка 4 нм. По данным РФА, образец твердой фазы имеет рентгеноаморфную природу. Полученные результаты указывают на формирование в растворе при pH=2,5 рентгеноаморфного NpO_2 и его дальнейшего окислительного растворения до Np(V).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-10056.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФОСФАТОВ АКТИНИДОВ И ЦЕРИЯ

Плахова Т.В.,^а Романчук А.Ю.,^а Тетерин Ю.А.,^{а,б} Тригуб А.Л.,^{а,б}
Светогоров Р.Д.,^б Калмыков С.Н.^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия
plakhova.tv@radio.chem.msu.ru

Фосфат-анионы широко распространены в окружающей среде, а также используются в различных технологических процессах. Соединения фосфатов обычно являются малорастворимыми и легко образуются в широком диапазоне условий. Помимо образования собственной фазы, фосфат-анионы могут вызывать фазовые превращения и структурную трансформацию оксидных наночастиц. При миграции радионуклидов в условиях окружающей среды взаимодействие актинид-содержащих частиц и фосфат-анионов может стать решающим для оценки экологической безопасности. Несмотря на относительно долгую историю исследований фосфатов актинидов (An), все еще существует много пробелов в понимании структуры данных соединений и ее взаимосвязи с условиями синтеза. Известно, что Ce является химическим нерадиоактивным аналогом An ввиду близости ионных радиусов. Таким образом целью данной работы стало установление взаимосвязи между условиями синтеза фосфатов церия и актинидов (Th, Pu, Np) и их структурой.

В рамках работы образцы фосфатов An и Ce получали двумя различными способами. В первой методике фосфаты синтезировали путем химического осаждения из растворов Ce(III), Ce(IV), Th(IV), Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI), Np(IV) и Np(V), Np(VI). Синтез проводили в растворе 0,1M NaH_2PO_4 , взятом в избытке при pH=0,1 – 3 при температуре не выше 80°C. Во второй методике фосфаты были получены путем гидротермальной обработки (ГТ) предварительно синтезированных наночастиц диоксидов в 1M растворе фосфатного буфера при pH=4,5 и pH=7,5. Для исследования морфологических характеристик полученных фосфатов использовали сканирующую электронную микроскопию. Для расшифровки структуры полученных фосфатов использовался набор взаимодополняющих современных синхротронных методов: синхротронная рентгеновская дифракция (РФА), XANES-спектроскопия высокого разрешения (HERFD), EXAFS-спектроскопия, а также анализ функции распределения пар (HEXS/PDF).

По данным РФА установлено, что в результате химического осаждения из растворов Ce(IV) и An(IV) в присутствии фосфат-анионов образуются рентгеноаморфные гели. Сушка таких гелеобразных осадков на воздухе приводит к их значительной кристаллизации. В случае осаждения из раствора Ce(III) происходит образование нанокристаллического $\text{Ce}^{(\text{III})}\text{PO}_4$ со структурой рабдофана. По данным HERFD, при синтезе из раствора Ce(IV) в продуктах осаждения наблюдается смесь Ce(IV) и Ce(III). При этом в процессе осаждения из раствора Pu(III) в при pH = 0,1 образуется фосфат Pu(IV). При повышении значения pH осаждения до 1,7 в продуктах осаждения, по данным HERFD, присутствует смесь Pu(III) и Pu(IV). При синтезе частиц из растворов Np(IV), Np(V) и Np(VI) в присутствии NaH_2PO_4 окислительно-восстановительных процессов не наблюдается и формируются фосфаты соответствующих валентностей. В условиях ГТ-обработки в 1M фосфатной буферной среде наночастицы CeO_2 и ThO_2 преобразуются в нанокристаллические фосфаты, причем их структура и состав зависят от значения pH среды обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-1353

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В CfO_2

Путков А.Е.^{а,б}, Маслаков К.И.^а, Тетерин Ю.А.^{а,б}, Рыжков М.В.^с, Тетерин А.Ю.^б,
Иванов К.Е.^б, Калмыков С.Н.^а, Петров В.Г.^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
andrei.putkov@mail.ru

^бНИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1

^сИнститут химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

На основе результатов расчета электронного строения CfO_2 релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ) построена количественная схема молекулярных орбиталей (МО) и получен теоретический спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) валентных электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~40 эВ. Схема МО необходима для понимания природы и характера химической связи в CfO_2 , расшифровки экспериментальных рентгеноэлектронных спектров, а также для выяснения общих закономерностей и особенностей формирования химической связи в ряду AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Cf}$).

Проведен анализ теоретического спектра РФЭС CfO_2 с учетом экспериментальных и теоретических данных для валентных и остовных электронов AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Bk}$), а также данных об энергии связи электронов в экспериментальном спектре РФЭС Cf_2O_3 [1]. Найдено, что сложная структура в спектре РФЭС валентных электронов CfO_2 в диапазоне энергий связи от 0 до ~15 эВ связана с формированием внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО), образованных, главным образом, $\text{Cf } 5f$ -, $6p$ -, $6d$ - и $\text{O } 2p$ АО, что свидетельствует об участии $\text{Cf } 5f$ -электронов в химической связи, а структура в диапазоне энергий связи от ~15 до ~40 эВ связана с формированием внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО), образованных, главным образом, заполненными $\text{Cf } 6p$ и $\text{O } 2s$ АО.

На основании составов МО рассчитан эффективный заряд Cf в CfO_2 , равный +0.46 электрона, что меньше значения +4, принимаемом в ионном приближении. Для оценки вклада различных электронов в химическую связь рассчитаны заселенности перекрывания АО Cf и O по Малликену. Найдено, что электроны ВВМО ослабляют связь, образованную ВМО в CfO_2 , на ~32 %. Эти данные подтверждают высокий вклад ковалентной составляющей в химическую связь в CfO_2 .

На основании результатов сравнительного анализа характеристик ранее полученных теоретических (РДВ) и экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Bk}$) [1] установлено удовлетворительное согласие между такими спектрами. Это позволяет предположить, что рассчитанный методом РДВ спектр РФЭС валентных электронов CfO_2 так же будет отражать сложную структуру экспериментального спектра.

Литература:

1. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. X-ray photoelectron spectroscopy study of oxides of the transuranium elements Np, Pu, Am, Cm, Bk and Cf // *Physical Review B*. 1977. V. 15. № 6. P. 2929 – 2942.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00333.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ PaO_2

Путков А.Е.^{а,б}, Тетерин Ю.А.^{а,б}, Рыжков М.В.^с, Маслаков К.И.^а, Тетерин А.Ю.^б,
Иванов К.Е.^б, Калмыков С.Н.^а, Петров В.Г.^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
andrei.putkov@mail.ru

^бНИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1

^сИнститут химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

На основе результатов полностью релятивистского расчета методом дискретного варьирования (РДВ) электронного строения PaO_2 определена плотность состояний валентных электронов и рассчитан теоретический спектр РФЭС этих электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ. Наблюдаются значительные эффекты ковалентности в PaO_2 , связанные с перекрыванием не только Pa 6d АО (атомных орбиталей), но и Pa 6p и Pa 5f АО с орбиталями лигандов, что свидетельствует об участии Pa 5f-электронов в химической связи. Найдено, что электроны внутренних валентных МО ослабляют химическую связь, обусловленную электронами внешних валентных МО. На основании составов МО рассчитан эффективный заряд Pa в PaO_2 , равный +0.92 электрона, что меньше значения +4, принимаемом в ионном приближении.

Проведен анализ спектра PaO_2 с учетом данных экспериментальных спектров РФЭС валентных и основных электронов AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Bk}$), а также Cf_2O_3 [1], и теоретических данных (РДВ) AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Cf}$), и построена количественная схема МО электронов PaO_2 . Эта схема необходима для понимания природы химической связи в PaO_2 , а также для выяснения общих закономерностей и особенностей формирования химической связи в ряду AnO_2 ($\text{An} = \text{Th} - \text{Cf}$).

Рассчитаны методом РДВ энергии электронов атомных орбиталей актиноидов (Th – Lr) и кислорода, из которых следует качественный вывод о том, что АО An бp-электронов имеют валентный характер и могут участвовать в образовании МО в диоксидах актиноидов.

На основании результатов сравнительного анализа полученных нами ранее характеристик теоретических и экспериментальных спектров РФЭС валентных электронов AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{U} - \text{Bk}$) [1] установлено удовлетворительное согласие между такими спектрами. Это позволяет предположить, что рассчитанные методом РДВ спектры РФЭС валентных электронов AnO_2 ($\text{An} = \text{Pa}, \text{Cf} - \text{Lr}$) так же будут отражать сложную структуру их экспериментальных спектров.

Литература:

1. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. X-ray photoelectron spectroscopy study of oxides of the transuranium elements Np, Pu, Am, Cm, Bk and Cf // *Physical Review B*. 1977. V. 15. № 6. P. 2929 – 2942.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00333.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ SmO_2

Путков А.Е.^{а,б}, Тетерин Ю.А.^{а,б}, Рыжков М.В.^в, Маслаков К.И.^а, Тетерин А.Ю.^б,
Иванов К.Е.^б, Калмыков С.Н.^а, Петров В.Г.^а

^а *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
andrei.putkov@mail.ru*

^б *НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1*

^в *Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91.*

На основе результатов полностью релятивистского расчета методом дискретного варьирования (РДВ) электронного строения SmO_2 определена плотность состояний валентных электронов, рассчитан теоретический спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) этих электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ, построена полуколичественная схема МО и дана интерпретация экспериментального спектра РФЭС диоксида кюрия в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ, полученного в работе [1] с использованием АЛКА возбуждающего излучения.

Найдено, что в SmO_2 наблюдаются значительные эффекты ковалентности, и сложная структура в спектре РФЭС SmO_2 в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~15 эВ обусловлена, главным образом, внешними валентными молекулярными орбиталями (ВМО), а в диапазоне от ~15 до ~50 эВ – внутренними валентными молекулярными орбиталями (ВВМО). Найдено, что интенсивность полосы ВМО обусловлена, главным образом, $\text{Sm } 5f$ -электронами, участвующими в химической связи, а интенсивность полосы ВВМО обусловлена, в основном, $\text{Sm } 6p$ - и $\text{O } 2s$ -электронами, ранее считавшимися основными.

На основании составов МО рассчитан эффективный заряд Sm (для электронной конфигурации (РДВ) $6s^2 6p^6 5f^{6.84} 6d^{1.56} 7s^{0.26} 7p^{0.54}$) в SmO_2 , равный +0.8 электрона, что меньше значения +4, принимаемом в ионном приближении. Не занятые в ионном приближении $\text{Sm } 6d$ атомные орбитали (АО) содержат 1.56 электронов. Из анализа расчета заселенностей перекрывания АО Sm и O по Малликену найдено, что электроны ВВМО ослабляют химическую связь в SmO_2 , обусловленную электронами внешних ВМО на 28 %.

Литература

1. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. X-ray photoelectron spectroscopy study of oxides of the transuranium elements Np, Pu, Am, Cm, Bk and Cf // *Physical Review B*. 1977. V. 15. № 6. P. 2929 – 2942.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00333.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ В РЯДУ AnO_2 ($An = Th - Cf$)

Путков А.Е.^{а,б}, Тетерин Ю.А.^{а,б}, Рыжков М.В.^в, Маслаков К.И.^а, Тетерин А.Ю.^б, Иванов К.Е.^б,
Калмыков С.Н.^а, Петров В.Г.^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
andrei.putkov@mail.ru

^бНИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1

^вИнститут химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

На основе анализа результатов, частично полученных ранее, полностью релятивистского расчета методом дискретного варьирования (РДВ) электронного строения AnO_2 ($An = Th - Cf$) показано, что в AnO_2 ($An = Th - Cf$) в диапазоне энергий связи электронов 0 – ~50 эВ возникают внешние валентные (ВМО) и внутренние валентные молекулярные орбитали (ВВМО). $An 5f$ и $O 2p$ АО преимущественно участвуют в образовании ВМО, $An 6s$, $6p$ АО и $O 2s$ – в ВВМО, а $An 6d$, $7s$, $7p$ АО участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО. $An 5f$ -электроны непосредственно участвуют в химической связи в этих диоксидах. При этом состав ВМО с участием $An 6d$, $7s$ и $7p$ АО мало изменяется. Эти орбитали вместе с $O 2s$ и $O 2p$ АО образуют «жесткий каркас», в котором перемещаются МО, содержащие вклады $An 5f$ АО.

В спектрах РФЭС для рассматриваемого ряда диоксидов актиноидов относительная интенсивность полосы ВМО значительно растет с увеличением плотности состояний $5f$ -электронов, поскольку сечение фотоэффекта для этих электронов существенно больше соответствующих величин для $An 7s$ -, $7p$ - и $O 2p$ -электронов. В спектрах РФЭС рассматриваемых AnO_2 в диапазоне энергий связи электронов от ~15 до ~50 эВ наблюдается структура, обусловленная электронами ВВМО, которая возникает из-за сильного перекрытия $An 6p$ и $O 2s$ АО ближайших атомов. Эта структура, как правило, хорошо разрешена и отражает строение ближайшего окружения ионов актиноидов, длины связи до ближайших ионов и характер химической связи.

Проанализированы эффективные заряды ионов An в рассматриваемом ряду AnO_2 , найденные на основании расчета электронных конфигураций ионов An . Показано, что для всех ионов An эффективный заряд существенно меньше +4, принимаемом в ионном приближении, что согласуется с величинами химических сдвигов линий $An 4f$ -электронов в спектрах РФЭС диоксидов по сравнению с металлами.

Из анализа результатов расчетов заселенностей связей по Малликену найдено, что в рассматриваемом ряду AnO_2 в совокупности электроны ВВМО на ~30% ослабляют ковалентную составляющую химической связи, обусловленную электронами ВМО.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00333.

СПЕКТР РФЭС ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ВкО₂

Путков А.Е.^{а,б}, Тетерин Ю.А.^{а,б}, Рыжков М.В.^в, Маслаков К.И.^а, Тетерин А.Ю.^б,
Иванов К.Е.^б, Калмыков С.Н.^а, Петров В.Г.^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
andrei.putkov@mail.ru

^бНИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1

^вИнститут химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91.

На основе результатов полностью релятивистского расчета методом дискретного варьирования (РДВ) электронного строения ВкО₂ определена плотность состояний валентных электронов, рассчитан теоретический спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) этих электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ, и дана интерпретация экспериментального спектра РФЭС диоксида берклия в диапазоне энергий связи от 0 до ~50 эВ, полученного в работе [1] с использованием АККа возбуждающего излучения. Построена схема МО, которая позволяет понять природу химической связи и полезна для расшифровки рентгеноэлектронных спектров диоксида берклия.

Найдено, что в ВкО₂ наблюдаются значительные эффекты ковалентности, и сложная структура в спектре РФЭС ВкО₂ в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~15 эВ обусловлена внешними валентными молекулярными орбиталями (ВМО), образованными, главным образом, Вк 5f, 6d и О 2p атомными орбиталями (АО), а в диапазоне от ~15 до ~50 эВ – внутренними валентными молекулярными орбиталями (ВВМО), образованными, главным образом, Вк 6p и О 2s АО, ранее считавшимися основными. Найдено, что интенсивность полосы ВМО обусловлена, главным образом, Вк 5f-электронами, участвующими в химической связи, а интенсивность полосы ВВМО обусловлена, в основном, Вк 6p- и О 2s-электронами.

На основании составов МО рассчитан эффективный заряд Вк (для электронной конфигурации (РДВ) 6s²6p⁶5f^{7.91}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.52}) в ВкО₂, равный +0.75 электрона, что меньше значения +4, принимаемом в ионном приближении. Не занятые в ионном приближении Вк 6d атомные орбитали (АО) содержат 1.56 электронов. Из анализа расчета заселенностей перекрывания АО Вк и О по Малликену найдено, что электроны ВВМО ослабляют химическую связь в ВкО₂, обусловленную электронами ВМО, на 28 %.

Литература:

1. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. X-ray photoelectron spectroscopy study of oxides of the transuranium elements Np, Pu, Am, Cm, Bk and Cf // *Physical Review B*. 1977. V. 15. № 6. P. 2929 – 2942.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00333.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ TcO_n В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

Пушкин Д.В., Карасев М.О.

*Самарский национальный исследовательский университет им.
академика С.П. Королева, 443011, Самара, Академика Павлова, 1
inorg@mail.ru*

К настоящему времени установлена структура более 1100 соединений технеция, большая часть которых одновременно с атомами технеция содержит атомы кислорода, при этом до настоящего времени кристаллохимический анализ соединений, содержащих в своем составе координационные полиэдры TcO_n , не проводился.

Первичная кристаллоструктурная информация о соединениях технеция была отобрана из баз данных о строении неорганических и координационных соединений. Объектами анализа, проводившегося с помощью полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) и метода пересекающихся сфер [1], явились структуры 124 соединений, содержащих 136 кристаллографически неэквивалентных атомов $Tc(VII)$, 1 атом $Tc(VI)$, 6 атомов $Tc(V)$, 25 атомов $Tc(IV)$ и 3 атома $Tc(III)$, входящих в состав комплексов TcO_n .

Октаэдрическое окружение TcO_6 наблюдается для всего диапазона степеней окисления атомов технеция, в то время как квадратно-пирамидальная и тетраэдрическая координация осуществляется для комплексов, содержащих только атомы $Tc(V)$ и $Tc(VII)$ соответственно. При этом наиболее характерным КЧ атомов технеция в кислородном окружении является 4. Обсуждены реализующиеся способы сочленения координационных полиэдров TcO_n с образованием слоистых и каркасных структур.

Установлено существование единой линейной зависимости телесных углов граней ПВД, соответствующих валентным и невалентным контактам $Tc-O$, от соответствующих межъядерных расстояний.

Показано, что в гомоатомных Tc -подрешетках число граней ПВД (равное числу атомов, окружающих базисный атом технеция) изменяется от 6 до 19, за исключением 7 и 9, при этом реализуется 17 различных комбинаторно-топологических типа ПВД (КТТ). В Tc -подрешетках наиболее характерными являются ПВД, имеющие 14 граней. На долю таких 14-гранников приходится примерно 31% от объема выборки. Следующими по частоте реализации являются 15- и 8-гранники (16.3 и 15.9% соответственно). И, наконец, четвертое место по распространенности занимают додекаэдры – в охарактеризованной выборке их содержится 18 штук, что составляет всего 8.7%. Как и в подавляющем большинстве других гомоатомных подрешеток [2], чаще всего встречаются ПВД с комбинаторно-топологическим типом (КТТ) $[4^66^8]$ (федоровские кубооктаэдры), которые реализуются для 29.3% атомов технеция. Следующими по распространенности следуют 15-гранники с КТТ $[3^14^65^37^48^1]$ и 8-гранники с КТТ $[4^45^4]$. Среди 12-гранников чаще реализуются ПВД с КТТ $[4^86^4]$ (9 штук) и $[4^{12}]$ (8 штук). Таким образом, подтверждено выполнение правила 14 соседей в подрешетках, состоящих из атомов технеция.

Литература

1. Серезжин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Журн. неорган. химии, 1997, **42**, 2036.
2. Серезжин В.Н., Серезжина Л.Б., Пушкин Д.В. Журн. структ. химии, Приложение, 2009, **50**, S18.

ПЕНТАКАРБОНИЛ ГИДРИД ТЕХНЕЦИЯ: СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Сахоненкова А.П.^{а,б,в}, Мирославов А.Е.^{а,б,в}, Сидоренко Г.В.^а, Шатковский Д.П.^б

^а *Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., 28, mturina@mail.ru*

^б *Санкт-Петербургский Государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9*

^в *Озерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, 456783, Челябинская область, Озерск, пр. Победы, 48*

В настоящее время известно всего лишь пять соединений, относящихся к классу гидридов карбинолов технеция [1-5]. Пентакарбонил гидрид технеция (I), $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$, является родоначальником этой группы. Он был впервые получен в 1962 году группой профессора Хилемана посредством взаимодействия $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ с амальгамой натрия и последующей обработкой фосфорной кислотой [1]. С тех пор не было получено никаких дополнительных сведений об этом соединении.

Недавно мы обнаружили образование следовых количеств $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ в реакции гидролиза перхлората гексакарбонила технеция, $[\text{C}_6\text{O}_6\text{ClO}_4]^{+}$, в щелочной среде. С целью увеличения выхода реакции нами был разработан метод синтеза гидрида пентакарбонила технеция (I) [5], основанный на восстановлении $^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5$ в присутствии цинка и фосфорной кислоты в растворе диглима, основанный на методике, предложенной для синтеза $\text{ReH}(\text{CO})_5$ [6]. Также нами был разработан принципиально новый метод получения $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$, который заключается в восстановлении $^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5$ борогидридом натрия в метаноле. Выход $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ составил 55,5%. ИК-спектр $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ (ν , см⁻¹, газ): 2022,2 (с., $\nu(\text{CO})$), 2016,4 (ср. $\nu(\text{CO})$), 706,1 (сл., $\delta(\text{TcH})$); EI масс-спектр продукта расщ. для $[\text{M}^+]$: m/z 240,1 а.е.м., найден.: 239,9 а.е.м..

$^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ стабилен при комнатной температуре в инертной атмосфере, однако в присутствии влаги воздуха постепенно превращается в $^{99}\text{Tc}_3\text{H}(\text{CO})_{14}$. Нагревание раствора гидрида пентакарбонила технеция в гексане в инертной атмосфере не приводит к превращению $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$. Однако при нагревании раствора $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ в гексане в присутствии кислорода воздуха до 80°C приводит к образованию $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$. А уже при 270°C $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ разлагается до металлического технеция, это свойство гидрида пентакарбонила технеция позволяет применять его в качестве исходного вещества для нанесения технециевых покрытий методом термического осаждения из газовой фазы.

Литература

1. Hileman J.C., Huggins D.K., Kaez H.D., J. Am. Chem. Soc., 1961, **83**, 2953.
2. J. Cook, A. Davison, W. M. Davis, A.G. Jones, Organometallics, 1995, **14**, 650.
3. R. Alberto, R. Schibli, P. A. Schubiger, U. Abram, R. Hibener, H. Berkes, T. A. Kaden, Chem. Commun., 1996, **11**, 1291.
4. M. Zuhayra, U. Lutzen, A. Lutzen, L. Papp, E. Henze, G. Friedrichs, F. Oberdorfer, Inorg. Chem., 2008, **47**, 10177.
5. А.Е. Мирославов, А.П. Шishкина, Г.В. Сидоренко, В.В. Гурзхий, Д.А. Мaltsev, Е.В. Курysheva, Inorg. Chem., 2020, **13**, 9239.
6. Beck W., Hieber W., Brau G., Z. Anorg. Allg. Chem., 1961, **308**, 23.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00057, <https://rscf.ru/project/22-13-00057/>

КОМПЛЕКСЫ ГИДРОКСИАПАТИТА С ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ. ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Северин А.В., Бадун Г.А., Кушнир Е.А., Чернышева М.Г.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
г. Москва, severin@radio.chem.msu.ru*

Важным агентом, модифицирующем гидроксиапатит (ГАП), может являться природный полисахарид гиалуроновая кислота (ГК). Создание подобных комплексов можно проводить как сокристаллизационным способом (например, проводить синтез ГАП в растворе ГК), так и сорбционным, при котором происходит контролируемое связывание ГК с поверхностью наночастиц ГАП. Образование адсорбционных комплексов ГАП с ГК может быть использовано для связывания радионуклидов, в том числе с целью получения комплекса ГАП-ГК- ^{188}Re для лечения артрита коленных суставов или в качестве защитного покрытия от перехелатирования в организме человека, а также дополнительного линкера для других терапевтических препаратов. Однако содержание ГК в растворе и в составе комплекса достаточно трудно определить с помощью традиционных аналитических методов. Недавно разработан способ введения трития в молекулу полимера с помощью метода термической активации с получением препаратов с удельной радиоактивностью 26-52 ГБк/г [1]. Меченная тритием ГК со средней молекулярной массой 100 и 350 кДа была использована для определения ее связывания с наноалмазами детонационного синтеза [2].

В данной работе использовали гиалуроновую кислоту со средней молекулярной массой 2,37 МДа. Для получения меченного тритием препарата применили приемы, разработанные в работе [1]. Водный раствор гиалуроновой кислоты, предварительно очищенной с помощью диализа, наносили на стенки реакционного сосуда, замораживали и удаляли воду длительной лиофилизацией при комнатной температуре. Реакционный сосуд заполняли газообразным тритием и активировали реакцию изотопного обмена нагреванием вольфрамовой поволоки электрическим током. Меченный препарат растворяли в воде и проводили диализную очистку от лабильного трития и низкомолекулярных побочных продуктов. В результате был получен меченный тритием препарат ГК с удельной радиоактивностью 35 ГБк/г.

Полученный препарат разбавили носителем до удельной радиоактивности 28 МБк/г и провели сорбционный эксперимент по методике, использованной в работе [3]. К порошку или суспензии ГАП добавляли раствор ^3H ГК, перемешивали в течение 6 ч и оставляли при комнатной температуре на 7 сут. Затем осаждали адсорбционный комплекс центрифугированием (при 15000 g) и измеряли радиоактивность надосадочного раствора. По изменению радиоактивности раствора определяли количество связанной с ГАП гиалуроновой кислоты. Было найдено, что содержание ГК в составе комплекса ГАП-ГК линейно возрастало с увеличением исходной концентрации полимера в растворе. Обнаружили различие в связывании гиалуроновой кислоты с ГАП, имеющим разную текстуру. В результате проделанной работы было показано, что, изменяя условия сорбционного эксперимента, можно варьировать содержание гиалуроновой кислоты в составе комплекса от 0,05 до 0,3 г ГК на 1 г ГАП.

Литература:

1. Синолиц А.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. *Радиохимия*, 2021, **63** (4), 507.
2. Sinolits A.V., Chernysheva M.G., et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **618**, 126461.
3. Северин А.В., Бадун Г.А., Чернышева М.Г. *Вестн. Моск. у-та. Сер. 2. Химия*, 2011, **52** (6), 449.

МЕТОД ОЦЕНКИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ α -ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ В ПЛОСКИХ ОБРАЗЦАХ ПУТЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ α -СПЕКТРОВ

Семенов В.С., Куляшова Е.Н., Рогожников В.А., Оглезнева В.Ю.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
vovius82@mail.ru

Несмотря на развитие прочих физико-химических методов анализа, альфа-спектрометрия остается важным инструментом для анализа относительно короткоживущих альфа-излучателей. С точки зрения качества альфа-спектров существенное значение имеет качество подготовки счетного образца. На кафедре радиохимии и прикладной экологии УрФУ была разработана серия тонкослойных сорбентов на основе диоксида марганца на плоских полимерных носителях, позволяющих совместить в одну стадию селективное выделение альфа-излучающих изотопов радия и приготовление счетного образца. В ходе экспериментов было обнаружено, что в случае сорбентов на основе триацетатцеллюлозы (MnO_2 -ТАЦ) имеет место значительное уширение альфа-пигов в соответствующих спектрах при увеличении времени сорбции. Поскольку сорбцию проводили из чистых растворов, собственная масса изотопов была ничтожно мала, а слой диоксида марганца, по данным микроскопии, был пористым, мы предположили, что эффект увеличения ширины альфа-пигов связан с процессом диффузии альфа-излучателей вглубь сорбента, что приводит к частичной потере энергии альфа-частиц при движении по слою диоксида марганца. На основе уравнения Бете для потерь энергии заряженных частиц в веществе и решения второго закона Фика для одномерной нестационарной диффузии был предложен метод оценки коэффициентов диффузии альфа-излучателей в плоских образцах. Основными условиями применения такого метода являются удовлетворительное качество плоской поверхности, низкая масса радионуклида ($< 10 \text{ мкг/см}^2$) и время диффузии, достаточное для существенного уширения альфа-пика. Для апробации метода была изучена диффузия различных альфа-излучателей в сорбенте MnO_2 -ТАЦ (Табл. 1), при этом, как и ожидалось, коэффициенты диффузии оказались сопоставимы для разных изотопов радия, но заметно отличались для разных элементов и даже для разных форм состояния одних и тех же элементов.

Таблица 1. Коэффициенты диффузии различных альфа-излучателей в сорбенте MnO_2 -ТАЦ

Изотоп	Масса альфа-излучателя на поверхности образца	Предполагаемая форма в растворе	Условия сорбции	Коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$	Коэффициент корреляции линейной обработки
Ra-223	$2 \cdot 10^{-14}$ г	Ra^{2+}	25 ч, pH 6,0	$2,8 \cdot 10^{-18}$	0,763
Ra-224	$6 \cdot 10^{-15}$ г		4 ч, pH 6,0	$3,0 \cdot 10^{-18}$	0,839
U-233	$6 \cdot 10^{-9}$ г	UO_2^{2+}	7 сут, pH 2,2	$3,6 \cdot 10^{-18}$	0,9792
Th-230	< 1 мкг	Th^{4+}	21 сут, pH 1,6	$3,1 \cdot 10^{-18}$	0,9690
Np-237	0,8 мкг	NpO_2^+	23 ч, pH 7,4	$5,8 \cdot 10^{-17}$	0,9371
		Np^{4+}	7 сут, pH 7,0	$7,6 \cdot 10^{-18}$	0,9023
Po-210	10^{-13} г	Po^{2+} (?)	28 сут, pH 1,1	$1,3 \cdot 10^{-20}$	0,9178
		Po^{2+} (?)	42 сут, pH 6,2	$2,5 \cdot 10^{-19}$	0,945
		Коллоиды		$\leq 6,2 \cdot 10^{-21}$	0,849

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-03-00931.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Tc(I) ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЗАДАЧАМ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Сидоренко Г.В.^a, Мирославов А.Е.^{a,b}

^a *Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр. 28
gevasid@mail.ru*

^b *Озерский технологический институт, Национальный исследовательский ядерный университет,
456783, Озерск, пр. Победы 48*

Обзорный доклад посвящен координационно-химическим вопросам, связанным с разработкой новых радиофармпрепаратов на основе карбонильных комплексов Tc(I). Как правило, для конъюгации с биомолекулами используется координационное ядро $^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3^+$, а прекурсором является комплекс $[\text{fac-}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

Кратко охарактеризованы кислотно-основные свойства данного прекурсора и координационно-химические свойства ядра $[\text{fac-Tc}(\text{CO})_3]^+$. Это ядро проявляет свойства «мягкой» кислоты по Пирсону и образует более устойчивые комплексы с N-, P-, S-донорными лигандами по сравнению с O-донорными. Наиболее прочные комплексы образуются с лигандами, проявляющими в той или иной степени π -акцепторные свойства (изонитрилы, фосфины, N-гетероароматические соединения). С полидентатными хелаторами при прочих равных условиях образование пятичленных циклов обычно оказывается предпочтительным по сравнению с шестичленными, а комплексообразование с линейными тридентатными лигандами – предпочтительным по сравнению с триподальными лигандами.

Проанализированы вопросы изомерии трикарбонильных комплексов, обусловленной как различными способами координации полидентатных лигандов, так и стерическими факторами (хиральность атома Tc и координированных к нему атомов лигандов, иногда в сочетании с хиральностью периферийных групп).

Рассмотрены превращения лигандов, стимулированные координацией к атому Tc и протекающие в иных условиях по сравнению с «обычной» органической химией (ретро-реакция Дильса–Альдера, расщепление третичных аминов, омыление сложных эфиров, образование оснований Шиффа, гидролиз пиразолилборатов, β -расщепление изонитрилов и другие). Они могут играть как позитивную (облегчение синтеза), так и негативную роль (образование иных продуктов вместо целевого).

Кратко рассмотрены основные стратегии синтеза потенциальных радиофармпрепаратов, в частности, возможность комбинирования стадии получения прекурсора $[\text{fac-}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ с последующим взаимодействием с конъюгатом биомолекула–хелатор, реакция предварительно полученного прекурсора с данным конъюгатом, реакция прекурсора с хелаторной группой с последующим конъюгированием с биомолекулой, использование клик-реакций.

Приведены примеры лигандных групп, используемых для создания биоконъюгатов: «трехвалентные» конъюгаты с изонитрилами, комбинации моно- и бидентатных лигандов, тридентатные лиганды различной природы. Среди последних наиболее широко применяются следующие хелаторы: иминодиацетат, цистеин, гистидин и его триазольный аналог, пиколиламиноацетат, дипиколиламин, их гетероароматические аналоги, ряд других тридентатных лигандов, а также π -связанные лиганды: циклопентаденильный анион и в меньшей степени нидо-карборановый анион.

В заключительной части доклада кратко охарактеризованы попытки использования альтернативных карбонильных координационных ядер: высших карбонильных ядер $[\text{Tc}(\text{CO})_5]^+$, $[\text{Tc}(\text{CO})_4]^+$, ядра $[\text{Tc}(\text{CO})_2(\text{NO})]^{2+}$, дикарбонильных ядер с фосфиновыми и изонитрильными лигандами. Однако к настоящему моменту наилучшие результаты получены с трикарбонильным ядром (препарат ^{99m}Tc -MIP-1404).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-00057).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЯЗЫВАНИЯ МИРАМИСТИНА С КОЛЛАГЕНОВОЙ ТКАНЬЮ БЫЧЬЕГО ПЕРИКАРДА В ПРИСУТСТВИИ ДРУГИХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ АГЕНТОВ (ХИТОЗАН И ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА) ПО ДАННЫМ МЕТОДА РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Синолиц М.А.,^а Бадун Г.А.,^а Чернышева М.Г.,^а Чащин И.С.^б

^аМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия

Dmt1379@mail.ru

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук,
119991, Москва, ул. Вавилова д.28

Использование в сосудистой хирургии коллагеновой ткани бычьего перикарда имеет ряд преимуществ, в том числе отменяет приём антикоагулянтов после операции. Для увеличения срока службы протезов на основе такого материала требуется создание покрытий, защищающих от биодеградации и снижающих кальциноз. В качестве основного компонента такого покрытия используют хитозан, который наносят на биоткань из раствора в угольной кислоте под давлением [1]. Дальнейшее улучшение покрытия возможно за счет введения в него дополнительных компонентов, которые будут способствовать оказанию бактерицидного действия при изменении рН среды, вызванном жизнедеятельностью бактериальных колоний [2].

При создании таких покрытий важно определять точное количество компонентов в покрытии, а также контролировать их высвобождение в процессе эксплуатации. В работе рассматривается применение для этих целей метода радиоактивных индикаторов. Использовали меченные тритием соединения, которые получали с помощью метода термической активации. Для определения содержания меченных соединений в биоткани ее растворяли в азотной кислоте по ранее разработанной методике [3] и измеряли радиоактивность полученных растворов.

Введение гиалуроновой кислоты и мирамистина в покрытие проводили как с помощью растворов в угольной кислоте под давлением, так и из водных растворов без избыточного давления. Изучена кинетика и получены изотермы адсорбции мирамистина и гиалуроновой кислоты, а также их взаимное влияние при нанесении на коллагеновые матриксы с хитозаном и без него. Полученные изотермы адсорбции описаны уравнением, аналогичным уравнению Ленгмюра.

Определили прочность удерживания гиалуроновой кислоты и мирамистина в составе покрытия при контакте с растворами, имитирующими биологические среды. Найдено, что в присутствии гиалуроновой кислотой возрастает прочность удерживания мирамистина, но при понижении рН среды происходит его высвобождение.

Литература

1. Gallyamov M.O. et.al. *Materials Science and Engineering C*, 2014, **37**, 127.
2. Albright V. et.al. *Acta Biomaterialia*, 2017, **61**, 66.
3. Синолиц М.А. *Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2021»*, М.: МАКС Пресс, Секция ХИМИЯ, 2021, 48.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-03-00468-а

РОЛЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ЭКСТРАКЦИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ f-ЭЛЕМЕНТОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И XAS-АНАЛИЗ КОМПЛЕКСОВ

Смирнова А.А., Митрофанов А.А., Матвеев П.И.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова
119991, Ленинские горы, 1с3
e-mail: Smirnova.anastasia2304@gmail.com*

Разделение f-элементов является важной задачей в радиохимии ядерно-топливного цикла и радиофармацевтической химии. Схожее электронное строение лантаноидов и актиноидов, а также их близкие ионные радиусы обуславливают сложность разделения. Одним из основных промышленных способов выделения металлов является жидкость-жидкостная экстракция. Для повышения селективности экстракционного разделения используются органические молекулы – лиганды или экстрагенты, которые образуют комплексы с f-элементами. Селективность экстрагента связана с прочностью связи металл-лиганд в образуемом комплексном соединении. Различия в связывании лантаноидов и актиноидов принято соотносить с различными типами связи, образуемыми данными металлами, – для лантаноидов характерно только электростатическое связывание, а в связях актиноидов также присутствует ковалентный вклад.

В данной работе мы исследовали комплексы лигандов на основе 1,10-фенантролина, имеющие различные заместители в положениях 2,9 и 4,7. Показано и объяснено влияние заместителей на подвижность заряда в ароматическом фенантролиновом остове и, как следствие, на различную степень связывания с катионами металла. Теоретические вычисления были выполнены с помощью DFT D4-TPSSH/def2-TZVP RIJCOSX, свойства систем с f-элементами рассчитывались с использованием SARC-DKH-TZVP. Также при моделировании учитывалось влияние растворителя с помощью CPCM модели. Для подтверждения геометрии комплексов использовали EXAFS-анализ на L3 крае европия. Соответствие рассчитанной электронной структуры реальной подтверждено с помощью моделирования спектров фотометрического титрования.

Работа выполнена в рамках проекта Минобрнауки № 075-15-2022-1107

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАДИОЛИЗА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ – ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАДИОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМ И ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНОЙ ФОРМУЛЫ СОЕДИНЕНИЙ

Смирнова А.А., Митрофанов А.А., Матвеев П.И.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова
119991, Ленинские горы, 1с3
Smirnova.anastasia2304@gmail.com*

Переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является одной из ключевых проблем современной атомной энергетики. Основными способами промышленной переработки ОЯТ являются экстракция и хроматография. В процессе разделения предполагается многократное использование органической фазы (в случае экстракции) или сорбента (для хроматографического способа разделения). Ввиду высокой активности разделяемых компонентов необходимо учитывать существенные радиационные нагрузки на экстрагенты, применяемые при экстракционном и хроматографическом способах выделения и разделения металлов.

С точки зрения экспериментального исследования радиолитической устойчивости экстракционных систем, бета- и гамма-облучение органических и водных фаз легче осуществимо. Существуют подходы, позволяющие на основе оценки устойчивости системы к гамма-радиолизу прогнозировать радиационную стойкость по отношению ко всем видам излучения. Однако исследование стабильности экстракционной/хроматографической системы к гамма-радиолизу в большинстве случаев является заключительным лабораторным этапом исследования всех свойств системы (то есть происходит после синтеза лиганда, изучения его экстракционных свойств, кинетики и термодинамики экстракции). Однако при радиолитической нестабильности экстрагента система не может быть внедрена в промышленное применение даже при всех других подходящих качествах. Таким образом, существует необходимость к прогнозированию устойчивости к гамма-радиолизу соединений еще до этапа синтеза.

В настоящей работе нами предложена полуколичественная модель, основанная на квантово-химическом моделировании реакционной способности молекул, позволяющая оценивать устойчивость соединений к гамма-радиолизу. Модель проверена на ряде экспериментальных данных по гамма- и бета-радиолизу соединений. Реализованный подход позволяет предсказывать радиолитическую устойчивость как молекул лигандов, так и растворителя. Кроме того, с помощью данной модели можно прогнозировать наиболее вероятные продукты радиолиза и их дальнейшее химическое поведение. Квантово-химические расчеты выполнены на DFT D3-B3LYP/def2-TZVP уровне теории.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В САМАРИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Стулов Ю.В., Кузнецов С.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ
КНЦ РАН, 184209, Апатиты, Академгородок 26 а
iu.stulov@ksc.ru*

Одним из перспективных методов обращения с облученным ядерным топливом является его пирометаллургическая переработка. Ключевой процесс этой технологии – электрорафинирование в среде расплавленных солей с целью разделения актиноидов от лантаноидов. Для процесса электрорафинирования необходимы данные об электрохимическом поведении этих близких по свойствам элементов в солевых расплавах различного состава. Целью данной работы являлось исследование процесса переноса электрона для редокс пары Sm(III)/Sm(II) в расплавленных хлоридах щелочных металлов с помощью методов электрохимии и квантовой химии.

Электрохимические исследования были выполнены в интервале температур 973-1173К методами циклической и линейной вольтамперометрии в расплавах (NaCl-KCl)_{эквивол.}, KCl и CsCl с добавлением SmF₃.

Квантовохимические исследования проведены с помощью пакета квантовохимических программ Firefly, частично основанного на исходных кодах программы GAMESS(US), методами теории функционала плотности DFT/B3LYP. Во всех случаях поиск оптимизированной геометрии сопровождался контрольным расчетом колебательных частот и, таким образом, все приведенные данные соответствуют истинным минимумам на поверхности потенциальной энергии, то есть в расчетном спектре отсутствуют мнимые частоты.

Электрохимическими методами изучено влияние второй координационной сферы комплексов самария на коэффициенты диффузии и стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) редокс пары Sm(III)/Sm(II) в галогенидных расплавах. При переходе от расплава NaCl-KCl-SmF₃ к расплаву KCl-SmF₃, а затем к CsCl-SmF₃ коэффициенты диффузии комплексов трехвалентного самария уменьшаются что связано с уменьшением контрполяризующего действия катионов второй координационной сферы комплексов, что приводит к уменьшению длины связи металл-лиганд в комплексе. Тем самым уменьшается вклад перескокового механизма в процесс диффузии. Стандартные константы скорости переноса заряда были рассчитаны по методу Николсона. Показано, что k_s возрастают с увеличением температуры, что связано с увеличением доли частиц, обладающих энергией, достаточной для преодоления активационного барьера. Установлен следующий ряд изменения стандартных констант скорости переноса заряда в зависимости от состава второй координационной сферы комплексов: $k_s(\text{CsCl}) < k_s(\text{KCl}) < k_s(\text{NaCl-KCl})$. Рассчитаны энергии активации процесса переноса электрона.

С помощью квантовохимических методов проведен анализ модельной системы 18NaCl+Na₃SmF₆. Варьируя параметры переходного состояния, были найдены структуры с высокой вероятностью переноса электрона с катода на комплекс самария. Применение метода граничных орбиталей позволило с небольшими затратами машинного времени определить строение переходного состояния комплексной частицы SmF₆³⁻ вблизи поверхности электрода, используя согласование расчетной и экспериментальной величин энергии активации процесса переноса электрона.

НОВЫЕ ФТОРОСУКЦИНАТО- И ФТОРОГЛУТАРАТОУРАНИЛАТЫ БАРИЯ

Сукачева М.В.^{а,*}, Сerezжкина Л.Б.^а, Григорьев М.С.^б, Сerezжкин В.Н.^а

^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

* *marswell@yandex.ru*

Координационные полимеры с участием d- и f-металлов активно изучаются в последние десятилетия в связи с ценными сочетаниями их физико-химических свойств. В качестве мостиковых лигандов (линкеро́в), связывающих атомы металлов в таких полимерах, часто используются анионы насыщенных дикарбоновых кислот, в том числе янтарной и глутаровой. Нами осуществлен синтез и изучено строение двух новых координационных полимеров $Ba_2[(UO_2)_3(succ)_3F_4] \cdot 5H_2O$ (I) и $Ba[(UO_2)_2(glut)_2(Hglut)F] \cdot 8H_2O$ (II), где succ – $C_4H_4O_4^{2-}$ (сукцинат-ион), glut – $C_5H_6O_4$ (глутарат-ион).

Взаимодействием нитрата уранила с фторидом бария в присутствии избытка янтарной кислоты (при мольном соотношении реагентов 1 : 3 : 4) в водном растворе получили пластинчатые кристаллы, которые, по данным химического анализа, имели состав I. Замена янтарной кислоты глутаровой привела к образованию II.

Проведено полное рентгеноструктурное исследование монокристаллов I и II. Установлено, что в обеих структурах присутствует по два кристаллографически неэквивалентных атома урана, которые во всех случаях проявляют КЧ 8 и имеют гексагонально-бипирамидальную координацию. В сукцинатном комплексе I присутствуют бипирамиды UO_6F_2 , в которых фторид-ионы располагаются в экваториальной плоскости, причем в одном случае (центросимметричный атом U1) они находятся в транс-положении, а в другом (атом U2 в общей позиции) – в цис-положении. В бипирамидах $U(1)O_6F_2$ фторид-ионы являются концевыми лигандами M^1 , для них $d(U-F) = 2.288 \text{ \AA}$. В бипирамидах с цис-размещением фторид-ионов атомы фтора играют роль мостиковых лигандов M^2 , которые связывают по два атома урана, для них $d(U-F)$ увеличено до 2.343 и 2.372 \AA . В глутаратном комплексе II атомы U1 тоже образуют бипирамиды UO_6F_2 , в которых мостиковые фторид-ионы находятся в цис-положении, для них $d(U-F) = 2.355$ и 2.369 \AA . В то же время атомы U2 в структуре II образуют бипирамиды состава UO_8 . Поскольку экваториальные связи U-F короче, чем связи U-O (для них $d > 2.4 \text{ \AA}$), объем полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) атомов урана во фторсодержащих комплексах (9.23 или 9.16 \AA^3 в I и 9.12 \AA^3 в II) незначительно понижен по сравнению с объемом ПВД урана в случае комплекса UO_8 (9.36 \AA^3).

Структурными единицами кристаллов I являются слои состава $[(UO_2)_3(C_4H_4O_4)_3F_4]^{4+}$, относящиеся по систематике [1] к кристаллохимической группе $A_3(Q^{02})_3M^2_2M^1_2$ комплексов уранила, где $A = UO_2^{2+}$, $Q^{02} = C_4H_4O_4^{2-}$, M^1 и $M^2 = F$. В структуре II присутствуют урансодержащие каркасные комплексы $[(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_2(C_5H_7O_4)F]^{2-}$, которым отвечает кристаллохимическая формула $A_2(Q^{02})_2B^{01}M^2$, где $A = UO_2^{2+}$, $Q^{02} = C_5H_6O_4^{2-}$, $B^{01} = C_5H_7O_4$, $M^2 = F$.

Кристаллы были исследованы методом ИК-спектроскопии. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РСА.

Литература

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. // Acta Crystallogr. 2009. V. B65. Part 1. P. 45.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ThO₂ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Тетерин Ю.А.^{а,б}, Плахова Т.В.^а, Серегина И.Ф.^а, Светогоров Р.Д.^б, Тригуб А.Л.^{а,б}, Романчук А.Ю.^а, Калмыков С.Н.^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия
iurii.teterin@chemistry.msu.ru

Диоксид тория (ThO₂) является перспективным материалом для применения в разных отраслях промышленности ввиду своих уникальных свойств, в частности, высокой температуры плавления. С другой стороны, Th является простейшим, с химической точки зрения, представителем ряда актинидов. Этот элемент не образует нестехиометричных оксидов и не чувствителен к окислительно-восстановительным процессам. Диоксид тория может быть использован в качестве модельного соединения для изучения процессов миграции более радиотоксичных актинидов в окружающей среде. Существует множество исследований, посвященных изучению растворимости ThO₂. Тем не менее разброс данных очень велик. Данный факт может быть связан с тем, что в большинстве работ при изучении растворимости ThO₂ не проводится детального анализа твердой фазы до и после эксперимента. В то же время процесс растворения очень чувствителен к размеру частиц, их морфологии, а также степени кристалличности. Таким образом, целью данной работы стало исследование растворимости ThO₂ и сопутствующих изменений в твердой фазе в водных средах.

В рамках работы были синтезированы образцы рентгеноаморфного ThO₂ (ThO₂(р/ам)) и кристаллических наночастиц (ThO₂(НЧ)). Образец ThO₂(р/ам) был синтезирован методом химического осаждения из раствора нитрата тория водным раствором аммиака. Для получения кристаллических наночастиц, образец ThO₂(р/ам) дополнительно подвергали гидротермальной обработке при 150°C. Исследование растворимости проводили методом недонасыщения в среде 0,01 М раствора NaClO₄ (рН 1-12) или 1М фосфатного буфера (рН 4-8). Концентрацию тория в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) после отделения твердой фазы центрифугированием. Физико-химические формы тория в растворе над осадком определяли методом спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS). Для фазовой характеристики до и после растворения ThO₂ был использован метод синхротронной рентгеновской дифракции (РФА), а также просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР).

При исследовании растворимости ThO₂ методом ИСП-МС было обнаружено, что с ростом значения рН от 1 до 7 происходит снижение концентрации тория в растворе с 10⁻³ М до 10⁻⁸ М при растворении ThO₂(р/ам) и с 10⁻⁵ М до 10⁻⁹ М в случае ThO₂(НЧ). В областях значений рН 10-12 происходит незначительный рост концентрации тория в растворе, что может быть связано с образованием карбонатных комплексов. По данным РФА, в водных растворах наблюдается кристаллизация ThO₂(р/ам) и формирование кристаллических наночастиц диоксида с течением времени. В фосфатных буферах обнаружен рост концентрации тория в растворе с 10⁻⁷ М до 10⁻⁶ М при увеличении рН от 4 до 8. Через месяц эксперимента по растворению ThO₂(р/ам) в фосфатных буферах наблюдается перфорирование исходного образца в новую фазу, предположительно фосфата тория.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-1353

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЗАМЕЩЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНА В 2+1 ТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ТЕХНЕЦИЯ И РЕНИЯ

Тюпина М.Ю.,^{а,б,в,г} Мирославов А.Е.,^{а,б,в} Сидоренко Г.В.,^а Чечуева Д.Е.^б

^а *Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., 28, mtupina@mail.ru*

^б *Санкт-Петербургский Государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9*

^в *Озерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, 456783, Челябинская область, Озерск, пр. Победы, 48*

^г *Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, 194100, Санкт-Петербург, Литовская ул., 2*

Комплекс $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ является перспективным прекурсором для введения метки технеция-99m в биомолекулу [1]. Традиционно для этой цели молекула модифицируется тридентатным координационным узлом, но этот подход сложен, а более гибким является подход «2+1» (бидентатный и монодентатный лиганды). Для реализации подхода 2+1_B в нашей работе использовали этилизоцианацетат в качестве монодентатного лиганда, который имеет благоприятное сочетание σ -донорных и π -акцепторных свойств, хорошую кинетику комплексообразования и универсальность связывания с биомолекулами. Попыток синтеза комплексов с лигандами дииминового типа и изонитрилов с ядром $\text{Tc}(\text{CO})_3^+$, используя подход «2+1», практически не предпринималось. Процесс синтеза является двухстадийным: сначала добавление бидентатного, затем монодентатного лигандов. Введение монодентатного лиганда на второй стадии может быть затруднено из-за ионов Cl^- , неизбежно присутствующих в элюате технециевого генератора, в физиологической среде. Целью работы является оценка степени, с которой хлорид-ионы мешают образованию дииминизонитрильных «2+1» комплексов.

Для решения этого вопроса нами синтезированы, выделены и охарактеризованы «2+1» трикарбонильные хлоридные комплексы технеция(I) и рения(I) с лигандами дииминового типа (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин). В полученных комплексах изучили кинетику замещения хлоридных лигандов на этилизоцианацетат (табл. 1). Результаты наших кинетических исследований показали, что хлорид-ионы практически не мешают образованию «2+1» комплексов с этилизоцианацетатом для технеция, в случае рениевого аналога замещение проходит значительно дольше и влияние хлорид-иона значительно.

Таблица 1. Константы скорости реакции (k , c^{-1}).

T, K	$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}] + \text{CNCH}_2\text{COOEt}$	$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}] + \text{CNCH}_2\text{COOEt}$	$[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{ClO}_4)] + \text{CNCH}_2\text{COOEt}$	$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{ClO}_4)] + \text{CNCH}_2\text{COOEt}$
303,15	$(1,01 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	$(1,69 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$	$(1,25 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$	$(5,54 \pm 1,19) \cdot 10^{-6}$
313,15	$(2,18 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	$(3,22 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	–	–
320,15	$(2,28 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(4,46 \pm 0,12) \cdot 10^{-6}$	–	–
328,15	$(3,31 \pm 0,28) \cdot 10^{-4}$	$(4,94 \pm 0,11) \cdot 10^{-6}$	–	–

Таким образом, «2+1» трикарбонильные комплексы технеция образуются за 2 часа, а рения за 17 часов, что требует удаления хлорид-иона из системы содержащей рений.

Литература

1. R. Alberto, K. Ortner, N. Wheatley, R. Schibli, A.P. Schubiger *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **13**, 3135-3136.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00057.

АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ НИТРАТА ПЛУТОНИЛА

Филимонова Е.Д., Волк В.И.

*Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара, 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а.
edfilimonova@bochvar.ru*

Кристаллизационный аффинаж неразделенной смеси нитратов шестивалентных урана, плутония и нептуния включен в комбинированную технологию переработки отработавшего смешанного нитридного уранплутониевого топлива для очистки ядерных материалов и их совместного выделения в виде гомогенного продукта. В процессе применяется изогидрическая кристаллизация, основанная на медленном понижении температуры высококонцентрированного по металлам азотнокислого раствора (плава) с получением гексагидрата нитрата уранила-плутонила-нептуни.

Процесс проводится без изменения массы, поэтому при известном составе исходного раствора и условиях проведения процесса возможно заранее рассчитать массовый баланс, используя диаграмму растворимости трехкомпонентной системы $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$. В настоящее время диаграмма используется как для кристаллизации U, так и смеси U, Pu, Np. Для проведения процесса с учетом растворимости $PuO_2(NO_3)_2$ требуется целый ряд технологически важных сечений диаграммы состояния четырехкомпонентной системы $UO_2(NO_3)_2-PuO_2(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$. Для исследования сечений требуется предварительно знать фундаментальные физико-химические свойства $PuO_2(NO_3)_2$ и его кристаллогидратов, которые практически не изучены, в отличие от $UO_2(NO_3)_2$. В данной работе проводится анализ литературных данных о физикохимических свойствах $PuO_2(NO_3)_2$ и его кристаллогидратов.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $(\text{Ph}_2\text{N}=\text{CMe}_2)_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$

Фомина В.А.^а, Карасев М.О.^а, Пушкин Д.В.^а, Вологжанина А.В.^б

^а Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, 443011, Самара, Академика Павлова 1, vlad.slava.f@yandex.ru

^б Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, Вавилова 28

Синтезированы монокристаллы нового хлорсодержащего комплекса уранила $(\text{Ph}_2\text{N}=\text{CMe}_2)_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$, $(\text{Ph}_2\text{N}=\text{CMe}_2)^+$ – катион N,N-дифенилпропан-2-иминиума) и проведено их ИК-спектроскопическое, рентгеноструктурное и кристаллохимическое исследование. Соединение кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 10.0777(2)$, $b = 17.2246(3)$, $c = 18.4883(3)$ Å, $\beta = 93.0260(10)^\circ$, $R = 0.0271$.

Определение координационных чисел всех атомов осуществлялось методом пересекающихся сфер [1]. В структуре $(\text{Ph}_2\text{N}=\text{CMe}_2)_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ атомы урана двух кристаллографических сортов занимают позицию с симметрией C_p (межатомные расстояния $d(\text{U}=\text{O})$ составляют 1.778(1) и 1.768(2) Å для атомов U(1) и U(2) соответственно), а их координационные полиэдры представляют собой тетрагональные бипирамиды состава UO_2Cl_4 . Полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД) атомов урана имеют форму незначительно искаженных тетрагональных призм с объемами 12.5 и 12.6 Å³ для атомов U(1) и U(2) соответственно.

Урансодержащие одноядерные группировки $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ относятся к кристаллохимической группе AM_4^1 ($A = \text{UO}_2^{2+}$) [2] и соединены в каркас за счет электростатических взаимодействий с внешнесферными катионами. Подчеркнем, что к настоящему моменту в структурной базе данных [3] отсутствуют какие-либо сведения о соединениях, содержащих в своем составе катион $\text{Ph}_2\text{N}=\text{CMe}_2^+$.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в структуре $(\text{Ph}_2\text{N}=\text{CMe}_2)_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ осуществлен с помощью метода молекулярных ПВД [4]. Согласно полученным данным, в кристаллической структуре $(\text{Ph}_2\text{N}=\text{CMe}_2)_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ реализуется только 10 различных типов невалентных взаимодействий, из которых наибольший суммарный парциальный вклад, равный 42, 30, 14 и 10%, вносят контакты Н/Н, Н/Cl, С/Н и Н/О соответственно. Роль остальных межмолекулярных взаимодействий (Н/У, N/Cl, C/Cl, N/O, C/O и C/C) незначительна и составляет менее 2%.

В ИК спектре соединения $(\text{Ph}_2\text{N}=\text{CMe}_2)_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ присутствует узкая интенсивная полоса в области 912 см⁻¹, которая отвечает антисимметричным валентным колебаниям катионов уранила ν_3 . Отметим, что согласно расчету по Бэджероподобному уравнению величина $d(\text{U}=\text{O}) = 1.768$ Å, найденная из ИК-спектроскопических данных, хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А., Журн. неорган. химии, 1997, **42**, 2036.
2. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Acta Crystallorg, 2009, **65**, 45.
3. CSDS, Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge 2021).
4. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б., Пушкин Д.В., Журн. физ. химии, 2011, **85**, 914.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда, проект № 20-73-10250.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЙОДА МЕЖДУ ПАРОМ И ЖИДКОСТЬЮ В ЗАЩИТНОЙ ОБОЛОЧКЕ ВВЭР

Хорошилова К.Д., Сазонов А.Б., Грачев В.А., Быстрова О.С., Сорокопуд М.О.

*Научный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, дом 1,
krissi95@yandex.ru*

При работе АЭС с реактором типа ВВЭР в теплоносителе первого контура накапливаются радиоактивные изотопы, в частности, изотопы йода (^{129}I – ^{135}I). В ходе аварии с течью теплоносителя первого контура изотопы йода попадают вместе с теплоносителем в пространство под защитной оболочкой реакторной установки. При проведении радиологического анализа аварии расчет выброса изотопов йода в окружающую среду проводится с использованием коэффициента распределения (КР) йода между паром и раствором приямка защитной оболочки. Значение КР зависит от температуры, давления, мощности поглощенной дозы излучения радионуклидов, а также от рН раствора приямка и общей концентрации йода. КР является комплексным показателем, характеризующим летучесть всех существующих на данный момент химических форм йода. Поэтому для анализа радиационных последствий необходимо знать для текущих условий как индивидуальные коэффициенты распределения более или менее летучих форм йода, так и их концентрации в обеих фазах.

Настоящая работа посвящена созданию методики, позволяющей рассчитывать КР йода между раствором приямка и атмосферой защитной оболочки с учетом параметров, изменяющихся в ходе аварии и влияющих на значения КР.

Методика расчета содержания химических форм йода в растворе приямка базируется на решении модельной системы уравнений химической кинетики в водной фазе. Рассматриваемый набор частиц включает основные химические формы йода, воду и продукты ее радиолиза, а также промежуточные активные частицы, в том числе йодсодержащие. Все реакции в модели представляются как бимолекулярные.

Модель превращений в газовой фазе также представляет собой систему дифференциальных уравнений, записанных для концентраций компонентов влажного воздуха и продуктов его радиолиза (включая промежуточные частицы), а также летучих форм йода и продуктов их радиационно-индуцированных превращений. Все реакции в газе представляются как тримолекулярные.

После добавления в дифференциальные уравнения для концентраций компонентов дополнительных слагаемых, описывающих межфазный массообмен, объединения и решения при заданных начальных условиях, рассчитываются текущие концентрации химических форм йода в растворе приямка и в паровоздушной среде защитной оболочки, а на их основании – значения КР.

В рамках данной работы был также проведен эксперимент по определению относительной летучести основных химических форм йода методом дистилляции при заданных рН (от 5 до 9) и температурах (от 40 до 90 °С) раствора. Сделано сравнение полученных результатов, касающихся летучести НОI (йодноватистой кислоты), с литературными данными [1], позволившее существенно уточнить значение константы Генри НОI. Показана роль последней в распределении йода при высоких рН.

Литература

1. Sanders R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. – Atmos. Chem. Phys., 2015, 15, p. 4399–4981.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛАБИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ $^{99}\text{Tc}(\text{I})$ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ И ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ

Хохлова А.Р.^{а,б,в} **Мирославов А.Е.**^{а,б,в} **Сидоренко Г.В.**^а **Сахоненкова А.П.**^{а,б,в} **Тюпина М.Ю.**^{а,б,в}

^а *Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., 28, khokhlovaar@gmail.com*

^б *Санкт-Петербургский Государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9*

^в *Озерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, 456783, Челябинская область, Озерск, пр. Победы, 48*

Разработка новых соединений на основе трикарбонильных комплексов технеция является актуальной задачей уже более 20 лет, так как эти комплексы потенциально применимы в ядерной медицине в качестве диагностических препаратов. Ядро $\text{Tc}(\text{CO})_3^+$ удобно для дальнейших модификаций и введения биологических молекул. Период полураспада $^{99\text{m}}\text{Tc}$ составляет 6.04 ч, поэтому необходимо за короткое время получить устойчивые комплексы. Для эффективного получения и применения модифицированных комплексов технеция необходимо знать кинетические особенности получения соединений.

В литературе кинетику замещения лабильных лигандов, в основном, изучают для рения, но для него характерно более медленное протекание реакций, чем для технеция. Наша задача заключается в сравнении кинетики замещения монодентатных лигандов (EtOH, трифенилфосфин) для рения и технеция [1,2].

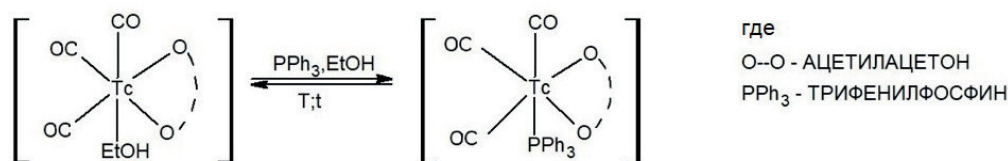


Рисунок 1. Изучение кинетики замещения PPh_3 в $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{acac})(\text{EtOH})]$, где acac – ацетилацетон, PPh_3 - трифенилфосфин

Нами были синтезированы комплексы ^{99}Tc с β -дикетонатным лигандом (ацетилацетон) [3]. Все синтезированные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии (в EtOH) и элементного анализа. Изучена кинетика замещения монодентатных лигандов при различных температурах. Характеристические полосы на ИК-спектре для $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{acac})(\text{EtOH})]$: 2032.8 cm^{-1} (ср), 1917.1 cm^{-1} (с). Характеристические полосы на ИК-спектре для $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$: 2048.3 cm^{-1} (ср), 2009.7 cm^{-1} (сл), 1967.2 cm^{-1} (ср), 1932.5 cm^{-1} (с). Элементный анализ для $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{acac})(\text{EtOH})]$: расщ.: Tc – 30.17%, найдено: Tc – 30.60%. Выход составил 95%. Таким образом, нами получены и охарактеризованы комплексы ^{99}Tc с β -дикетонатным лигандом, а также изучена кинетика образования данного комплекса.

Литература

1. Manicum, A.-L., Alexander, O., Schutte-Smith, M., & Visser, H. G. *Journal of Molecular Structure*. 2020. 127953.
2. G. Paparidis, M. Akrivou, V. Tsachouridou и др. *Nuclear Medicine and Biology*, 2017, **57**, 34-41.
3. Борисова И.В., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н., Щербакова Л.Л. *Радиохимия*, 1991, **4**, 27.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00057.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА С НАНОАЛМАЗАМИ

Чернышева М.Г., Денисик М.Г., Попов А.Г., Бадун Г.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия
chernyshevamg@my.msu.ru

Открытая И. Ленгмюром диссоциация водорода на вольфрамовом катализаторе лежит в основе метода термической активации трития [1] – универсального метода введения радиоактивной метки в различные вещества, в том числе и нанодиазоты [2]. Атомы водорода (трития), полученные на нагретой электрическим током вольфрамовой проволоке, способны не только замещать протий в молекулах мишени, но и взаимодействовать с функциональными группами. В результате при длительной обработке нанодиазотов может происходить изменение химического состава их поверхности.

В работе использовали нанодиазоты, обладающие в водной суспензии положительным электрокинетическим потенциалом, а также подвергнутые дополнительному отжигу на воздухе для образования дополнительных карбоксильных групп на поверхности. Обработку атомарным водородом проводили импульсами по 10 с в течение 4 мин., а затем проводили анализ поверхности с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье.

Показано, что, в отличие от отжига в атмосфере водорода, который приводит к восстановлению карбоксильных групп, при обработке атомарным тритием происходит увеличения интенсивности сигналов, соответствующих $C_{sp^3}H$ -связям, наблюдается уменьшение количества связанной воды, а также восстановление эфирных и ангидридных групп на поверхности нанодиазота. Данные коррелируют с результатами изменения дзета-потенциала, и были подтверждены квантово-химическим расчетом энергий активации в реакциях модельных молекул-производных адамантана с различными функциональными группами, которые присутствуют на поверхности нанодиазотов. Все расчеты производили в программе Orca версии 5.0.0 [3]. Для оптимизации геометрии исходных веществ использовали DFT метод с гибридным функционалом TPSSH и эмпирической поправкой D4, базисный набор - *ta-def2-TZVP*. Для нахождения переходного состояния и последующего расчета энергии активации полученные на предыдущем этапе оптимизированные структуры были использованы совместно с методом NEB. Полученные результаты обсуждаются в докладе.

Литература

1. Badun G.A. et al. // *Radiochimica Acta*. 2012, **100**, 401.
2. Badun G.A. et al. // *Radiochimica Acta*. 2016, **104**, 593.
3. Neese F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. // *J. Chem. Phys.* 2020, **152**, 224108.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-00019).

ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОАЛМАЗ-СОДЕРЖАЩИХ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРОТЕЗА СЕРДЕЧНОГО КЛАПАНА С ПОМОЩЬЮ МЕЧЕННЫХ ТРИТИЕМ СОЕДИНЕНИЙ

Чернышева М.Г.^а, Шень Т.^а, Чащин И.С.^б, Бадун Г.А.^а

^а *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия
e-mail: chernyshevamg@my.msu.ru*

^б *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия*

В кардиохирургии для создания протезов используют биологические ткани, например, бычий перикард. Этот материал имеет много преимуществ перед синтетическими полимерами, однако протезы из перикарда подвержены кальцификации и нуждаются в дополнительном покрытии для предотвращения развития патогенных инфекций. Одним из вариантов такого покрытия является хитозан, который наносится на биоткань в условиях сверхкритического $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Наноалмазы детонационного синтеза имеют очень привлекательные свойства (высокая твердость и прочность, развитая поверхность с большим набором функциональных групп) и могут быть использованы для улучшения механических характеристик биоткани, а также создавать пролонгированный бактерицидный эффект, если их связать с лекарственными препаратами. Мы предлагаем наносить наноалмазы детонационного синтеза или их комплексы с лекарственными препаратами на биоткань, после чего покрывать ее хитозаном или другими биосовместимыми полимерами. Таким образом, конечное покрытие представляет собой полислойную мультифункциональную систему наноалмаз-антибиотик-хитозан.

При создании таких покрытий необходимо знать количество введенных в состав материала наноалмазов и содержание антибиотиков в комплексе. Для успешного применения таких покрытий требуется также проследить за их сохранностью как в модельных экспериментах *in vitro*, так и *in vivo*. Мы предлагаем использовать для этого меченные тритием наноалмазы, лекарственные препараты (антибиотики) и хитозан. Тритий должен содержаться в одном из компонентов покрытия, что позволяет из данных трех параллельных экспериментов получить полную информацию об изменении состава рассматриваемой системы при ее получении и дальнейших испытаниях. Меченные тритием наноалмазы, антибиотики и хитозан получали с помощью метода термической активации трития в условиях, полностью сохраняющих их свойства.

В докладе обсуждается влияние свойств наноалмазов и их комплексов с различными антибиотиками на образование покрытий на поверхности коллагеновой ткани, изменение механических свойств ткани и устойчивость многослойных покрытий в экспериментах *in vivo*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-23-00019).

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ТАЛЛИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

Шалаевский А.А.,^а Демидов Ю.А.^{а,б}

^а Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197022, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

^б Петербургский институт ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт», 188300, Ленинградская обл., г.Гатчина, Орлова роща, 1
iurii.demidov@gmail.com

Исследование химических свойств сверхтяжелых элементов в настоящее время осуществляется методами газовой хроматографии. В этих экспериментах косвенно измеряется энергия адсорбции единичных атомов сверхтяжелых элементов на поверхности золота [1]. После успешной идентификации по химическим свойствам Cn ($Z = 112$) и Fl ($Z = 114$) наибольший интерес вызывает изучение свойств нихония (Nh, $Z = 113$). Малая статистика событий, регистрируемых в этих сложных исследованиях, требует проведения модельных экспериментов с более легкими гомологами сверхтяжелых элементов. Для Nh таким аналогом является таллий. Экспериментальные исследования адсорбции атомов Tl и молекул TlOH были выполнены в работе [3].

В докладе представлены результаты моделирования электронной структуры адсорбционных комплексов Tl и TlOH с кластерами золота. Мы использовали двухкомпонентную теорию функционала плотности в сочетании с псевдопотенциалами малого остова для учёта больших релятивистских эффектов в рассматриваемых системах. Выполнено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными и теоретическими оценками для нихония [4]. Энергия адсорбции атомов Nh на поверхности золота была рассчитана нами из первых принципов [4] и не требует использования экспериментальных данных для Tl. Выполненные расчёты для Tl подтверждают результаты работы [4].

Литература

1. Eichler R., et al. Nature, 2007, **447**, 72.
2. Aksenov N., et al. Europ. Phys. J. A, 2017, **53**, 1.
3. Serov A., et al. Radiochim. Acta, 2013, **101**, 421.
4. Rusakov A., Demidov Yu., Zaitsevskii A Cent. Europ. J. of Phys., 2013, **11**, 1537.

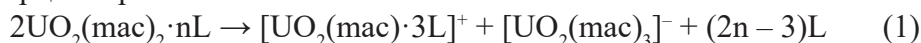
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ МЕТАКРИЛАТА УРАНИЛА С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ

Шимин Н.А.^{а*}, СЕРЕЖКИНА Л.Б.^а, ГРИГОРЬЕВ М.С.^б, СЕРЕЖКИН В.Н.^а

^а Самарский национальный исследовательский университет
им. академика С.П. Королева, 443011, Самара, Академика Павлова 1,
shiminikita.su@gmail.com

^б Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект 31

К настоящему времени изучено строение четырех аддуктов метакрилата уранила $UO_2(mac)_2$ (mac – метакрилат-ион $C_3H_5COO^-$) с амидами [1, 2]. Без учета внешнесферных молекул воды три из них имеют одинаковый стехиометрический состав $[UO_2(mac)_2 \cdot 1.5L]$, где L – карбамид, метилкарбамид или диметилкарбамид. По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов для этих аддуктов характерно диспропорционирование по схеме



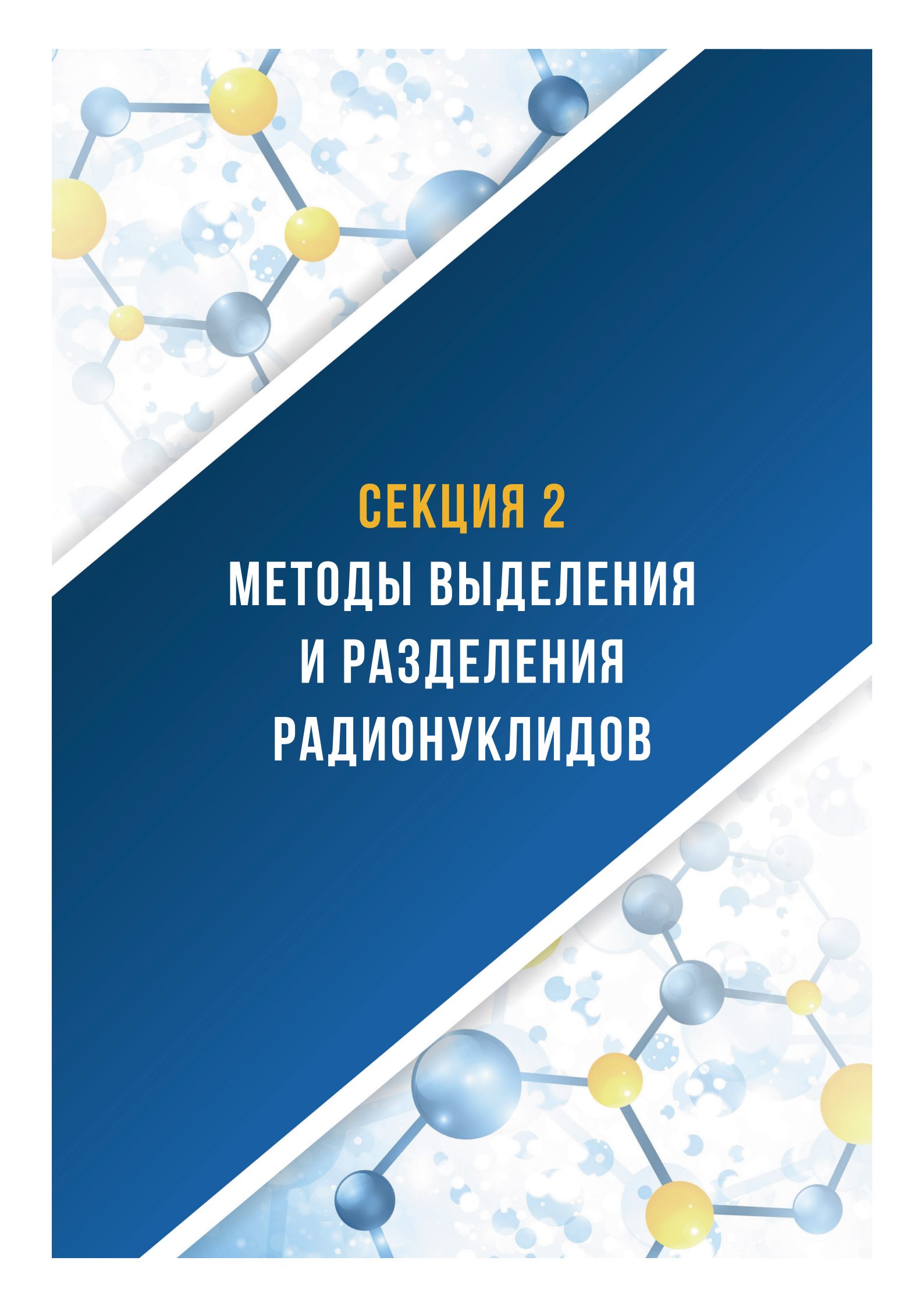
Поскольку диспропорционирование по схеме (1) теоретически возможно только при $n \geq 1.5$, то неудивительно, что еще один известный аддукт $[UO_2(mac)_2 \cdot Tmur]$ (L = Tmur – тетраметилкарбамид [1]), для которого $n = 1$, имеет другое строение.

Для выяснения влияния природы амидов на строение образующихся аддуктов метакрилата уранила нами получены и охарактеризованы два новых представителя семейства $UO_2(mac)_2 \cdot L$, где L – диэтилацетамид (Deaa) (I) или диметилформамид (Dmfa) (II). Кристаллы I и II имеют однотипное строение. В обеих структурах координационным полиэдром единственного независимого атома урана является пентагональная бипирамида UO_7 , на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов UO_2^{2+} . Из пяти атомов кислорода экваториальной плоскости два принадлежат двум бидентатно-мостиковым метакрилат-ионам (тип координации B^2), два входят в состав бидентатно-циклического метакрилат-иона (тип координации B^{01}) и один – в состав молекулы амида (Deaa или Dmfa) с монодентатным типом координации M^1 . Основная структурная группировка – димеры $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$, относится к кристаллохимической группе $AB^2B^{01}M^1$ ($A = UO_2^{2+}$, B^2 и $B^{01} = mac^-$, $M^1 = Deaa$ или $Dmfa$) комплексов уранила. Диоксокатионы UO_2^{2+} в структурах почти линейны (угол $O=U=O$ равен $179.2(5)^\circ$ (I) и $179.42(16)^\circ$ (II)). Уранильная группа в структуре II симметрична (расстояния $U=O$ равны 1.760(3) и 1.755(3) Å), в структуре I для UO_2^{2+} наблюдается заметная неравноплечность: $d(U=O)$ равны 1.680(13) и 1.735(10) Å.

Анализ невалентных взаимодействий в кристаллах I и II был проведен с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле [3, 4], причем установлено, что из 15 возможных контактов реализуются только 8.

Литература

1. СЕРЕЖКИНА Л.Б., ГРИГОРЬЕВ М.С., ШИМИН Н.А., КЛЕПОВ В.В., СЕРЕЖКИН В.Н. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 746–757.
2. КЛЕПОВ В.В., СЕРЕЖКИНА Л.Б., ГРИГОРЬЕВ М.С., ИГНАТЕНКО Е.О., СЕРЕЖКИН В.Н. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 982–988.
3. СЕРЕЖКИН В.Н., СЕРЕЖКИНА Л.Б. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 39.
4. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. // Acta Cryst. B. 2012. Vol. 68. № 3. P. 305.



СЕКЦИЯ 2
**МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ
И РАЗДЕЛЕНИЯ
РАДИОНУКЛИДОВ**

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ В КАЧЕСТВЕ РАЗБАВИТЕЛЯ ДЛЯ БЕРКЛИЕВЫХ МИШЕНЕЙ

Абдуллоев Р.Г., Буткалюк П.С., Павлова Е.Ф.

*АО «Государственный научный центр- Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 433510, Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе, д. 9
rgabdullov@niiar.ru*

Производство Cf-252 является продолжительным и многоступенчатым процессом, который занимает большой промежуток времени (6-7 лет). Во время наработки Cf-252 в мишенях накапливается Wk-249, из которого в дальнейшем образуется Cf-249. Данные изотопы могут быть использованы для получения дополнительных порций Cf-252 при облучении в высокопоточном реакторе в течение 20-25 сут.

Реакторная наработка Cf-252 из смеси Wk-249 и Cf-249 сопровождается высоким энерговыделением. Во избежание расплавления мишеней используют разбавители, которые распределяют стартовый Wk-249 и Cf-249 по объёму мишени. Применявшиеся ранее материалы – пеноалунд и кварцевый порошок [1,2], обладают низкой теплопроводностью и создают некоторые сложности при радиохимической переработке, так как нерастворимы в азотной кислоте.

Одним из рассматриваемых вариантов является использование в качестве разбавителя металлических порошков никеля или меди. После нанесения Wk-249 и Cf-249 на порошки из них можно изготавливать мишени в виде таблеток путем прессования. После облучения таблетки предлагается растворять в азотной кислоте, и осаждать калифорний в виде гидроксида в присутствии аммиака, отделяя его от основной массы разбавителя. Для очистки от следов солей никеля/меди можно использовать метод катионообменной хроматографии.

В докладе представлены результаты экспериментов, проведенных с использованием солей церия и европия, являющихся химическими аналогами берклия и калифорния соответственно, и экспериментов с микроколичествами Cf-249.

Литература

1. Ю.Г. Топоров, В.А. Тарасов, А.В. Куприянов и др. Экспресс-метод получения калифорния-252 облучением берклия // Сборник трудов АО ГНЦ НИИАР. – 2018. – №1. – С. 60-68.
2. Ю.Г. Топоров, В.А. Тарасов, А.В. Куприянов и др. Получение калифорния-252 из облученного берклия-249 // Димитровград: Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» (отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2017 г.). – 2018. – С. 136-139.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЭКСТРАКЦИИ ДОЛГОЖИВУЩИХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ОЯТ МЕТОДОМ ИК НПВО

Александров Т.С., Тимошенко В.В., Бречалов А.А., Смирнов И.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
198504, Петергоф, Университетский проспект 26,
st077084@student.spbu.ru

Изучение методов разделения и концентрирования редкоземельных элементов и радионуклидов являются в настоящее время крайне востребованным. Эффективное разделение радионуклидов необходимо для совершенствования технологии утилизации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и высокоактивных отходов (ВАО) [1]. Метод экстракции является одним из самых эффективных и экспрессных методов разделения и концентрирования, и важнейшей характеристикой экстракции является её скорость.

Цель данной работы – изучение кинетики экстракции долгоживущих компонентов ОЯТ и ВАО, на примере нитратов европия, цезия и стронция, различными классами органических экстрагентов (триалкилфосфиноксиды, краун-эфиры, карбамоилфосфиноксиды) методом инфракрасной спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением (ИК НПВО), а также определение коэффициентов распределения для разных экстракционных систем. При нарушенном полном внутреннем отражении часть излучения попадает в образец и затем идёт на детектор. Благодаря этому метод ИК НПВО не требует пробоподготовки и позволяет использовать небольшие количества анализируемых веществ. В данной работе было проанализировано влияние площади контакта фаз, pH, концентрации экстрагента и экстрагируемого металла на скорость экстракции.

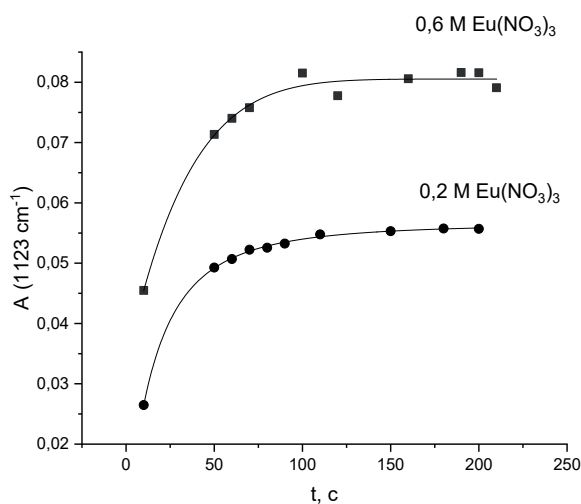


Рисунок 1. Изменение интенсивности абсорбции при экстракции раствора 0,2М и 0,6 М $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в воде 0,6М раствором ТАФО в дихлорэтано

Литература

1. Никитина Ю. В. Исторические ретроспективы и современные тенденции в физической химии, радиохимии и коррозионных исследованиях, Москва 2020, с 31-86

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 20-13-00143. «Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Методы анализа состава вещества».

РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЕ ПОЛУПРОТИВОТОЧНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СХЕМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ МОНОИЗОТОПНОГО ЛЮТЕЦИЯ-177 ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ ИТТЕРБИЕВЫХ МИШЕНЕЙ

Амбул Е.В.^{а,б}, Голецкий Н.Д.^а, Наумов А.А.^а, Пузиков Е.А.^а, Афонин А.М.^б

^аАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», 194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д.28,
ambyllisa@khlopin.ru

^бСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190005, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 24-26/49

Данная работа направлена на создание экстракционной схемы процесса разделения Yb и Lu. Целью работы является разработка и проверка эффективности экстракционной технологии для наработки прекурсора радиофармпрепарата ¹⁷⁷Lu из облученных иттербиевых мишеней массой до нескольких грамм.

Новую технологию испытали на модельных и реальных растворах на каскаде центробежных экстракторов. В работе [1] представлены исследования экстракционной системы на основе P507 (моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты) из азотнокислых растворов. По полученным результатам рассчитаны значения констант равновесий экстракции, а также проведена оценка применимости данной системы для разделения лютеция и иттербия.

Учитывая полученный коэффициент разделения лютеция от иттербия 1,4, было принято решение использовать схему экстракционного разделения лютеция в полупротивоточном режиме с подвижной органической фазой. Для оценки дальнейшей перспективы использования вышеуказанной схемы была произведена обкатка центробежного экстрактора с целью определения оптимальных характеристик экстракционного процесса. Полученные данные были использованы при написании программы для расчета различных систем в полупротивоточном режиме. По рассчитанным оптимальным характеристикам (концентрация HNO₃, концентрация Yb в исходном растворе (масса мишени), число ступеней, концентрация экстрагента, объемы органической и водной фаз, расход) создан экстракционный стенд и проведено разделение лютеция от иттербия на модельных растворах. Сравнение экспериментальных и расчетных данных показало, что отклонение экспериментальных данных от ожидаемых составило не более 10 %, что подтвердило адекватность математической модели.

Были проведены стендовые опыты по выделению лютеция из облученных мишеней, содержащих до 500 мг и 20 г Yb. При анализе результатов эксперимента с 500 мг Yb мишенью было выявлено, что разделение возможно за 5 часов с выходом лютеция до 90 %, при этом во фракцию лютеция выходит до 4 % (20 мг) Yb. А испытания на 20 г Yb мишени с меткой облученного высокообогащенного ¹⁷⁶Yb позволяют достигнуть за 18,5 ч работы до 82 % химического выхода по ¹⁷⁷Lu. Оба эксперимента показали удовлетворительный результат и подтвердили возможность выделения ¹⁷⁷Lu из облученных иттербиевых мишеней.

Литература

1. Е.В. Амбул, Н.Д. Голецкий, А.И. Медведева, А.А. Наумов, Е.А. Пузиков, М.А. Афонин, Д.Н. Шишкин Экстракция иттербия и лютеция растворами моно-2-этилгексилевого эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты в углеводородах из азотнокислых растворов и ее математическое описание // Радиохимия. 2022. Т. 64. №3. С. 1-8

ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИЯ-223 МЕДИЦИНСКОЙ ЧИСТОТЫ ИЗ ОБЛУЧЕННОГО РАДИЯ-226

Андреева А.А.,^{а,б} Корсакова Н.А.,^а Легин Е.К.,^а Лумпов А.А.,^а Мирославов А.Е.^{а,б}

^а АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт – Петербург, 2-й Муринский пр., 28
aliceand@khlopin.ru

^б Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

Изотоп ^{223}Ra в мировой практике применяется в качестве альфа-эмиттера для терапии метастатического рака предстательной железы (МРПЖ). В настоящее время на рынке представлен единственным препаратом Xofigo компании Bayer AG [1]. Во всех известных сообщениях ^{223}Ra получают из труднодоступного ^{231}Pa . В 2018 г. в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» передан федеральный запас облученного в реакторе в 1960-е гг. ^{226}Ra , в котором в значительных количествах наработан ^{227}Ac – материнского радионуклида для ^{223}Ra . Процесс извлечения ^{223}Ra из раствора ^{227}Ac хорошо исследован и описан в литературе [2]. Основной проблемой является выделение и очистка ^{227}Ac из облученного ^{226}Ra ввиду присутствия в больших количествах ^{226}Ra , его дочерних долгоживущих нуклидов ^{210}Pb , и ^{210}Po , а также наработавшегося ^{229}Th . Содержание данных примесей в итоговом ^{223}Ra не должно превышать тысячных процента для использования его в медицинских целях.

В результате исследований, проведенных в Радиевом институте, были разработаны две альтернативные технологии, позволяющие получать ^{223}Ra медицинского назначения: ториевая и актиниевая. На первой стадии, независимо от выбора технологии, облученную мишень растворяют и осаждают основную часть радия. При этом в надосадочном растворе остается актиниевая фракция.

По ториевой (ионообменной) технологии из актиниевой фракции на сильноосновном анионите (АВ-17, DOWEX-1) из 8 М азотной кислоты селективно извлекают ^{227}Th , из которого в дальнейшем накапливается ^{223}Ra , который отделяют от ^{227}Th на сильноосновном анионите из 8 М азотной кислоты.

Вторая технология основана на комбинации экстракционной хроматографии и анионообменной сорбции. Применение на первой стадии экстракционно-хроматографической смолы на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) позволяет при небольшом объеме элюата эффективно очистить ^{227}Ac от значительных количеств ^{210}Pb и ^{226}Ra . Очистку ^{227}Ac от следовых количеств ^{210}Po ^{210}Pb проводят на сильноосновном анионите (АВ-17, DOWEX-1) или ТОДГА из солянокислых растворов.

В очищенных растворах ^{227}Ac накапливают ^{223}Ra , отделяют его от ^{227}Ac на картриджах DGA из 4-6 М азотной кислоты. ^{223}Ra после дополнительной глубокой доочистки от следов ^{227}Ac может применяться для изготовления радиофармацевтического лекарственного препарата.

Литература

1. EP2733705A1 Isotope preparation method / Goddard Ch. R. (GB): Algeta ASA – №14155426.1: fil/29.04.2011: publ. 21.05.2014/ Bull. 2014/21: priority 30.04.2010 №201007353 (GB) – 22 p.
2. Henriksen G., Hoff P., Alstad J. and Larsen R. H. ^{223}Ra for endoradiotherapeutic applications prepared from an immobilized $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$ source // Radiochim. Acta – 2001. – №89 – Pp. 661–666.

ОБОБЩЕННАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭКСТРАКЦИИ ЛАНТАНОИДОВ И ИТТРИЯ В СИСТЕМАХ $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-ТБФ}$, $\text{HCl-NaCl-H}_2\text{O-Суанех 272-P507-}$ ТБФ С УЧЕТОМ АССОЦИИ ЭКСТРАГЕНТОВ И ДИССОЦИИ КИСЛОТ

Афонин М.А.,^а Нечаев А.В.^{а,б}

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, проспект Московский, дом 24-26/49, литер А,
afonin18111956@yandex.ru

^бГруппа Компаний «Русредмет», 198320, Санкт-Петербург, г. Красное Село,
ул. Восстановления, д. 15, корпус 3, литер А

Создана обобщенная термодинамическая модель совместной экстракции редкоземельных элементов цериевой подгруппы, Eu, Gd (РЗЭ) и Y в системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-ТБФ}(100\%)$ и $\text{HCl-NaCl-H}_2\text{O-Суанех 272-P507-ТБФ}$. Отличительные особенности модели – учет ассоциации экстрагентов и учет полученной нами зависимости константы диссоциации азотной и хлороводородной кислот от ионной силы водного раствора без использования коэффициентов активности.

Для расчета концентрационных констант экстракции веществ, диссоциации азотной кислоты и комплексообразования РЗЭ и иттрия с нитрат ионами предложено использовать единые уравнения их зависимости от ионной силы водного раствора. Если ионная сила водной фазы меньше 0,5, то расчет концентрационной константы проводится по уравнению Дебая-Хюккеля (1):

$$\text{Lg}K = \text{Lg}K_0 + A * \mu + \frac{0.505 * \Delta Z^2 * \sqrt{\mu}}{1 + 1.6 * \sqrt{\mu}} + B * C_{\text{extractant}}^y \quad (1)$$

Если ионная сила водной фазы больше 0,5, то расчет концентрационной константы проводится по модифицированному нами уравнению Васильева (2) (уравнению Дебая -Хюккеля) [1]

$$\text{Lg}K = \text{Lg}K_0 + A * \mu + 0.1954 * \Delta Z^2 * \sqrt[3]{\mu} + B * C_{\text{extractant}}^y \quad (2)$$

Определение констант экстракции и параметров неидеальности при помощи программы MULCON проводилось поиском глобального минимума целевой функции, зависящей от рассогласования всех данных экспериментальных и расчетных коэффициентов распределения экстрагируемых веществ. При определении минимума целевой функции применяли ограничения второго рода (соблюдение законов сохранения массы, заряда и соблюдении закона действия масс). Разработанная модель и расчетный метод позволили удовлетворительно, в пределах погрешности измерений, описать изотермы совместной экстракции нитратов и хлоридов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd фосфорорганическими экстрагентами (ТБФ, P507 и Суанех 272), и экстракцию хлорида иттрия экстрагентом на основе P507.

Литература

1. Копырин, А.А. / А.А. Копырин, Е.В. Комаров, М.А. Афонин // Стандартизация условий изучения комплексообразования в растворах. - Красноярск, 23-24 июня, 1982, Тез. докл. симпозиума, Красноярск: Сиб. ТИ, 1982, с.55-56

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ГЕРМАНИЯ ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ МИШЕНЕЙ ГАЛЛИЯ

Баймуханова А.,^{а,б,в} Караиванов Д.В.,^{а,г} Воробьева М.Ю.,^а Магомедбеков Э.П.,^в
Философов Д.В.^а

^аОбъединенный Институт Ядерных Исследований, 141980,
ул. Жолио–Кюри 6, г.Дубна, Россия
ayagoz@jinr.ru

^бИнститут Ядерной Физики РК, 050032, ул. Ибрагимова 1, г. Алматы, Казахстан

^вРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Миусская площадь 9, г.Москва, Россия

^гИнститут Ядерных Исследований и Ядерной Энергетики БАН,
1784, Цариградско шосе 72, г. София, Болгария

Позитрон-излучающий радионуклид ^{68}Ga ($T_{1/2} = 67.71$ мин.) получил широкое применение в молекулярной диагностике на основе молекул DOTA–ТОС/ТАТЕ/НОС для нейроэндокринных опухолей и PSMA для рака предстательной железы [1], [2]. В основном получение ^{68}Ga осуществляется через радионуклидный генератор $^{68}\text{Ge} \rightarrow ^{68}\text{Ga}$. Материнский радионуклид ^{68}Ge ($T_{1/2} = 270.93$ д, ЭЗ 100%) получают на циклотронах по реакциям: $^{69}\text{Ga}(p,2n)$, $^{69}\text{Ga}(d,3n)$, $^{66}\text{Zn}(\alpha,2n)$ [3].

В данной работе была разработана методика выделения изотопов Ge из облученных мишеней ^{nat}Ga . Облучение проводилось на Фазотроне ЛЯП ОИЯИ протонами с энергией 300 МэВ в течении 30 мин. Облученная мишень была растворена в 10М HNO_3 . Радиохимическое выделение Ge проводилось на основе экстракционной смолы DGA (Triskem Int.) в азотнокислой среде. Для дальнейшей очистки и кондиционирования препарата радиогермания использовалась катионообменная колонка (Dowex 50x8).

Литература

1. Banerjee S. R., Pomper M. G. *Applied Radiation and Isotopes*, 2013, 76, 2.
2. Öberg K. *Endocrine*, 2012, 42, 3.
3. Production of long lived parent radionuclides for generators: ^{68}Ge , ^{82}Sr , ^{90}Sr and ^{188}W . – Vienna: IAEA Radioisotopes and Radiopharmaceuticals series, 2010.

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ

Баланцев И.В.,^{а,б} Караван М.Д.,^{а,б,в} Смирнов И.В.^{а,б,в}

^а*Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28
balancev@khlopin.ru*

^б*Санкт-Петербургский государственный университет, 199034,
Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9*

^в*Озерский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета
«МИФИ», 456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48*

Необходимость разделения редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых (ТПЭ) элементов представляет сложную радиохимическую задачу в связи со схожестью их химических свойств и близостью свойств элементов в пределах семейств.

Известны экстракционные методы разделения РЗЭ и ТПЭ в азотнокислых средах. Для внутригруппового разделения актинидов (америция и кюрия) изучались экстракционные системы на основе алкилфенольных производных в карбонатных средах. В настоящей работе изучена экстракционная способность различных полифенольных лигандов, таких как 8-оксихинолин, 2,3-дигидроксинафталин, а также производные каликсаренов, по отношению к РЗЭ и ТПЭ в карбонатных средах.

Максимальные коэффициенты разделения SF для пары Am/Eu получены в случае использования следующих экстракционных систем:

1. 8-оксихинолин в 2-нитротолуоле (SF = 13 при pH = 11,5) или бутилацетате (SF = 14 при pH = 11);
2. 2,3-дигидроксинафталин в бутилацетате (SF = 4,55 при pH = 12);
3. тетрагидрокситиакаликс[4]арен с этилоксиметильными группами в верхнем ободке в толуоле (SF = 2,5 при pH = 12,9);
4. тетрагидроксикаликс[4]сульфонарен с трет-бутильными группами в верхнем ободке в толуоле (SF = 1,6 при pH = 13).

В отличие от нециклических производных, серусодержащие каликсарены проявили селективность и в паре Am/Cm. Максимальные коэффициенты разделения составили: для тетрагидрокситиакаликс[4]арена с этилоксиметильными группами в верхнем ободке - 8 при pH = 13,4, а для тетрагидроксикаликс[4]сульфонарена с трет-бутильными группами в верхнем ободке - 3 при pH = 13,4.

Таким образом, изученные соединения могут рассматриваться в качестве перспективных экстрагентов для группового выделения и разделения актинидов, а также для разделения РЗЭ и ТПЭ в карбонатных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-63-46006.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СОРБЦИЮ ИОНОВ ЦЕЗИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАГНИТНЫМИ ЦЕОЛИТОВЫМИ КОМПОЗИТАМИ

Драньков А.Н., Балыбина В.А., Шичалин О.О., Папынов Е.К. Тананаев И.Г.

Дальневосточный федеральный университет, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8, tarataychenko.lera@mail.ru

Магнитные наноструктурированные сорбенты на основе композитов цеолита нозеана и магнетита получены методом гидротермального синтеза. Установлено, что в образцах, полученных при гидротермальной обработке в диапазоне 90-150 °С, идентифицируется только одна кристаллическая фаза магнетита, при увеличении температуры обработки до 180 °С, образуется примесная фаза кристаллического цеолита нозеана. По сорбционной емкости стабильных ионов цезия образцы располагаются в ряд $90^{\circ}\text{C} > 120^{\circ}\text{C} \approx 150^{\circ}\text{C} \gg 180^{\circ}\text{C}$. Это обусловлено снижением удельной поверхности композитов со схожим составом (90-150 °С) и существенным изменением химического состава адсорбента, полученного при 180 °С, что приводит к увеличению количества ионообменных центров. Изотермы сорбции (рис.1) ионов цезия достоверно описываются уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, что подтверждает ионообменный механизм сорбции. Показано, что магнитные характеристики цеолитовых композитов позволяют отделять магнитом отработанные адсорбенты от водных растворов.

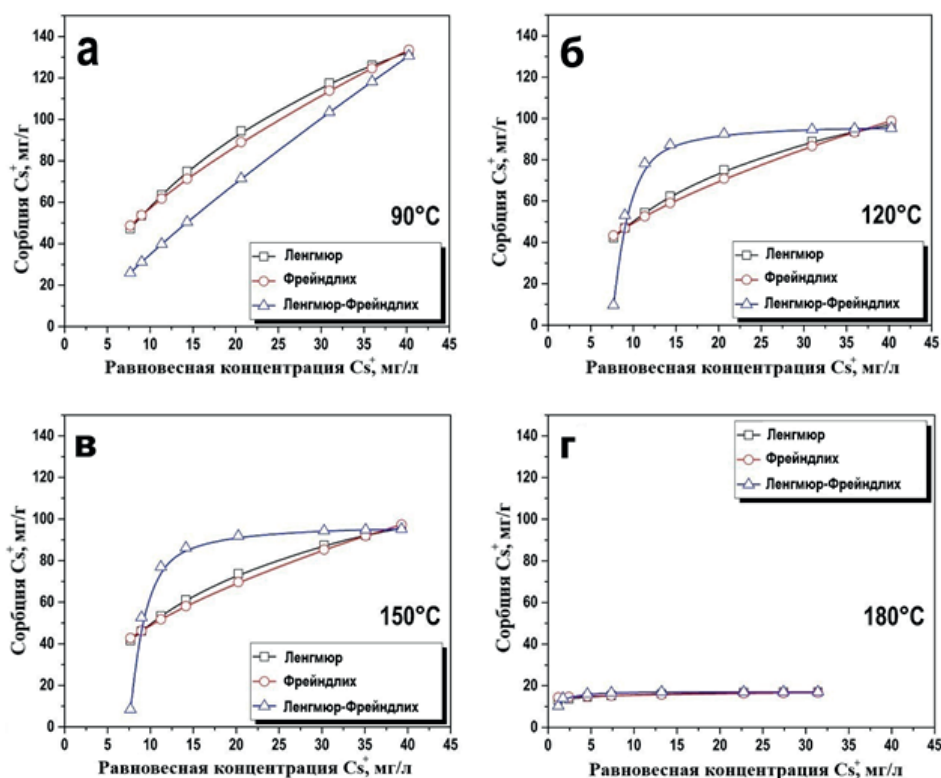


Рисунок 2. Изотермы сорбции стабильных ионов цезия образцами наноструктурированных магнитных композитов, полученных при различных температурах гидротермального синтеза, построенные на основе аппроксимированных экспериментальных значений с использованием уравнений: Ленгмюра, Фрейндлиха, Л-Ф.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема №00657-2020-0006.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА НА АНИОНИТАХ РАЗЛИЧНОЙ ОСНОВНОСТИ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИД-ИОНА

Семенова В.Ю.^а, [Блохин А.А.](#)^а, Михайленко М.А.^б, Мурашкин Ю.В.^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26)

^б Purolite, An Ecolab Company (115093, Москва, Люсиновская ул, 36)

В настоящее время одним из основных методов добычи урана является скважинное подземное выщелачивание. Для извлечения урана из получаемых продуктивных растворов, как правило, используют метод ионообменной сорбции, основанный на применении сильноосновных анионитов. При этом в продуктивных растворах, поступающих на извлечение урана, может присутствовать хлорид-ион, его содержание более 2 г/л считается уже проблематичным, в то время как на некоторых месторождениях содержание хлорид-иона в продуктивном растворе может достигать и 22 г/л. Например, в России, в Курганской области, месторождение Добровольное (АО «Далур») отличается повышенной минерализацией, вследствие чего содержание хлорид-иона в продуктивных растворах составляет 7–9 г/л.

Присутствие хлорид-иона в растворах приводит к заметному снижению ёмкости анионитов по урану и к ухудшению технико-экономических показателей всего процесса. Решить эту проблему можно путём выявления анионитов, сохраняющих достаточно высокую ёмкость по урану при сорбции из растворов, содержащих хлорид-ион.

Целью работы является исследование влияния хлорид-иона и железа(III), обычно присутствующего в реальных продуктивных растворах, на сорбцию урана 9 образцами анионитов, различающихся природой матрицы и составом функциональных групп, выявление наиболее эффективных анионитов для сорбции урана из растворов, содержащих хлорид-ион, исследования возможности десорбции урана из анионитов растворами различного состава и оценка результатов, достигаемых при извлечении урана из модельного раствора в многоступенчатом режиме

Установлено, что:

- повышение концентрации хлорид-иона в растворе приводит к заметному снижению ёмкости по урану всех опробованных анионитов;
- повышение концентрации железа(III) в растворах, не содержащих хлорид-ион, приводит к незначительному снижению ёмкости анионитов по урану, но при увеличении концентрации хлорид-ионов в растворах отрицательное влияние железа(III) усиливается.

Выявлен анионит, который по способности к сорбции урана из сульфатных растворов, содержащих одновременно хлорид-ион и железо(III), существенно превосходит остальные опробованные аниониты. Подобран состав раствора, применение которого обеспечивает достаточно полную десорбцию урана из этого анионита. При изучении кинетики сорбции урана на этом анионите определены время полуобмена 40 мин. и значение эффективного коэффициента внутренней диффузии урана $6,3 \cdot 10^{-8}$ см²/с.

Показано, что ёмкость выбранного анионита по урану за 8 ступеней контакта с модельным раствором состава, в первом приближении соответствующего усреднённому составу реальных продуктивных растворов, достигает 64,6 мг/г, а степень десорбции урана из анионита за 2 ступени контакта – 98 %.

ОБРАЗОВАНИЕ «ТРЕТЬЕЙ ФАЗЫ» В ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНКАХ С ДЭГФК ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ РЗЭ

Бобровская К.С., Кузнецов Р.А.

*Научно-исследовательский технологический институт им. С.П. Капицы УлГУ,
432048, Ульяновск, Университетская набережная, 1, корп.4
Ks.bobrovskay@yandex.ru*

Образование полимерных гелеобразных соединений (третьей фазы) при экстракции РЗЭ кислотными фосфорорганическими соединениями достаточно подробно исследовано, поскольку это явление оказывает влияние на работу экстракционных аппаратов. На возможность появления «третьей» фазы при экстракционно-хроматографических разделениях указывают многие авторы, однако экспериментально ее образование в колонках не подтверждено. Попытка устранить этот пробел была предпринята в настоящей работе.

Эксперимент заключался в пропускании азотнокислого раствора нитрата иттербия через смолу LN Resin и последующем анализе методом ИК-Фурье-спектроскопии образцов сорбента, отобранных из разных областей колонки. Спектры образцов сорбента сравнивали с ИК-спектром синтезированного референсного образца ди(2-этилгексил)фосфата иттербия.

Образование полимерных соединений в сорбенте подтверждается регистрацией в спектре исследуемых образцов линий 1189 и 1108 см⁻¹, подобных линиям 1180 и 1104 см⁻¹, наблюдаемым в спектре ди(2-этилгексил)фосфата иттербия, которые соответствуют колебаниям мостиковых -O-(PR₂)-O- связей [1]. Кроме того, в спектре отчетливо прослеживаются линии 1060 и 987 см⁻¹, указывающие на образование связей P-O-P и P-O-C [2]. Полученные данные подтверждают образование полимерных соединений ди-(2-этилгексил)фосфата иттербия в фазе сорбента.

Образование «третьей» фазы неизбежно приводит к изменению параметров распределения элементов в колонке. Это необходимо учитывать при разработке препаративных схем разделения, в частности, – при отделении радионуклидов без носителя от макроколичеств мишеных радионуклидов, например – при выделении ¹⁷⁷Lu из облученного иттербия.

Литература

1. Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. // Радиохимия. 1992. №3. С. 138
2. Lumetta G.J., Sinkov S.I., Krause J.A., Sweet L.E. // J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. №4. P. 1633

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-48-730040

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

Бречалов А.А., Тимошенко В.В., Захаров Т.Н., Ермоленко Ю.Е., Бабитова Е.С.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
st052691@student.spbu.ru*

Одним из основных методов выделения и разделения радионуклидов является жидкостная экстракция, поэтому на сегодняшний день проблема разработки эффективных и избирательных экстракционных систем является актуальной. Однако, существующие экспериментальные методы определения экстракционной способности новых соединений ограничены, так как применение классических подходов к исследованию жидкостной экстракции требует значительных затрат времени и реагентов.

Одной из важнейших характеристик экстракционных систем, потенциально пригодных для разделения близких по свойствам элементов, является селективность. Нами был предложен метод определения избирательности экстракционных систем путём измерения коэффициентов селективности ионо-селективных электродов (ИСЭ). В качестве мембраны электродов использовалась полипропиленовая бумага, импрегнированная органической фазой. В качестве экстрагентов использовались краун-эфир ди-трет-бутилдициклогексано-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) и ди-трет-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6).

Коэффициенты селективности ИСЭ с жидкостной мембраной имеют экстракционную природу, однако уже ранние исследования продемонстрировали несоответствие данных характеристик, особенно для высокоселективных систем [1]. Данную проблему можно решить, используя модифицированный метод отдельных растворов [2].

Значения коэффициентов селективности, полученные потенциометрическим методом, хорошо коррелируют со значениями, полученными методом классической экстракции.

Таблица 1. Сравнение коэффициентов селективности, полученных экстракционным и потенциометрическим методами

Экстрагент	Водная фаза	Разделяемые элементы	$K_{i/j, \text{extr}}$	$K_{i/j, \text{pot}}$
ДТБДБ18К6	HNO ₃ , 3 М	Cs/Rb	0,13	0,15
ДТБДЦГ18К6	HNO ₃ , 0,1 М	Sr/Ba	0,81	0,79
ДТБДЦГ18К6	Вода	Sr/Ba	0,79	0,88

При этом потенциометрические исследования отличаются простотой и экспрессностью, а также требуют минимального количества экстрагента – для импрегнирования полипропиленовой матрицы требовалось около 25 мкл органической фазы. Таким образом, предложенный метод подходит для исследования селективности новых экстрагентов, получение которых в большом количестве затруднительно.

Литература

1. James H.J., Carmack G.P., Freiser H. *Analytical Chemistry*, 1972, **44**, 853-855
2. Егоров В. В. *Российский химический журнал*, 2008, **52**, 37-52

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 20-13-00143).

ОТДЕЛЕНИЕ ^{226}Ra ОТ ПРИМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ BIO RAD AG50X8 В ПРИСУТСТВИИ АММОНИЙНОЙ СОЛИ ЭДТА

Буткалюк И.Л., Буткалюк П.С., Ротманов К.В.

*АО «Государственный научный центр- Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 433510, Ульяновская область, Димитровград, Западное шоссе, 9,
pcbutkalyuk@niiar.ru*

После открытия радия по всему миру было произведено и распространено несколько сотен тысяч радийсодержащих источников, главным образом, для медицинских целей [1]. К настоящему моменту срок их эксплуатации истек, и они подлежат дорогостоящему захоронению. Радионуклид ^{226}Ra с периодом полураспада 1600 лет является ценным сырьем, в частности, для получения альфа-эмиттеров медицинского назначения. Существует возможность переработки источников с целью регенерации ^{226}Ra . Извлечение радия из этих источников в большинстве случаев подразумевает частичное или полное растворение внутренней оболочки и выделение радия из смеси солей.

За основу метода очистки радия решено было взять метод катионообменной хроматографии на сильнокислом катионите в присутствии комплексообразователя – солей этилендиаминтетрауксусной кислоты. Большинство примесей образуют с анионами ЭДТА более устойчивые комплексы, чем радий, поэтому элюируются в первых фракциях. Аналог радия – барий имеет близкие константы устойчивости комплексов с ЭДТА, таким образом, его можно использовать, как индикатор очистки радия, добавляя к раствору радиоизотопную метку ^{133}Ba .

Для определения условий, при которых происходит сорбция радия, были проведены эксперименты по определению коэффициентов распределения радия между катионитом BioRad AG 50x8 100-200 меш и растворами $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ в ацетатно-аммиачном буферном растворе. Были определены зависимости K_d от pH раствора, концентрации ЭДТА и буферного раствора.

Как и предполагалось, при увеличении концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ и pH раствора снижаются коэффициенты распределения, как бария, так и радия. Также было обнаружено, что при фиксированных значениях pH и концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ коэффициенты распределения радия и бария снижаются с ростом концентрации буферного раствора.

Для очистки радия были определены оптимальные условия: сорбция из 0,02 М $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ в 1 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4,5 с последовательным элюированием бария и радия 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ в 0,05 М ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 8,0. В этих условиях $K_d(\text{Ra}) > 10$ и $K_d(\text{Ba}) < 1$. В указанных условиях было очищено 6 опытных образцов ^{226}Ra массой от 8,2 до 21,6 мг. Все полученные препараты ^{226}Ra , согласно данным атомно-эмиссионного анализа, содержат неактивных примесей не более 3,5 % от массы радия.

Литература

1. Mourão R. Management of disused radium sources in Latin America and the Caribbean // Proceeding of WM'03 Conference. February 23-27. 2003. Tucson. USA.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ^{225}Ac

Буткалюк П.С., Москвин А.С., Буткалюк И.Л., Ротманов К.В.

*АО «Государственный научный центр- Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 433510, Ульяновская область, Димитровград, Западное шоссе, 9,
pсbutkalyuk@niiar.ru*

Радиофармпрепараты ^{225}Ac перспективны для лечения многих онкологических заболеваний. Недавние клинические испытания показали, что терапия рака предстательной железы с ^{225}Ac более эффективна, чем терапия с использованием ^{177}Lu . Более того, ее можно использовать для тех пациентов, для которых терапия с ^{177}Lu не дала положительных результатов.

Выделение ^{225}Ac обычно проводят из смеси изотопов тория $^{228,229}\text{Th}$, полученной из облученного радия, или из смеси изотопов $^{232,233}\text{U}$. При получении ^{225}Ac необходимо проводить его отделение от изотопов тория и радия. В данной работе в качестве способа разделения Ra/Ac/Th был выбран метод анионообменной хроматографии на смоле BioRad AG1x8 в среде $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3$. Для установления условий разделения были проведены эксперименты в статическом режиме по определению коэффициентов распределения актиния и радия на анионите в зависимости от концентрации CH_3COOH и HNO_3 . Коэффициент распределения для актиния практически не зависит от концентрации азотной кислоты, но значительно снижается при снижении доли уксусной кислоты в растворе.

Получение опытных партий актиния проводили в два этапа. На первом этапе проводили разделение радия, актиния и тория на анионите BioRad AG1x8 в среде: $\text{CH}_3\text{COOH-HNO}_3$. Фракции, содержащие ^{225}Ac , объединяли, упаривали досуха, остаток растворяли в 0,015 М HCl и проводили дополнительную очистку актиния на сорбенте Ln-resin. Элюировали актиний 0,5 М HCl. Химический выход ^{225}Ac в целевую фракцию составлял 89-99%. Получено четыре образца ^{225}Ac активностью $1,4 \cdot 10^5$, $2,8 \cdot 10^6$, $3,7 \cdot 10^6$, $1,9 \cdot 10^7$ Бк соответственно. Определены их характеристики методами альфа-, гамма- спектрометрии и методом атомно-эмиссионного анализа. Содержание неактивных примесей составило 1,6 мкг/мл, 5 мкг/мл, 0,3, 6,1 мкг/мл соответственно. Содержание $^{228,229}\text{Th}$, определенное методом альфа-спектрометрии с предварительным химическим выделением тория методом анионообменной хроматографии, не превышало $8 \cdot 10^{-3}$ % от активности ^{225}Ac .

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ БЕРКЛИЯ И КАЛИФОРНИЯ ОБЛУЧЕНИЕМ ТЯЖЕЛЫХ ИЗОТОПОВ КЮРИЯ В КАДМИЕВОМ ЭКРАНЕ

Андреев О.И., Тарасов В.А., Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Абдуллов Р.Г., Ротманов К.В., Романов Е.Г., Куприянов А.В., Узиков В.А., Ефимов В.А., Минвалиев Р.Н., Енизеркина А.Ю., Аббязова В.Г., Борзова А.В., Грунин С.В., Баранов А.Ю.

*АО «Государственный научный центр- Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 433510, Ульяновская область, Димитровград, Западное шоссе, 9,
pсbutkalyuk@niiar.ru*

В Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) проводят работы по синтезу сверхтяжелых элементов с использованием мишеней на основе берклия-249 и калифорния-251. Данные изотопы предполагается получать в высокопоточном реакторе СМ-3 облучением смеси тяжелых изотопов кюрия.

Соотношение сечений взаимодействия с нейтронами ядер ^{248}Cm и ^{249}Bk в тепловой и резонансной областях спектра таково, что позволяет при минимизации доли тепловых нейтронов снизить выгорание целевого ^{249}Bk , практически не влияя на скорость его образования. Реакция $^{248}\text{Cm}(n,\gamma)^{249}\text{Cm} \rightarrow ^{249}\text{Bk} + \beta$ происходит преимущественно на резонансных нейтронах, поскольку резонансный интеграл на два порядка больше сечения захвата тепловых нейтронов, реакция же $^{249}\text{Bk}(n,\gamma)^{250}\text{Bk} \rightarrow ^{250}\text{Cf} + \beta$ идет преимущественно на тепловых нейтронах. При этом параллельно с ^{249}Bk нарабатывается калифорний с повышенной долей ^{251}Cf . Это следует из соотношения сечений захвата нейтрона ^{250}Cf и ^{251}Cf в тепловой и резонансной областях энергий.

В рамках данной работы была разработана конструкция мишени, изготовлены и облучены две опытные мишени, содержащие 113,9 мг и 115,5 мг кюрия (7,82 % ^{248}Cm) в виде оксида, смешанного с алюминиевым порошком. Таблетки ($d=7$ мм $h=9$ мм) были запрессованы в кадмиевые стаканы с толщиной стенок 1 мм. Кадмиевый экран эффективно поглощает нейтроны тепловых энергий. Мишени облучали в активной зоне реакторе СМ-3 в течение 41,6 и 70,5 эфф. сут. соответственно.

После выдержки для распада короткоживущих осколков деления, облученный материал был растворен в азотной кислоте. Отделение ТПЭ от алюминия проводили соосаждением их гидроксидов с $\text{Cd}(\text{OH})_2$, который впоследствии селективно растворяли в аммиаке. Далее отделяли радиоактивные изотопы церия сорбцией на анионите в присутствии NaBrO_3 . Затем проводили очистку берклия от калифорния на колонке с Ln-Resin. После повторного осаждения гидроксидов ТПЭ для удаления бромата проводили разделение калифорния и кюрия методом катионообменной хроматографии в присутствии альфа-гидроксиизобутирата аммония (α -НИВА).

Экспериментально определенные выходы целевых радионуклидов на момент окончания облучения составили: для первой мишени Bk – 73 мг/г ^{248}Cm , Cf – 15 мг/г, для второй мишени Bk – 95 мг/г ^{248}Cm , Cf – 27 мг/г. Массовая доля ^{251}Cf составляла 37,6 и 40,4 % соответственно.

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ РЯДА ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ

Васильев А.Н.^{а,б}, Зобнин В.А.^{а,б}, Чудаков В.М.^а

^а *Институт ядерных исследований Российской Академии Наук,
117312, Москва, проспект 60-летия Октября, 7а,
vasiliev@inr.ru*

^б *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1*

Экстракционная хроматография получила широкое распространение для выделения радионуклидов из различных типов проб. Метод основан на использовании сорбентов, состоящих из полимерной органической или неорганической подложки, на которую за счет адгезивных сил нанесен органический экстрагент, не смываемый подвижной водной фазой. Использование таких сорбентов позволяет совместить селективность жидкостной экстракции с простотой операций колоночной хроматографии. При выделении радионуклидов из облученного материала, или их использовании в медицинских генераторах важной характеристикой сорбента является его радиационная стойкость. Многие экстракционно-хроматографические сорбенты разработаны недавно, и в литературе отсутствуют данные по их поведению в условиях высокой дозовой нагрузки.

Проведено сравнение радиационной стойкости экстракционно-хроматографических сорбентов UTEVA Resin, Actinide Resin, Sr Resin, DGA Resin и TRU Resin (Triskem Int.) с сильнокислым катионообменником AG 50 (BioRad). Радиационную стойкость сорбентов оценивали по изменению их основных характеристик – коэффициентов удерживания (k') радионуклидов и общей сорбционной ёмкости – от величины поглощенной дозы (0.3-2.0 МГр). Облучение проводили на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10-С-70 ($E_{\text{э}} = 7$ МэВ) в ИФХЭ РАН (Москва). Облучаемые образцы представляли собой заполненные сорбентом колонки с соляно- или азотнокислым раствором с добавлением или без добавления радионуклидной метки. Химическая устойчивость сорбентов исследовалась по влиянию на их основные характеристики растворов соответствующих кислот (время контакта 60 суток).

Значения коэффициентов удерживания (k') и ёмкости сорбентов определяли методом радиоактивных индикаторов, для чего использовали растворы радионуклида с носителем (ёмкость сорбента) и без носителя (k'). Кроме того, проводили сравнение кривых элюирования, полученных при хроматографическом разделении с использованием облученных и необлученных сорбентов. Результаты экспериментов контролировали методом гамма-спектроскопии.

Результаты настоящей работы актуальны при использовании рассмотренных сорбентов в условиях радиационного воздействия, характеризующегося высокой мощностью дозы, и позволяют оценивать радиационные эффекты на этапе планирования технологии. Кроме того, результаты работы могут представлять интерес для радиационного материаловедения.

Литература

1. Vasiliev A. N. et al. Radiation stability of sorbents in medical $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ generators //Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2021. – Т. 39. – №. 4. – С. 353-372.

ИСПЫТАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАРАБОТКИ КОНЦЕНТРАТА ЦЕРИЯ-144 ИЗ РЕАЛЬНОГО РАСТВОРА ВАО

**Широков А.И., Ворошилов Ю.А., Хасанов Р.Н., Кадочигов К.А., Лукин С.А.,
Чадов С.М., Фадеев С.В., Макаров О.Н., Семенов М.А., Бугров К.В.**

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru

Целью данной работы являлась проверка возможности наработки концентрата ^{144}Ce по разработанной экстракционно-сорбционной технологии, включающей экстракционное извлечение церия (IV) ТБФ из жидких ВАО в динамических условиях и аффинаж концентрата церия сорбционным методом с использованием анионита Purolite A-500U, а также определение его химической и радиохимической чистоты.

Испытания разработанной технологии выделения ^{144}Ce проводили в условиях «горячих» камер завода РТ-1.

Технологический процесс включал следующие стадии: экстракция церия и промывка экстракта на блоке I, восстановительная реэкстракция церия и отмывка реэкстракта на блоке II, реэкстракция урана и других актинидов на блоке III, регенерация оборотного экстрагента на блоке IV. Окисление церия проводили броматом калия в динамическом режиме непосредственно в экстракторе.

В процессе экстракционной переработки был получен реэкстракт ^{144}Ce с коэффициентами очистки от U и Pu не менее 150 и 120 соответственно. Показано, что Ce(IV) эффективно извлекается экстрагентом, степень его извлечения на блоке экстракции составила более 97 %, при этом другие РЗЭ и основные присутствующие в исходном растворе примеси (Cs, Sr, Am, Cm и др.) сбрасываются в рафинат. При восстановительной реэкстракции церия достигается полное его выведение в реэкстракт.

На стадии сорбционного аффинажа нитратный комплекс Ce(IV) извлекается на анионите. Основное количество таких примесей, как ^{95}Zr , ^{95}Nb и $^{106}(\text{Ru}+\text{Rh})$, сбрасывается в фильтрат. На стадии промывки ионита происходит дополнительная очистка от примесей. Десорбция церия проходит полностью при пропускании восьми колоночных объёмов десорбирующего раствора. Коэффициенты очистки ^{144}Ce в итоговом десорбате от ($^{241}\text{Am}+^{238}\text{Pu}$), ^{239}Pu и ^{244}Cm составили 20, 38 и 4, соответственно.

В целом результаты стендовых испытаний подтвердили принципиальную работоспособность экстракционно-сорбционной технологии получения ^{144}Ce из раствора ВАО. Получено около 45 Ки ^{144}Ce в концентрате с расчетной удельной активностью от 180 до 220 Ки/г, показана возможность достижения высокой степени чистоты препарата. Рассчитанные значения показателей по чистоте итогового концентрата ^{144}Ce приведены в таблице 1.

Таблица 1. Рассчитанные значения показателей по чистоте концентратов ^{144}Ce

Продукт	Значения относительной удельной активности, Бк/Бк			
	$\frac{P_{\Sigma \text{ Прим.}}}{P_{\text{Ce-144} + \text{Pr-144} *}}$	$\Sigma \gamma (E_{\gamma} > 1 \text{ МэВ}) / ^{144}\text{Ce}$	$^{244}\text{Cm} / ^{144}\text{Ce}$	$^{241}\text{Am} / ^{144}\text{Ce}$
Десорбат ^{144}Ce	$0,759 \cdot 10^{-3}$	$< 7,93 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-5}$	$4,67 \cdot 10^{-5}$
* Соотношение тепловой мощности.				

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ N,O-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ An(III)/Ln(III)

Герасимов М.А., Матвеев П.И., Евсюнина М.В., Лемпорт П.С., Петров В.Г.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
119234, Москва, Ленинские горы, 1с3
mishasmt@mail.ru

Одна из главных проблем современной радиохимии – обращение с высокоактивными отходами (ВАО), образующимися в ходе переработки отработавшего ядерного топлива с помощью PUREX-процесса. Концепция фракционирования, разработанная для снижения суммарной радиоактивности захораниваемых отходов, подразумевает разделение Am(III), Cm(III) и лантаноидов(III).

Наиболее подходящим методом для решения данной задачи в химической технологии является жидкостная экстракция. Изучение влияния природы растворителя на параметры экстракционных систем позволит расширить круг используемых лигандов и подобрать оптимальные параметры для полного выделения и разделения An(III)/Ln(III).

В данной работе было исследовано влияние диэлектрической проницаемости растворителя на параметры разделения Am(III), Cm(III) и лантаноидов(III) в экстракционной системе на основе N,O-донорного лиганда PhenCl (Рис.1.)

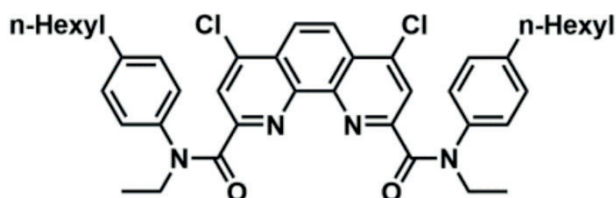


Рисунок 1. Структурная формула N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил-фенил)-диамид 1,10- фенантролин-4,7-дихлор-2,9-дикарбоновой кислоты (PhenCl)

В ходе работы были установлены коэффициенты распределения Am(III), Cm(III) и Ln(III) в хлороформе, 1,2-дихлорэтане, толуоле, нитробензоле, октаноле-1, додеканоле-1, 1H,1H-перфторгептанол-1, 1-нитро-3-(трифторметил)бензоле (Ф-3).

Было исследовано комплексообразование: определены сольватные числа для Eu(III), Am(III) с PhenCl в каждом растворителе, а также проведено спектрофотометрическое титрование Eu(III) с PhenCl. Показано, что, в зависимости от используемого органического растворителя, соотношения М:Л (Металл:Лиганд) различны [1-3].

Литература

1. Cao S., Wang J., Tan C. et al. Solvent extraction of americium(III) and europium(III) with tridentate N,N-di-alkyl- 1,10-phenanthroline-2-amide-derived ligands: extraction, complexation and theoretical study // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 10560–10568.
2. Ustynyuk Y.A., Borisova N.E., Babain V.A. et al. N,N'-Dialkyl-N,N'-diaryl-1,10- phenanthroline-2,9-dicarboxamides as donor ligands for separation of rare earth elements with a high and unusual selectivity. DFT computational and experimental studies // Chem. Comm. 2015. V. 51. I. 35. P. 7466–7469
3. Alyapyshev, M., Babain, V., Eliseev, I., Kenf, E.; Tkachenko, L. New Polar Fluorinated Diluents for Diamide Extractants // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. V. 310 (2). P. 785–792.

ОПТИМИЗАЦИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ-99 В ЖИДКИХ АЗОТНОКИСЛЫХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДАХ

Глушков Е.Д., Лексина У.М., Матвеев П.И., Петров В.Г.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра радиохимии
119234, Москва, ул. Ленинские горы, 1 с.10,
egorunium@gmail.com*

^{99}Tc является одним из основных долгоживущих изотопов, содержащихся в жидких отходах ядерно-топливного цикла. В своей наиболее устойчивой форме пертехнетат-аниона TcO_4^- он обладает высокой миграционной подвижностью в почве и грунтовых водах, обуславливая их радиационное загрязнение [1].

Необходимым условием для исследования экстракции TcO_4^- является его точное определение в исследуемых образцах. Наиболее распространенным методом определения технеция-99 – чистого β^- -излучателя – является жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия (ЖСС) [2]. Проведение ЖСС-анализа в условиях раствора сложного состава, каким является раствор ВАО, осложняется протеканием различных процессов гашения. Было рассмотрено определение технеция-99 в двухфазных системах – «метанитробензотрифторид/имитатор ВАО»

Была доказана невозможность определения технеция-99 в органической фазе, так как используемый растворитель, 3-нитробензотрифторид в больших концентрациях, выступал в роли химического гасителя, что послужило причиной выдвижения гипотезы о влиянии органического растворителя на определение технеция-99 и в водной фазе. Было проведено исследовано влияние химического и цветового гашения на процесс определения технеция-99 в водной фазе, среди химических гасителей были рассмотрены органические молекулы с электроноакцепторными группами: 3-нитробензотрифторид (“F-3”), цианобензол, бромбензол и нитробензол; цветовое гашение обуславливалось присутствием в растворе, согласно информации о составе технологических растворов, нитратов Nd(III) , Pr(III) , UO_2^{2+} , Ni(II) , Fe(III) . Была установлена зависимость величины параметров гашения от растворимости органических гасителей в воде при различных концентрациях HNO_3 .

Таким образом, полученные результаты позволяют вводить поправку на гашение при определении пертехнетат-иона в растворах, содержащих рассмотренные органические растворители. Это может быть использовано при анализе образцов, полученных при извлечении TcO_4^- из жидких высокоактивных отходов ядерно-топливного цикла.

Литература

1. Chaudhury S., Mishra V. G., Shah D. J. Highly selective separation of pertechnetate from waste water // Journal of Water Process Engineering. 2019. (31). С. 100896.
2. Lawson B. L., Powell C. R., Pinkerton T. C. Quantification of ^{99}Tc by liquid scintillation counting: An evaluation of chemical quenching by liquid chromatographic eluents // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters. 1985. № 2 (94). С. 71–86.

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ДИНАМИЧЕСКОМ МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева, 301665, Новомосковск, Дружбы 8,
Elena-Golubina@mail.ru*

Жидкостная экстракция широко используется для выделения, концентрирования и разделения элементов. В технологии редкоземельных элементов (РЗЭ) процесс экстракции проводят в эмульсионном режиме, используя в качестве экстракционных реагентов чаще всего ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) или трибутилфосфат (ТБФ). Известно, что при извлечении РЗЭ растворами Д2ЭГФК нередко формируются межфазные взвеси, блокирующие межфазную поверхность и снижающие скорость экстракции. Межфазные образования, так называемые «медузы», накапливаются в сборниках высокоактивных жидких отходов и могут привести к локальным перегревам и выбросам. Образующийся в зоне расслаивания осадок нарушает работу экстракторов, снижает их производительность, длительность бесперебойной работы. В случае ТБФ образование межфазных взвесей незначительное и их влияние на скорость процесса невелико. Однако при использовании Д2ЭГФК образование стойких эмульсий происходит нередко.

В данном сообщении представлены результаты исследования влияния механических колебаний в динамическом межфазном слое на скорость процесса экстракции некоторых РЗЭ.

Для оценки влияния механических колебаний на процесс экстракции РЗЭ будем использовать коэффициент ускорения экстракции (E), определяемый при заданном времени соотношением концентраций РЗЭ в органической фазе при колебательном воздействии «резонансной» частоты в динамическом межфазном слое и его отсутствию.

Граница раздела системы жидкость/жидкость при наличии распределяемого элемента не является неподвижной. Возникает и развивается спонтанная поверхностная конвекция (СПК), которая может проявляться в осцилляции межфазной поверхности. Если к системе подвести дополнительную энергию в виде колебаний определенной частоты, то возникает «резонанс», который приводит к повышению количества извлеченного элемента. Предварительными исследованиями определены «резонансные» частоты и установлена зависимость E от внешних факторов. Если экстракционным реагентом является ТБФ, то с течением времени E снижается с 5 до 1,5, ввиду снижения интенсивности СПК, причем при более низких концентрациях в системе извлекаемого элемента и экстракционного реагента E выше. В случае использования ТБФ не замечено различие в величинах E при экстракции РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп. Если экстракционным реагентом является Д2ЭГФК, то зависимость E от времени сначала снижается (с 5 почти до 1), затем выходит на постоянство и далее возрастает примерно до 4. Полученные зависимости обусловлены влиянием механических колебаний на ряд процессов, развивающихся в системе, а именно, СПК, формирование динамического межфазного слоя, изменения гидродинамической обстановки в динамическом межфазном слое. Величина E и временной диапазон областей зависит от природы РЗЭ и разбавителя, начальных концентраций экстракционного реагента и извлекаемого элемента, а также кислотности среды.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта «Лаборатория «умных» материалов и технологий», номер FSSM-2021-0013.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНОЙ

Густова М.В., Виноградов И.И., Густова Н.С., Нечаев А.Н.

*Лаборатория ядерных реакций им. Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований,
141980, г. Дубна, Московская обл., Жоллио Кюри д.6
e-mail: gust@jinr.ru*

Определение содержания цезия в объектах окружающей среды, продуктах питания, а также разработка новых методов очистки от него природных и сточных вод представляется актуальной задачей. Изотоп ^{137}Cs является одним из опасных техногенных радионуклидов, поскольку цезий, как химический аналог калия, способен замещать его в биохимических процессах.

Металлизированная полиэтилентерефталатная трековая мембрана с нанокаркасом из хитозана, модифицированного ферроцианидным комплексом состава $\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, предложена в качестве сорбционного материала для извлечения цезия, в том числе и радионуклида ^{137}Cs , из водных растворов.

Сорбция цезия модифицированной трековой мембраной (МТМ) из модельных водных растворов CsCl различных концентраций изучалась в статических и динамических условиях.

Содержание Cs на образцах мембран после контакта с раствором определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью настольного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного (XRF) спектрометра S2 PUMA фирмы «Bruker Optik GmbH» с диапазоном определяемых элементов от C до Am , рентгеновской трубкой с Ag -анодом и HighSense SDD LE детектором. Стандартное разрешение детектора составляет 135 эВ (на линии $\text{Mn-K}\alpha$) при скорости счета более 300 000 имп/с. Определение проводилось по аналитической линии Cs-La1 в следующих условиях измерения: атмосфера – воздух, напряжение трубки – 40 кВ, ток – 1 мА, фильтр – Al (500 мкм), время измерения – 100 с.

Контрольные измерения по аналитической линии $\text{Cs-K}\alpha 1$ проводились с помощью стандартного XRF спектрометра фирмы Canberra с радионуклидными источниками возбуждения ^{241}Am ($E=59,6$ кэВ, $T_{1/2}=458$ лет, с общей активностью 27,3 ГБк) и полупроводниковым $\text{Si}(\text{Li})$ детектором с разрешением 145 эВ (на линии $\text{Mn-K}\alpha$), время измерения образца – 600 с.

Оба спектрометра были предварительно откалиброваны на аналогичных с исследованными образцами по геометрии и матричным эффектам стандартных образцов.

Изучена кинетика процесса сорбции цезия на МТМ, а также оценен вклад в процесс сорбции каждого компонента мембраны на разных стадиях модификации. Отмечено, что трековая мембранная основа с толщиной пленки 23 мкм и диаметром пор 0,3 мкм выступает в роли «сита», способного задерживать коллоидные микрочастицы, содержащие цезий, а сорбционный слой из хитозанового нановолоконного матрикса, модифицированного ферроцианидным комплексом, обеспечивает сорбцию свободных ионов. Предельная сорбционная емкость полученного материала по цезию составила $158,1 \pm 14,8$ мг/м².

ГИБРИДНЫЕ N,O-ДОНОРНЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АКТИНИДОВ

Гуторова С.В., Матвеев П.И., Тригуб А.Л., Кирсанова А.А., Борисова Н.Е., Петров В.Г.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1с3
svetlana.gutorova@chemistry.msu.ru

Переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является важной задачей в рамках экологии и рационального использования природных ресурсов. Для решения этой задачи используются методы жидкостной экстракции. Р-содержащие экстрагенты одними из первых стали использовать для переработки ОЯТ [1]. Трибутилфосфат (ТБФ) используется, как экстрагент для выделения и разделения актинидов в ядерно-топливном цикле, долгое время, но имеет ряд недостатков, поэтому поиск альтернативных экстрагентов для выделения и разделения актинидов продолжается. Новые гибридные N,O-донорные лиганды на основе пиридина (рис.1 а) и фенантролина (рис.1 б) являются перспективными экстрагентами для выделения U(VI) из ОЯТ и разделения U(VI)/Pu(IV).

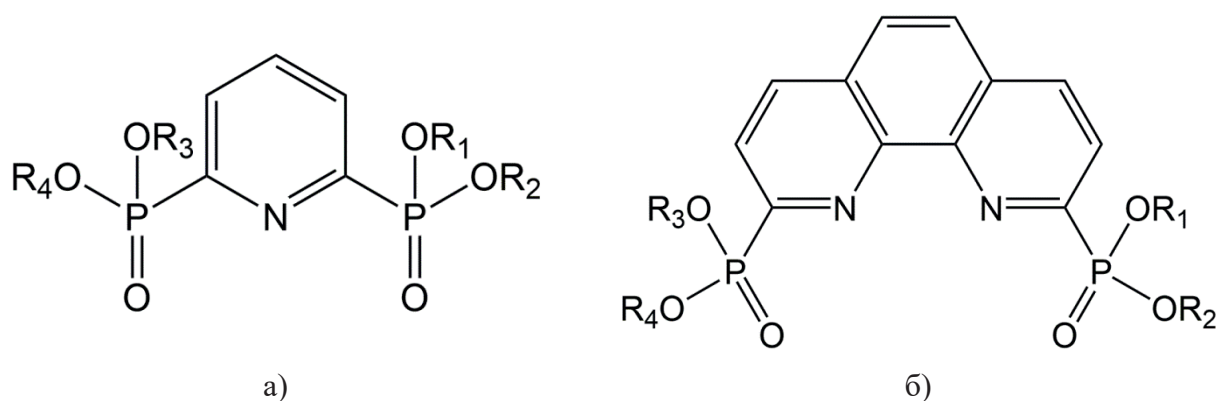


Рисунок 1. Общие формулы исследуемых в работе лигандов: сложные эфиры
а) пиридин-2,6-дифосфоновой кислоты и б) 1,10-фенантролин-2,9-дифосфоновой кислоты

На примере одного представителя из обоих классов мы провели сравнительный анализ. Изучили экстракционную способность обоих лигандов по отношению к U(VI) и Th(IV), как структурного аналога Pu(IV), и определили ёмкости данных экстрагентов по урану и торью. Кроме того, исследовали структурные особенности комплексных соединений, переходящих в органическую фазу. Методом сольватных чисел и спектрофотометрическим титрованием исследовали составы образуемых комплексных соединений выбранных лигандов с $UO_2(NO_3)_2$ и $Th(NO_3)_4$. образуемые комплексы также изучили различными спектроскопическими методами: спектроскопией ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), и спектроскопией протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS).

Литература

1. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. *Chem.Soc. Rev.*, 2017, V. 46, P. 7229-7273.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 20-73-10076.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АКТИНИДОВ ДИАМИДАМИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИН-2,9-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Гуторова С.В.^а, Матвеев П.И.^а, Лемпорт П.С.^а, Тригуб А.Л.^б, Конопкина Е.А.^а, Петров В.Г.^а

^аМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1с3
svetlana.gutorova@chemistry.msu.ru

^бНИЦ “Курчатовский институт”, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

В настоящее время важной задачей атомной энергетики является переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ), позволяющая извлекать уран и плутоний и использовать их вновь в ядерно-топливном цикле. Для решения этой задачи используются методы жидкостной экстракции. Диамиды 1,10-фенантролин-дикарбоновой кислоты (рис. 1) представляются перспективными экстрагентами для группового извлечения актинидов из растворов ОЯТ. Важной особенностью этих лигандов является возможность влиять на их экстракционную способность и селективность путём варьирования заместителей при амидном атоме азота.

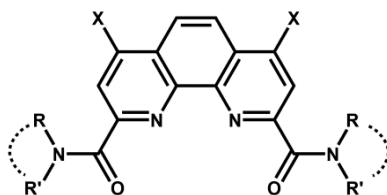


Рисунок 1. Общая формула исследуемых в работе лигандов

Для исследования выбрали лиганды с различными заместителями при амидном атоме азота (R, R'). По экстракционным данным в растворе 1-нитро-3-(трифторметил)бензола наибольшую экстракционную способность по отношению к U(VI), Th(IV) и Pu(IV) проявляет лиганд с алкиларильными заместителями при амидном атоме азота. Кроме того, комплекс этого лиганда с $UO_2(NO_3)_2$ имеет наибольшую константу устойчивости в растворе ацетонитрила. Все выбранные экстракционные системы проявляют высокую ёмкость по урану (40-100 г/л) и являются перспективными экстрагентами для извлечения урана из азотнокислых растворов.

Данные спектрофотометрического титрования и масс-спектрометрии с ионизацией электроспылением подтвердили, что U(VI) и Th(IV) образуют с выбранными лигандами комплексы состава 1:1.

Комплексы с U(VI) были исследованы различными спектроскопическими методами, в частности, спектроскопией ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), спектроскопией в ближней инфракрасной области (ИК), спектроскопией протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) и рентген-структурным анализом (РСА). С помощью совокупности данных EXAFS и РСА было установлено, что для всех выбранных структурных типов лигандов образуются комплексы состава $[LUO_2(NO_3)]^+$ со схожей координацией уранил-катиона в твёрдой фазе и в растворе. С использованием обратного метода Монте-Карло для обработки EXAFS-спектров было показано, что нитрат-анион сильнее взаимодействует с U(VI) в растворе, чем в твёрдой фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации грант №075-15-2019-1891.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА-99 ПОСЛЕ КИСЛОТНОГО РАСТВОРЕНИЯ МИШЕНЕЙ НА СОРБЕНТАХ «ТЕРМОКСИД»

Денисов Е.И.

УрФУ, г. Екатеринбург,
eidenisov@urfu.ru

Разработана двухстадийная технология выделения молибдена-99 с использованием сорбента Т-5(650). На первом цикле осуществляют сорбцию молибдена из раствора, после растворения мишени, при этом уран, алюминий и продукты деления уходят в фильтрат, так как находятся в виде катионных комплексов. После сорбции проводится кислотная и водная промывки сорбента. В качестве десорбирующего раствора молибдена на обоих циклах используется раствор 1 моль/л гидроксида натрия. По окончании процесса десорбции десорбат первого цикла раскисляют до значений pH ~ 1 и подают на второй цикл сорбционного концентрирования, таким путем достигается очистка от радионуклидов йода и других продуктов деления (ПД). Возможна замена сорбента Т-5 на второй стадии повторного концентрирования на сильнокислотный катионит Purolite S-957. Это позволит увеличить $K_{оч}$ по йоду, рутению, цирконию, ниобию. Полученный в лабораторных экспериментах выход – 0,97, говорит об однозначной возможности реализации стадии десорбции Мо с Purolite S-957 бессолевым реагентом – NH_4OH с последующей сублимационной очисткой Мо-99. Таким образом, организация второго цикла сорбции на катионите Purolite S-957 может быть альтернативой сорбенту Т-5 в предлагаемых и вновь разрабатываемых технологиях выделения молибдена.

Для достижения требуемого коэффициента очистки по йоду и по другим ПД можно добавить стадию сублимационной очистки Мо-99 и получать продукт с большим запасом по всем нормируемым примесям, но организация высокотемпературного процесса в горячих камерах – задача, требующая значительных технических усилий и материальных затрат. Более простым путем достижения требуемых $K_{оч}$ по йоду является введение стадии очистки щелочных элюатов на сорбенте Т-5(Ag).

Ожидаемый выход молибдена за две стадии сорбции-десорбции – более 0,85. Потери урана при выделении молибдена, не подлежащие возврату, – не более 0,10%.

Время проведения всех операций 8-9 ч. Предполагаемая очистка по всей сорбционной технологии составит (не менее) от йода $K_{оч} = 10^5$, от рутения $K_{оч} = 10^5$.

Предлагаемая технология была разработана для ПО «Маяк» и, при соответствующем аппаратурно-технологическом оформлении, пригодна для промышленного освоения и способна обеспечить производство молибдена-99 медицинской чистоты.

Литература

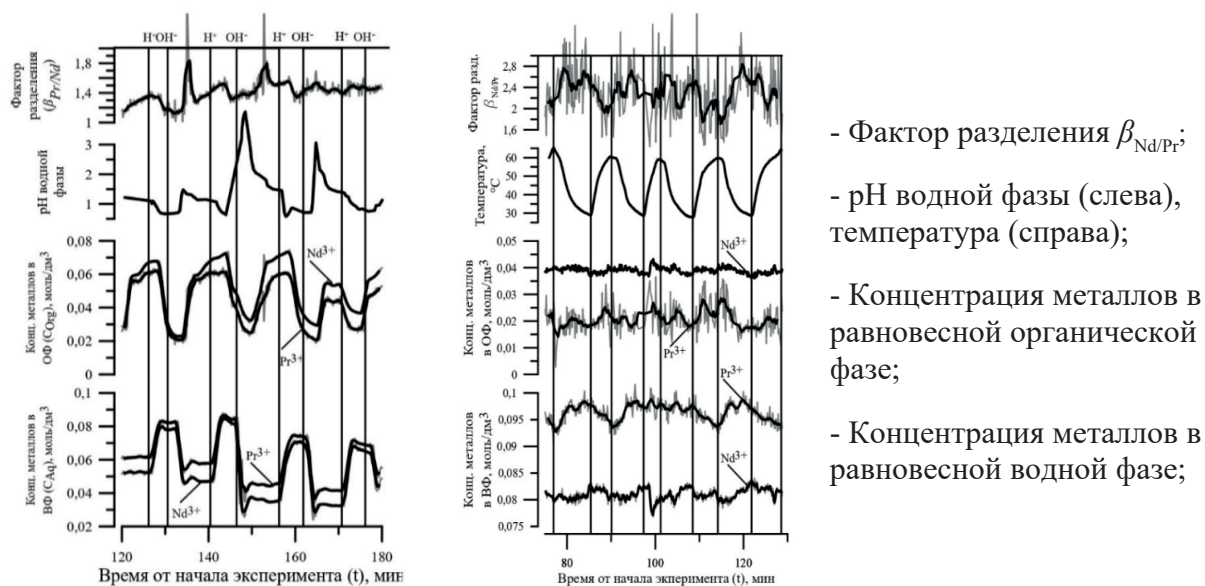
1. С.И. Ровный, М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, Н.Д. Бетенеков, Е.И. Денисов, Л.М. Шарыгин, К.В. Бугров, В.Б. Никипелов. Способ получения концентрата радионуклида ^{99}Mo . Патент на изобретение № 2288516.. Опубликовано – 27.11.2006, Бюл. № 33
2. С.В.Баранов, Г. Ш. Баторшин, М.В. Логунов, Ю.А. Ворошилов, Е.И. Денисов, и др. Способ получения препарата ^{99}Mo . Патент на изобретение № 2560966. Опубликовано – 20.08.2015, Бюл. № 23

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ Nd/Pr В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЭКСТРАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ P507

Дорожко В.А., Афонин М.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 лит. А,
dorozhko.ti@gmail.com

Исследование посвящено развитию нестационарных экстракционных методов с использованием современных фосфорорганических экстрагентов. Предложено экстракционное разделение пары Nd/Pr в нестационарном режиме в хлоридной системе с экстрагентом моно-2-этилгексилловым эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕНЕНР, РС-88А, P507). В работе обсуждены результаты, полученные на экспериментальной установке, которая позволяет в режиме «реального времени» отслеживать влияние на экстракцию циклического изменения физико-химических параметров в реакторе: изменения температуры и изменения значений pH в равновесной водной фазе. Проведено сравнение двух способов проведения экстракции в нестационарном режиме. Результаты некоторых экспериментов на установке представлены на рисунке в виде временных профилей основных параметров системы.



- Фактор разделения $\beta_{Nd/Pr}$;
- pH водной фазы (слева), температура (справа);
- Концентрация металлов в равновесной органической фазе;
- Концентрация металлов в равновесной водной фазе;

Рисунок 1. Влияние циклического изменения параметров в реакторе на равновесную экстракционную систему: pH (слева) и температуры (справа)

При циклическом изменении температуры в реакторе зарегистрировано увеличение $\beta_{Nd/Pr}$ до 2,6. В качестве варианта организации нестационарного экстракционного процесса предложен режим «параметрического перекачивания», при котором извлечение в экстракт Nd на 40% больше, чем при насыщении экстрагента в стационарном режиме.

При циклическом изменении pH в реакторе показано периодическое изменение $\beta_{Nd/Pr}$ в интервале 1,2 - 1,6 \pm 0,1. Введение кислоты способствует неселективной реэкстракции обоих компонентов экстракционной системы.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (0785.00.X6019)

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

Драньков А.Н., Балыбина В.А., Папынов Е.К., Тананаев И.Г.

*Дальневосточный федеральный университет, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8,
Artur.drankov@gmail.com*

В работе проведен синтез композитных материалов на основе смешанных ФЦ К-Ni и К-Zn в составе с силиоксан акрилатной эмульсией и полиэтиленом. Установлено, что фазовый состав материалов характеризуется высокоорганизованной кристаллической структурой, однако ФЦ К-Ni представлен смешанным составом твердой фазы в виде $Ni(ClO_3)_2$ и $K_2Ni[Fe(CN)_6]$. Полученные материалы имеют пористую структуру с размером пор в диапазоне 0.5-8 нм и удельной поверхностью 20.5-72.8 м²/г. Изучены особенности извлечения микро- и макроколичеств катионов Cs⁺, а также радионуклидов ¹³⁷Cs из морской воды в статических условиях (табл.1).

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения (K_p) ¹³⁷Cs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов

Сорбент	Значения K_d ¹³⁷ Cs, см ³ /г на сорбентах		
	0.1 ммоль/дм ³ NaNO ₃	1.0 ммоль/дм ³ NaNO ₃	Морская вода
ФНС-10	8.4×10^4	6.0×10^4	$1,1 \times 10^4$
Термоксид 35	1.2×10^5	8.1×10^4	$3,1 \times 10^4$
ФЦ К-Zn-ПЭ	2.7×10^3	2.2×10^3	4.2×10^3
ФЦ К-Ni-ПЭ	5.2×10^5	1.8×10^5	$3,7 \times 10^4$

Проведена аппроксимация экспериментальных значений сорбции по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и рассчитаны значения предельной сорбции G_{max} и константы адсорбционного равновесия K_1 (табл. 2). Показано, что лучшими сорбционными характеристиками обладают сорбенты, синтезированные с использованием полиэтилена, с достижением степени очистки морской воды от ионов цезия до 99 %. Среднее значение коэффициента распределения цезия в морской воде составляет 3.7×10^4 мл/г при соотношении т/ж – 1000 мл/г, что указывает на перспективность их применения для очистки морской воды от радиоактивного цезия.

Результаты исследования представляют перспективу для синтеза эффективных и практически востребованных селективных сорбентов, получаемых простым и дешевым способом.

Таблица 2. Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитанные после аппроксимации экспериментальных данных

Уравнение	Параметры	ФЦ К-Ni-ПЭ	ФЦ К-Ni-ПЭ-ЭМ	ФЦ К-Zn-ПЭ	ФЦ К-Zn-ПЭ-ЭМ
Ленгмюра	G_{max}	249.34±32.3	172±10.8	246±10.6	253±35.8
	K_1	0.010±0.004	0.73±0.31	0.009±0.003	0.181±0.002
	R_2	0.96	0.95	0.96	0.99
Фрейндлиха	K_f	27.8±5.16	53.98±5.48	24.17±11.54	37.82±10.36
	m	0.236±0.047	0.266±0.024	0.448±0.11	0.299±0.064
	R_2	0.91	0.98	0.88	0.89

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема №00657-2020-0006.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИАМИДОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КИСЛОТ ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ Am(III)

Евсюнина М.В., Матвеев П.И., Лемпорт П.С.

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

В последнее время все острее становится проблема влияния человеческой деятельности на изменение климата, в том числе благодаря высоким выбросам углекислого газа. Атомная энергетика относится к источникам энергии, практически не содержащим CO_2 . Основным недостатком данного способа получения энергии – образование больших количеств высокоактивных отходов (ВАО). Концепция фракционирования и трансмутации рассматривается как один из подходов к обращению с ВАО. Однако для ее осуществления необходимо выполнить разделение америция(III), кюрия(III) и лантаноидов(III), что является сложной задачей, поскольку данные элементы имеют близкие физико-химические свойства. Жидкостная экстракция является одним из наиболее приемлемых промышленных способов гидрометаллургической переработки ВАО. Среди различных экстрагентов особенно выделяется класс N,O-донорных лигандов, в частности, диамиды фенантролиндикарбоновых кислот, экстракционные свойства которых давно изучаются. Данный класс соединений обладает хорошей экстракционной способностью, а также проявляет селективность в отношении разделения америция(III) и лантаноидов(III). Другим преимуществом диамидов на основе фенантролина являются большие синтетические возможности: можно варьировать заместители при амидных атомах азота, а также варьировать заместители в фенантролиновом фрагменте. Однако необходимо понимать, как различные изменения в структуре лиганда будут влиять на экстракционные свойства.

В данной работе были изучены экстракционные свойства двух лигандов на основе диамида 1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты по отношению к лантаноидам(III) и америцию(III). Для ряда лантаноидов и иттрия были синтезированы комплексы в твердом виде. Полученные комплексы были исследованы методами ИК-спектроскопии, а также было получено более 20 монокристаллов и исследовано методом РСА.

Координация лантаноида осуществляется путем связывания с тетрадентатным лигандом (через два амидных атома кислорода и два атома азота фенантролинового фрагмента) и тремя бидентатными нитрато-группами. При переходе от лантана к лютецию наблюдается уменьшение расстояния $\text{Ln-O}_{\text{phen}}$ и $\text{Ln-N}_{\text{phen}}$ (рисунок 1). Кроме того, с уменьшением ионного радиуса лантаноида происходит уменьшение координационного числа лантаноида с 10 до 9, за счет того, что одна из нитрато-групп становится монодентатной. Введение атомов хлора в фенантролиновое ядро приводит к увеличению длин связей $\text{Ln-N}_{\text{phen}}$.

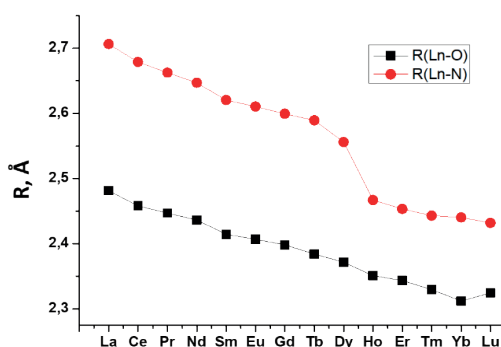


Рисунок 1. Изменение расстояний $\text{Ln-O}_{\text{phen}}$ и $\text{Ln-N}_{\text{phen}}$ при переходе от лантана к лютецию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-33-90098.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ Am(III)/Ln(III) ДИАМИДАМИ ФЕНАНТРОЛИНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ЗАМКНУТЫМИ В ЦИКЛ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ПРИ АМИДНОМ АТОМЕ АЗОТА

Евсюнина М.В., Матвеев П.И., Лемпорт П.С., Калмыков С.Н., Петров В.Г.

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

Проблема обращения с высокоактивными отходами является одной из главных проблем современной атомной энергетики. Одним из подходов к ее решению является концепция фракционирования и трансмутации, суть которой заключается в выделении минорных актинидов и дальнейшем их превращении в радионуклиды с меньшими периодами полураспада или в стабильные элементы. Однако для ее осуществления необходимо выполнить разделения америция(III), кюрия(III) и лантаноидов(III), что является сложной задачей, поскольку физико-химические свойства данных элементов очень похожи. Наиболее приемлемым методом для этого в химической технологии является жидкостная экстракция. Диамиды фенантролиндикарбоновых кислот содержат мягкие N-донорные атомы в сочетании с жесткими O-донорными атомами и обладают хорошими экстракционными свойствами по отношению к An(III) и Ln(III), а также проявляют селективность по отношению Am(III) в присутствии Ln(III) или Cm(III). На экстракционные свойства данного класса соединений можно влиять как с помощью модификации заместителей при амидном атоме азота, так и заместителей фенантролинового фрагмента. В данной работе были изучены диамиды фенантролиндикарбоновых кислот, которые содержат замкнутые в цикл заместители при амидном атоме азота, а также было изучено влияние заместителей в положениях 4 и 7 фенантролинового фрагмента (X=Cl, H) (рис. 1).

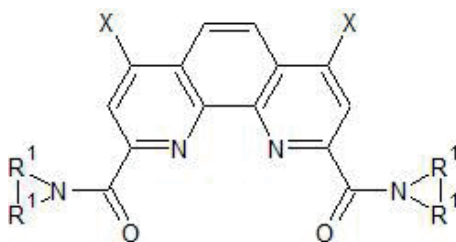


Рисунок 1. Общая формула диамидов фенантролиндикарбоновых кислот с замкнутыми в цикл заместителями при амидном атоме азота.

Замыкание заместителей при амидном атоме азота в цикл приводит к резкому увеличению эффективности экстракции для Am, Cm, Ln. Были установлено влияние концентрации азотной кислоты на экстракцию Am/Eu: для лигандов с X=H наблюдается максимум экстракции при концентрации азотной кислоты 3-4 моль/л, после чего происходит уменьшение коэффициентов распределения. Для лигандов с X=Cl происходит увеличение коэффициентов распределения на всем исследуемом интервале концентраций азотной кислоты (0,5-6 моль/л). Для некоторых лигандов наблюдается увеличение коэффициентов распределения лантаноидов с увеличением порядкового номера, что нехарактерно для диамидов фенантролиндикарбоновых кислот. Было показано, что заместители в альфа-положениях пирролидного фрагмента приводят к увеличению селективности по отношению к Am(III).

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

ПОЛУЧЕНИЕ АДСОРБЕНТА ДЛЯ РАДИОНУКЛИДНОГО ГЕНЕРАТОРА ГАЛЛИЙ-68

Егамедиев С.Х., Хужаев С.С.

*Институт Ядерной Физики Академии Наук Республики Узбекистан,
100214, Узбекистан, Ташкент, пос. Улугбек, ул. Улуга Гулямова 1,
egamedievs@mail.ru*

Для эффективного применения радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ на практике требуется высокая и необратимая сорбция материнского радионуклида ^{68}Ge на адсорбенте генераторной колонки и сравнительно высокий выход дочернего радионуклида ^{68}Ga из генераторной колонки с высокой степенью чистоты элюата по содержанию материнского радионуклида ^{68}Ge . Ранее для этой цели применяли прокаливание сорбента при 1000 °С, и при этом достигался выход дочернего радионуклида 60%. Однако выход дочернего снижался до 42% при пропускании через колонку 300 мл элюента 0,1 моль/л HCl.

Целью настоящей работы является получение адсорбента для адсорбции радионуклида германий-68 и обеспечивающего высокий выход дочернего радионуклида галлий-68 из радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$.

Установлено, что с увеличением поглощенной дозы до 1×10^{10} рад сорбция радионуклида ^{68}Ge существенно увеличивается и достигает 99,7%. Промывка сорбентов после сорбции ^{68}Ge показала необратимость сорбции материнского радионуклида в виде германат-аниона на оксиде алюминия, и десорбция составляет менее 0,1%. Далее была изучена зависимость выхода дочернего радионуклида галлий-68 от объема пропущенного раствора элюента 0,1 моль/л HCl. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Выход ^{68}Ga (%) и в скобках проскок ^{68}Ge (%·мл⁻¹) от объема элюента

№	Доза облучения, рад	50	100	200	300	400	500
		(2×10^{-4})	(2×10^{-4})	(2×10^{-4})	(2×10^{-4})	(2×10^{-4})	(2×10^{-4})
1	Без облучения	55 (2×10^{-4})	54 (2×10^{-4})	50 (2×10^{-4})	47 (2×10^{-4})	42 (2×10^{-4})	40 (2×10^{-4})
2	1×10^{10}	88 (2×10^{-4})	87 (2×10^{-4})	80 (2×10^{-4})	73 (2×10^{-4})	72 (2×10^{-4})	71 (2×10^{-4})

Разработан новый способ получения неорганического сорбента на основе оксида алюминия для радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$. Способ включает в себя приготовление оксида алюминия с размером частиц 0,1-0,2 мм, активацию сорбента 3 моль/л соляной кислотой и промывку сорбента дистиллированной водой до pH 2. Сушка и прокаливание при 160 °С и 400 °С соответственно. После прокаливания оксид алюминия облучают в поле гамма-излучения интегральной дозой не менее 10^{10} рад. Применение данного сорбента обеспечивает количественную адсорбцию материнского радионуклида ^{68}Ge , высокий выход дочернего радионуклида ^{68}Ga до 85% и низкую примесь материнского радионуклида ^{68}Ge в элюате галлия-68.

ВЫДЕЛЕНИЕ ^{249}Bk НА АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ BIORAD AG1x8 В СРЕДЕ $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3$

Елизеркина А.Ю., Буткалюк П.С., Борзова А.В., Аббязова В.Г., Буткалюк И.Л., Абдуллов Р.Г.

АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов»,
433510, Ульяновская область, Димитровград, Западное шоссе, 9,
markinaalisa01@mail.ru

В АО «ГНЦ НИИАР» проводятся работы по получению миллиграммовых количеств ^{249}Bk , который в дальнейшем будет использоваться в качестве материала мишеней для синтеза сверхтяжелых элементов. Облучение мишеней, содержащих $^{248}\text{CmO}_2$ в смеси с алюминиевым порошком, проводят в высокопоточном исследовательском реакторе СМ-3. Для выделения берклия из смеси Cm, Cf, Ce, Eu, Ru и других осколков деления предложен способ анионообменного выделения на сорбенте BioRad AG1x8 в среде $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3$. Нитратные комплексы редкоземельных и трансплутониевых элементов (ТПЭ) обладают разной устойчивостью, что позволяет проводить их разделение на анионообменных смолах. Замена водных растворов на уксуснокислые значительно повышает коэффициенты распределения актиноидов и лантаноидов на анионитах и может применяться для разделения соседних ТПЭ. Литературные данные говорят об успешном разделении Am и Cm в среде 0,75 М HNO_3 -80% CH_3COOH [1]. Нами сделано предположение о возможности разделения берклия, кюрия, калифорния и осколков деления в аналогичных условиях.

Цель данной работы – определение коэффициентов распределения ^{249}Bk , ^{144}Ce , ^{252}Cf , ^{152}Eu и ^{244}Cm на сильноосновном анионите BioRad AG[®]1x8 в среде $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3$ в статическом режиме и оценка возможности выделения берклия в этих условиях.

В статическом режиме определены коэффициенты распределения ^{249}Bk , ^{144}Ce , ^{252}Cf , ^{152}Eu и ^{244}Cm на анионите Bio-Rad AG[®] 1-X8 в 80% CH_3COOH при концентрациях HNO_3 в диапазоне 1-10 моль/л. Для стабилизации берклия в степени окисления +3 вводили раствор N_2H_4 , для стабилизации его в степени окисления +4 – раствор NaBrO_3 . Установлено, что при увеличении концентрации азотной кислоты коэффициент распределения калифорния и европия практически не зависит от концентрации азотной кислоты. Коэффициент распределения для кюрия растет с увеличением концентрации азотной кислоты, а для церия и берклия падает.

Разница в коэффициентах распределения ^{249}Bk , ^{144}Ce , ^{252}Cf , ^{152}Eu и ^{244}Cm на анионите Bio-Rad AG[®] 1-X8 в смесях $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3$ говорит о том, что выделение ^{249}Bk в данных условиях возможно. В дальнейшем планируется проведение экспериментов по выделению ^{249}Bk из алиquot растворов содержащих облученный кюрий.

Литература

1. Тихомирова Г.С., Гусева Л.И., Коровайков П.А. Ионнообменное поведение и разделение актиноидных элементов в смешанных растворах уксусной и азотной кислот. // Радиохимия 1999. Т.41. N.3 С.233

ИЗУЧЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОРОТКОЖИВУЩИХ ДОЧЕРНИХ РАДИОНУКЛИДОВ ^{221}Fr и ^{82}Rb

Ермолаев С.В., Скасырская А.К., Чудаков В.М.

Институт ядерных исследований Российской Академии Наук, 117312, Москва, проспект 60-летия
Октября, 7а, ermolaev@inr.ru

В работе рассмотрены закономерности кинетики радиоактивных превращений, протекающих в условиях хроматографического разделения. Разработана математическая модель, описывающая движение в сорбенте материнского и дочерних веществ с различными скоростями, для определения их концентрации, как функции времени и положения в хроматографической системе. Предложен метод изучения хроматографического поведения дочернего радионуклида, основанный на его длительном непрерывном отделении от материнского и реализованный на примере генераторных пар ^{225}Ac (9.9 д.) \rightarrow ^{221}Fr (4.9 мин.) и ^{82}Sr (25.3 д.) \rightarrow ^{82}Rb (75 с).

Особый интерес представляло изучение свойств ионов Fr(I) . Опубликованные экспериментальные данные крайне скудны, поскольку этот элемент не имеет долгоживущих изотопов. Предложенным методом определены значения коэффициентов удерживания ионов Fr(I) из кислых и нейтральных растворов сорбентами различных типов. Сравнение сорбции ионов щелочных металлов двумя катионообменными смолами показывает (рис. 1), что значения, полученные для ионов Fr(I) , укладываются в общую тенденцию.

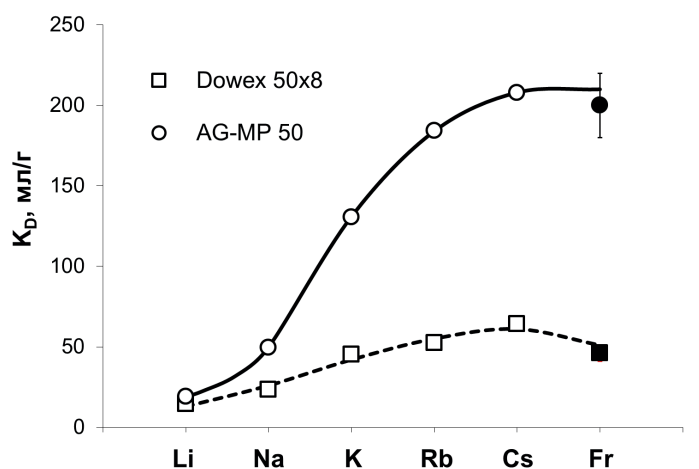


Рисунок 1. Коэффициенты распределения ионов щелочных металлов при сорбции на Dowex 50×8 и AG MP-50 из растворов 0.25 М азотной или соляной кислоты [1].

При изучении отделения ^{221}Fr от ^{225}Ac , адсорбированного в колонке с неорганическим сорбентом на основе гидратированного TiO_2 , нейтральными растворами NH_4Cl обнаружено, что подвижность ионов Fr(I) , накопленных к началу элюирования, отличается от подвижности ионов Fr(I) , образующихся и смываемых непосредственно в ходе элюирования. Подобное явление наблюдали и при отделении ^{82}Rb от ^{82}Sr , удерживаемого сорбентом на основе α -оловянной кислоты $\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Различие в подвижностях может объясняться вылетом конверсионных и Оже-электронов, сопровождающих распад ^{225}Ac и ^{82}Sr и восстанавливающих ближайшие ионы металла до низших степеней окисления: $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ и $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$.

Литература

1. Ermolaev S., Skasyrskaya A., Vasiliev A. *Pharmaceutics*, 2021, **13(6)**, 914.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Dy(III) С МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ (P507)

Ерохин И.А., Дорожко В.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 лит. А,
email: iliaerokhin@yandex.ru

Изучен процесс экстракции хлорида диспрозия ($DyCl_3$) раствором $0,75 \pm 0,01$ моль/л моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислотой (P507) в инертном разбавителе. Диспрозий может извлекаться P507 в форме $[Dy(HA_2)_3]$, $[Dy(HA_2)_2]Cl$, $[DyHA_2]Cl_2$, или полядерных комплексов состава $Dy_n(HA_2)_m$. Если в состав экстрагируемых комплексов диспрозия входят хлорид-ионы, тогда, при введении их избытка, должен проявляться эффект высаливания. В работе исследовано влияние высаливателя NaCl, при концентрации от 50 до 200 г/л. И концентрации $DyCl_3$. Результаты эксперимента представлены на рисунке 1.

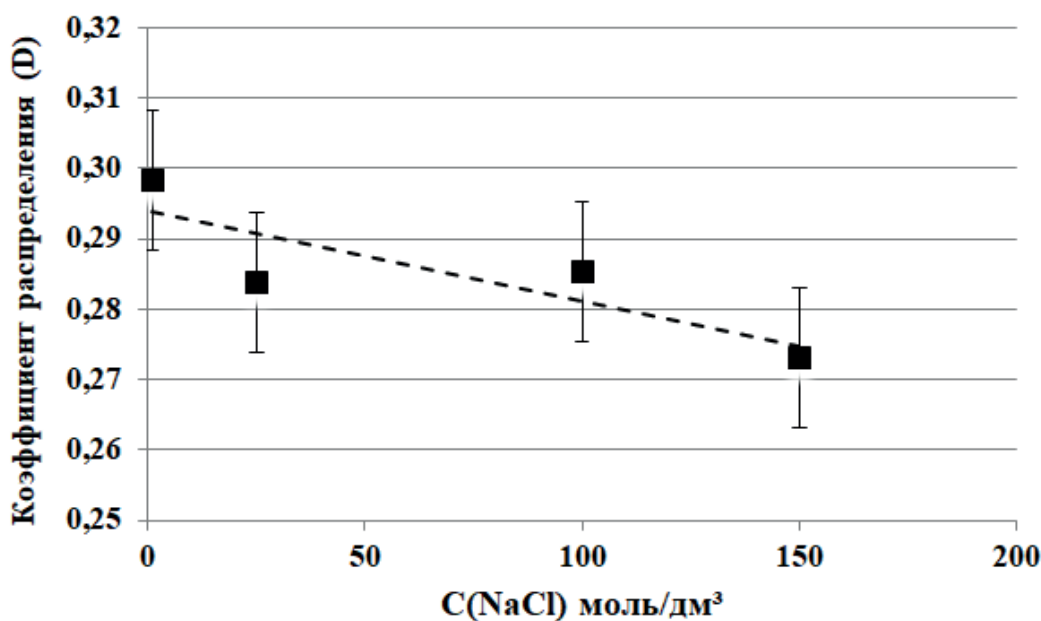


Рисунок 1. График зависимости коэффициента распределения от концентрации хлорид-иона в растворе

Из рисунка видно, что при увеличении равновесной концентрации хлорида натрия коэффициент распределения Dy(III) почти не меняется, что не подтверждает предположение об извлечении диспрозия в виде хлорид-содержащих сольватов (или комплексов) в случае использования NaCl в качестве высаливателя.

Литература

1. El-Hefny N. E. Comparative studies on Y (III) and Dy (III) extraction from hydrochloric and nitric acids by Cyanex 572 as a novel extractant / N.E. El-Hefny, M.S. Gasser, S.S. Emam, W.H. Mahmoud, H.F. Aly // Journal of Rare Earths. – 2018. – V. 36. – №. 12. – P. 1342-1350.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (0785.00.X6019)

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИНИЯ-225 ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ПРОТОНАМИ ТОРИЯ-232

Жуйков Б.Л., Ермолаев С.В., Васильев А.Н.

*Институт ядерных исследований Российской академии наук, 117312, Москва,
проспект 60-летия Октября 7А,
bz@inr.ru*

α -Радиоактивный ^{225}Ac ($T_{1/2}=9.9$ сут.) и продукт его распада ^{213}Bi ($T_{1/2}=46$ мин.) являются одними из самых перспективных радионуклидов для терапии различных онкологических заболеваний. Существующий метод получения ^{225}Ac из ^{233}U и ^{229}Th не может обеспечить необходимого объема производства, а различные методы получения из облученного ^{226}Ra (таблица) – встречаются много трудностей и пока далеки еще до массового производства.

В ИЯИ РАН нами был предложен [1-3] метод получения ^{225}Ac из металлического ^{232}Th , облученного протонами средних энергий, который сейчас активно развивается также в США и Канаде. Метод обеспечивает в десятки раз более высокую производительность, хотя продукт содержит небольшое количество (0.2%) нежелательной примеси долгоживущего ^{227}Ac .

Разработанная технология [1,4] включает в себя облучение под углом 26° двух толстых (3 мм) мишеней металлического тория в ниобиевой оболочке протонами с начальной энергией 160 МэВ (выход 96 ГБк за 10 сут. облучения током 100 мкА и 10 суток распада), селективное растворение Nb и затем растворение Th в смеси кислот HNO_3 и HF, экстракцию Th и очистку Ac от других примесей с помощью экстракционно-хроматографических смол DGA, LN и TRU (Triskem Int.) в азотнокислом растворе.

Химический выход Ac составляет около 90%, и полученный продукт содержит примеси радиоизотопов других элементов менее 0.1% по активности, что приемлемо для мечения с целью получения радиофармацевтических препаратов и для использования в генераторах ^{213}Bi . На действующем линейном ускорителе ИЯИ РАН в настоящее время реально нарабатывать в год около 900 ГБк (25 Ки) ^{225}Ac на момент потребления. Имеется достаточное количество потребителей такого ^{225}Ac . Начало массового производства определяется только доступностью в России или за рубежом «горячих» камер с соответствующими характеристиками.

Таблица. Основные способы получения ^{225}Ac

Ядерные реакции	Физические установки
$^{232}\text{Th} (n, \gamma) \rightarrow ^{233}\text{U} (1.6 \cdot 10^5 \text{ лет}) \rightarrow ^{229}\text{Th} (7340 \text{ лет}) \rightarrow ^{225}\text{Ra} (14.8 \text{ сут.}) \rightarrow ^{225}\text{Ac}$	Реактор на медленных нейтронах
$^{226}\text{Ra} (3n, 2\beta^-) \rightarrow ^{229}\text{Th} \rightarrow ^{225}\text{Ra} \rightarrow ^{225}\text{Ac}$	Высокопоточный реактор
$^{226}\text{Ra} (p, 2n) \rightarrow ^{225}\text{Ac}$	Ускоритель протонов низких энергий
$^{226}\text{Ra} (n, 2n) \rightarrow ^{225}\text{Ra} \rightarrow ^{225}\text{Ac}$	Реактор на быстрых нейтронах
$^{226}\text{Ra} (\gamma, n) \rightarrow ^{225}\text{Ra} \rightarrow ^{225}\text{Ac}$	Ускоритель электронов
$^{232}\text{Th} (p, xp, \gamma n) \rightarrow ^{225}\text{Ac}$	Ускоритель протонов средних энергий

Литература

1. Жуйков Б.Л. и др. Патент 2373589 РФ, 2009.
2. Жуйков Б.Л. и др. Радиохимия, 2011, **53**, 66.
3. Ermolaev S.V. *Radiochim. Acta*, 2012, **100**, 223.
4. Ермолаев С.В. и др. Патент 2725414 РФ, 2019.

ГАЗОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ПОЛУЧЕНИИ МЕДИЦИНСКОГО ^{213}Bi

Зобнин В.А.,^{а,б} Жуйков Б.Л.^а

^а *Институт ядерных исследований Российской Академии Наук,
117312, Москва, проспект 60-летия Октября, 7а,
zobnin@inr.ru*

^б *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1*

Альфа-эмиттер ^{213}Bi ($T_{1/2} = 46$ мин.) является одним из наиболее перспективных радионуклидов для таргетной альфа-терапии. Ввиду короткого периода полураспада его практическое применение наиболее удобно при получении генераторным методом из ^{225}Ac ($T_{1/2} = 10$ д.). При распаде ^{225}Ac в генераторе создается высокая мощность дозы альфа-излучения. Поэтому классический подход с использованием хроматографических смол и экстрагентов в случае данной пары радионуклидов ограничен низкой радиационной стойкостью таких систем [1].

^{213}Bi можно отделять от ^{225}Ac газохимическим методом без использования чувствительных к излучению сорбентов, и таким образом получать бóльшую активность. Варьируя температуру, состав газа носителя и материал подложки, возможно обеспечить эффективное разделение радионуклидов за счет их различной летучести в определенных условиях. Известно, что в элементарном состоянии висмут возгоняется при температурах меньше $1000\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как многие актиниды не возгоняются при таких температурах с большинства поверхностей [2]. Это создает перспективы разделения актиния и висмута в токе аргона с добавлением водорода, который восстанавливает висмут до элементарного состояния.

В данной работе изучена возгонка ультрамикроколичеств ^{213}Bi и ^{225}Ac с поверхности кварцевого стекла, нержавеющей стали и ниобия в диапазоне температур $600 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$. С поверхности кварцевого стекла степень возгонки висмута достигла 60 % от исходной активности в диапазоне температур $800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ за 20 мин. и более 80 % при температурах $1050 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$, однако выход висмута был недостаточно стабильным. При возгонке с поверхности нержавеющей стали выход достиг максимума $72 \pm 3\%$ при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$. При этом в случаях кварцевого стекла и нержавеющей стали наблюдали уменьшение выхода при повторных нагреваниях, что может быть связано с диффузией актиния вглубь материала подложки. С ниобиевой поверхности висмут начинал возгоняться при $670\text{ }^\circ\text{C}$ и уже при $900\text{ }^\circ\text{C}$ выходил на насыщение $83 \pm 5\%$. ^{225}Ac в возгонах не обнаружен в исследованном температурном интервале с пределом обнаружения $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ от исходной активности.

Таким образом, ниобий является наиболее перспективным материалом в качестве подложки для сублимации висмута из использованных в этом исследовании. Энергия активации процесса, вычисленная из температурной зависимости степени возгонки, составила 102 ± 9 кДж/моль.

Сканирование ниобиевых сборников с осажденным ^{213}Bi показало, что он распределяется узким пиком (около 80% активности на 12 мм), что удобно для его смыва и дальнейшего получения радиофармпрепаратов.

Данное исследование перспективно для разработки медицинского $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ газохимического генератора.

Литература

1. Vasiliev A. N. et al. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2021, **39**, 353.
2. Zhuykov B.L. *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.*, 2005, **263**, 65.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ МАТРИЦ ДЛЯ ВРЕМЕННОГО ХРАНЕНИЯ МИНОРНЫХ АКТИНИДОВ

Зубов А.М.,^а Ворошилов Ю.А.,^а Конников А.В.,^а Старовойтов Н.П.,^а Казаков В.А.,^а
Мальцев А.А.,^а Шабурова Е.С.,^а Демин А.В.,^б Демин-Гейнер Р.Д.^б

^аФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru

^бАО «ВНИИНМ», г. Москва, Россия, ул. Рогова, д. 5а

Фракционирование высокоактивных отходов (рафината от переработки ОЯТ), в результате которого наиболее тепловыделяющие, долгоживущие и радиотоксичные нуклиды выделяются в виде отдельных фракций с последующим хранением или переработкой, позволяет продвинуться к реализации способа окончательной изоляции высокоактивных отходов.

Прорабатывается возможность дожигания минорных актинидов (МА) в оксидных топливных композициях в реакторах на быстрых нейтронах, но технология реакторного дожигания МА находится в стадии разработки.

С целью исследований и выбора форм временного хранения и локализации фракции МА, по разработанной методике синтезированы порошковые имитационные образцы матриц на основе оксидов кальция и урана с европием, а также экспериментальные образцы с весовыми количествами америция-241.

С использованием различных методов анализа исследованы структура и состав имитационных образцов:

- фазовый состав методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре рентгеновском Bruker D8 Advance,
- элементный состав на волнодисперсионном последовательном рентгеновском спектрометре Bruker S8 Tiger,
- структура частиц порошка на растровом (сканирующем) электронном микроскопе Mira3 + LMN.

Для синтезированных имитационных и экспериментальных образцов матриц с разным процентным содержанием европия и америция-241 разработана и применена методика определения теплофизических свойств методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Показана возможность определения теплофизических параметров синтезированных образцов матриц методом ДСК. На термоанализаторе STD Q600 определили теплоёмкость и теплопроводность материалов. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения температуропроводности. Теплопроводность, теплоёмкость, плотность, температуропроводность синтезированных матриц зависят от многих параметров, в частности, от температуры, плотности и атомного веса иона металла, включаемого в матрицу оксида.

Экспериментально подтверждён метод обратного извлечения целевых компонентов из матрицы.

СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД Zn И Al, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ(II)-ИОНАМИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ Cs(I) ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

Иванов Н.П., Колодезников Э.С., Папынов Е.К., Драньков А.Н.

Дальневосточный федеральный университет, 690922, Приморский край,
г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10,
vaaloversoul@mail.ru

В рамках ядерного топливного цикла образуются жидкие радиоактивные отходы, содержащие множество опасных радионуклидов, в частности, Cs-137. В данной работе мы получили новым методом уже известный ранее сорбционный материал для радионуклидов Cs(I) на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ), что позволило улучшить его сорбционные характеристики¹.

СДГ давно рассматриваются в качестве неорганических сорбентов для извлечения опасных радионуклидов из жидких сред, а их модификация $K_4[Fe(CN)_6]$ позволяет получить композитные сорбенты, селективные к Cs(I)².

СДГ Zn и Al получали методом прямого осаждения NaOH из смеси $ZnCl_2$, $AlCl_3$ и $K_4[Fe(CN)_6]$, а также методом обратного осаждения, включающим прибавление смеси к раствору NaOH и Na_2CO_3 . Материал тщательно промывали дистиллированной водой и подвергали термической обработке в сушильном шкафу при температуре при 100 °C в течение 24 часов. Для сорбционных исследований использовали фракцию < 0,315 мм.

Исследование сорбционных характеристик проводили в статических условиях при Т:Ж = 1:1000 и t = 24 ч. Остаточную концентрацию Cs в растворе определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе Thermo Solar AA М6.

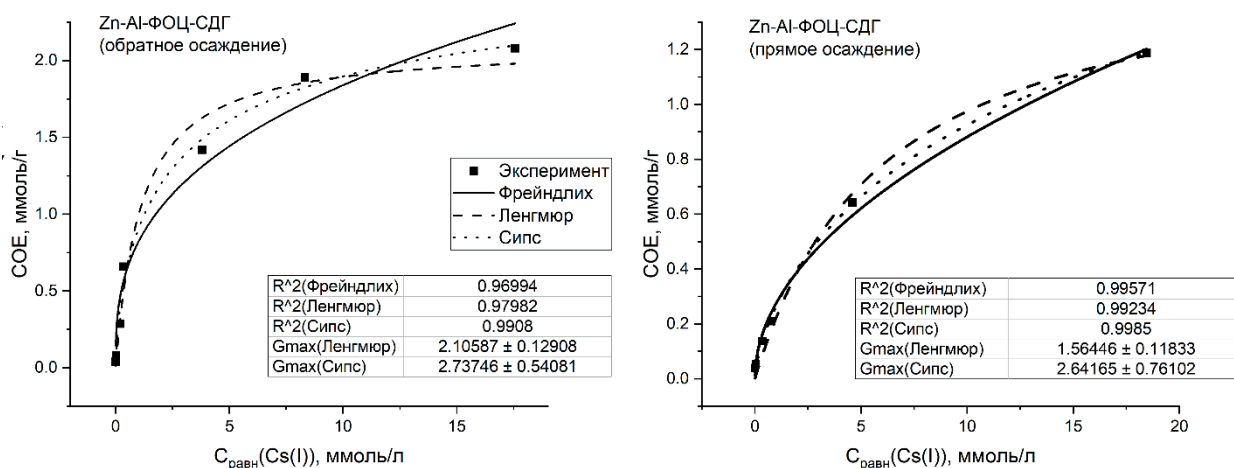


Рисунок 1. Изотермы адсорбции Cs(I) на полученных образцах

Как видно из рисунка 1, образцы, полученные методом обратного осаждения, демонстрируют улучшенные сорбционные характеристики. Полученные сорбенты являются перспективными для извлечения радионуклидов Cs(I) из жидких сред.

Литература

1. Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Кобец С.А. [и др.]. *Радиохимия*, 2015, **57**, 3.
2. Daud M., Hai A., Banat F. [et al.]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **288**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект 00657-2020-0006.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ НАРАБОТКА ^{177}Lu ИЗ ИТТЕРБИЯ ЕСТЕСТВЕННОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА НА ПУЧКЕ УСКОРЕННЫХ ДЕЙТЕРОНОВ

Калинин В.А., Яковлев В.А., Фирсин Н.Г., Сёмкина А.Г., Алексеев И.Е.

*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., 28,
v_kalinin@khlopin.ru*

В работе выполнена экспериментальная проверка немногочисленных литературных данных [1,2] по возможности коммерческого производства важнейшего медицинского терапевтического изотопа ^{177}Lu на пучках ускоренных дейтронов. Нарabотка ^{177}Lu при облучении ^{176}Yb дейтеронами идёт через (d,p) канал реакции с образованием промежуточного ^{177}Yb ($T_{1/2} = 1,9$ ч) и через «прямой» канал (d,n) с образованием ^{177}Lu в основном или изомерном состоянии.

Облучение металлической мишени естественного состава проводилось на пучке дейтронов с энергией 9 МэВ на циклотроне МГЦ-20. Были выполнены спектрометрические исследования облученной мишени и проведено выделение целевого нуклида из мишени. Проведено сравнение измеренного кумулятивного выхода ^{177}Lu и примеси долгоживущего изомера $^{177\text{m}}\text{Lu}$ с имеющимися данными.

Проведен сравнительный анализ циклотронного и традиционного реакторного способа производства ^{177}Lu с учетом актуального и перспективного состояния ускорительных технологий.

Литература

1. Tarkanyi F., Ditroi F., Takacs S., Hermanne A. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2014, **336**, 37-45.
2. Manenti S., Flavia Groppi, Andrea Gandini et al. *Applied Radiation and Isotopes*, 2011, **69**, 37-45.

РАДИАЦИОННАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОКСИКАЛИКС[6,8]АРЕНОВ, ПРЕДЛАГАЕМЫХ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЩЕЛОЧНЫХ ВАО

Караван М.Д.,^{а,б,в} Смирнов И.В.,^{а,б,в} Тюпина М.Ю.^{а,б}

^а*Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28
mkaravan@khlopin.ru*

^б*Санкт-Петербургский государственный университет, 199034,
Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9*

^в*Озерский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета
«МИФИ», 456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48*

Принципиальная технологическая схема экстракционной переработки щелочных высокоактивных отходов (ВАО), прошедшая испытания на реальных ВАО ФГУП ПО «Маяк», предполагает использование в качестве одного из экстрагентов раствора п-изононил-каликс[6]арена (ИН6) в смесевом разбавителе (м-нитробензотрифторид, диглим и *n*-тридекан). Испытания на реальных ВАО показали, что по экстракционным характеристикам недоочищенный ИН6, содержащий примеси других каликсааренов и нециклических аналогов, также удовлетворяет предъявляемым требованиям к эффективности экстрагента.

Экстракционные и гидродинамические характеристики неочищенного ИН6 до и после испытаний практически не изменились. ВЭЖХ-анализ состава экстракционной смеси подтвердил частичное вымывание из экстрагента диглима и нитробензотрифторида, а также изомеров ИН6 и нециклических олигомеров изононилфенола, но не основного компонента, что подтверждает высокую химическую устойчивость каликсаарена, но также указывает на высокую вымываемость из экстракционной смеси модификаторов, содержание которых в смесевом разбавителе можно сократить.

Для оценки степени радиационного повреждения экстрагента было проведено облучение п-изононил-каликс[6]арена ИН6 и его аналога – п-изононил-каликс[8]арена ИН8, известного своей радиационной устойчивостью. Анализ экстракционной эффективности каликсааренов до и после облучения по отношению к ¹³⁷Cs и ²⁴¹Am подтвердил их высокую радиационную устойчивость – даже при поглощенной дозе 150 кГр они продолжали достаточно эффективно ($D > 1$) экстрагировать радионуклиды. При этом было установлено различное влияние облучения на экстракционные свойства каликсааренов по отношению к ¹³⁷Cs: облучение ИН6 приводило к снижению коэффициентов распределения цезия в 4-5 раз, в то время как в результате облучения ИН8 коэффициенты распределения цезия возрастали более чем в 5 раз.

Таким образом, полученные результаты подтверждают принципиальную возможность использования экстрагента на основе п-изононилкаликс[6,8]аренов для переработки щелочных ВАО.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-63-46006.

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

Карпов К.В., Митрофанов А.А.

Аспирант, 3 год обучения

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

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 является недостаток данных [1]. Для решения этой проблемы была разработана система на основе методологии трансферного обучения, позволяющая применять методы машинного обучения для малых баз данных [2]. Этот подход основан на использовании части информации, полученной из модели, натренированной на большой базе данных, при тренировке модели для целевой малой базы данных. Воспользовавшись данным подходом, 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. Применяя методы анализа работы графовых нейронных сетей, мы нашли структурные фрагменты лигандов, которые вносят наибольший вклад в устойчивость комплекса «металл-лиганд». Используя разработанную систему трансферного обучения и генеративную модель, был предложен набор перспективных лигандов комплексообразователей ОЯТ.

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.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФЕНАНТРОЛИН- ДИФОСФОНАТОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ КАТИОНОВ $Am(III)/Eu(III)$

Конопкина Е.А., Матвеев П.И., Кирсанова А.А., Петров В.Г., Борисова Н.Е.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра радиохимии, 119234, Ленинские горы 1с10
konopkina.kate@gmail.com*

Переработка высокоактивных отходов (ВАО) – многостадийный процесс, направленный на извлечение и подготовку компонентов ВАО к повторному использованию или захоронению. Фракционирование позволяет упростить обращение с ВАО, снизить объем захоронения и значительно сократить время достижения радиационной эквивалентности. Одним из современных методов выделения целевых компонентов из высокоактивных рафинатов является жидкостная экстракция.

В данной работе были исследованы новые лиганды фенантролин-дифосфонаты, содержащие акцепторные заместители в алифатической части сложноэфирных групп, (Табл 1) для разделения пары катионов $Am(III)/Eu(III)$.

Таблица 1 Структурные формулы новых фенантролин-дифосфонатов

Phen-PO-C ₂ H ₅	Phen-PO-C ₂ H ₄ F	Phen-PO-C ₂ H ₃ F ₂

Ранее в работе [1] было показано, что лиганд Phen-PO-C₂H₅ обладает высокой эффективностью экстракции и демонстрирует высокую селективность ($SF=7$) при разделении пары $Am(III)/Eu(III)$.

В данной работе показано влияние электроноакцепторных заместителей на эффективность и селективность экстракции на примере этого экстрагента. Также приведено влияние концентрации экстрагента и азотной кислоты на систему.

Впервые была исследована кинетика экстракции для ряда экстрагентов с различными электроноакцепторными группами.

Литература

1. Xu L. et al. Selective Separation and Complexation of Trivalent Actinide and Lanthanide by a Tetradentate Soft-Hard Donor Ligand: Solvent Extraction, Spectroscopy, and DFT Calculations // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58, № 7. P. 4420–4430.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 20-73-10076).

ПИРИДИН-ДИФОСФОНАТЫ КАК ХЕЛАТОРЫ f-ЭЛЕМЕНТОВ: КИНЕТИЧЕСКОЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И МЕЖФАЗНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ КАТИОНОВ Am(III)/Eu(III)

Конопкина Е.А., Матвеев П.И., Кирсанова А.А., Чернышева М.Г., Петров В.Г., Борисова Н.Е.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра радиохимии, 119234, Ленинские горы 1с10
konopkina.kate@gmail.com*

Фракционирование высокоактивных отходов (ВАО) позволяет упростить обращение с ними, снизить объем захоронения и значительно сократить время достижения радиационной эквивалентности. Технологически приемлемым методом выделения целевых компонентов из высокоактивных рафинатов является жидкостная экстракция.

В данной работе были исследованы новые лиганды пиридин-дифосфонаты (Таблица 1) для селективного связывания Am(III).

Таблица 1 Структурные формулы новых пиридин-дифосфонатов

PO-Py-iPr	PO-Py-cHex	PO-Py-C5	PO-Py-2EtHex

В работе было исследовано комплексообразование для данного класса лигандов: определена стехиометрия комплексов и описана первая координационная сфера для катионов Eu(III).

Было проанализировано влияние поверхностной активности лиганда на его экстракционные свойства. Показано, что поверхностная активность не является достаточным условием эффективной экстракции для этого ряда лигандов.

Были получены закономерности, описывающие связь «структура экстрагента-экстракционные свойства». Показано, что увеличение предорганизации лиганда за счет циклических заместителей приводит к увеличению селективности по отношению к Am(III) в присутствии Eu(III) и увеличению эффективности экстракции. Установлено, что лиганд PO-Py-cHex с циклогексильным фрагментом обеспечивает наибольшую скорость извлечения. Эта закономерность является логическим продолжением серии исследований, показавших увеличение эффективности экстракции для преорганизованных лигандов [1-3].

Литература

1. De Sahb C. et al. Design criteria for polyazine extractants to separate AnIII from LnIII // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52, № 18. P. 10632–10642.
2. Jansone-Popova S. et al. Bis-lactam-1,10-phenanthroline (BLPhen), a New Type of Preorganized Mixed N,O-Donor Ligand That Separates Am(III) over Eu(III) with Exceptionally High Efficiency // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, № 10. P. 5911–5917.
3. Lavrov H. V. et al. A novel highly selective ligand for separation of actinides and lanthanides in the nuclear fuel cycle. Experimental verification of the theoretical prediction // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 46, № 33. P. 10926–10934.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 20-73-10076).

EXAFS измерения выполнены при поддержке гранта Минобрнауки России 075-15-2019-1891

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА (II) ЖЕЛЕЗА(III) ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Корнейко Ю.И., Давыдова П.В., Егорова О.Н., Королев В.А, Сапожникова Н.В.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, г. Санкт-Петербург, 2-Мушинский пр., д. 28,
yukorneyko@khlopin.ru*

Присутствие Rh, Ru и Pd в высокоактивных радиоактивных отходах (ВАО) негативно сказывается на процессе варки стекла [1], а также снижает качество получаемого продукта. Целесообразно предварительное извлечение металлов платиновой группы (МПП) из растворов, отправляемых на остекловывание. Гексацианоферрат (II) железа (III) (ГЦФ-Fe) эффективно сорбирует Ru, Rh, Pd в статических условиях из азотнокислых растворов. Малый размер частиц сорбента делает невозможным его использование при динамической сорбции. Известны способы получения ГЦФ на активированном угле [2], используемом в качестве носителя.

В работе использовали активированный уголь марки СКТ. Были получены сорбенты с содержанием ГЦФ до 20-40% масс. В работе приводятся результаты экспериментов по динамической сорбции Pd, Rh, Ru из индивидуальных и многокомпонентных модельных растворов.

Опыты на образцах сорбентов с массовой долей ГЦФ-Fe 23,5% при 20 и 60 °С из азотнокислых растворов показали практически одинаковое протекание процесса сорбции. При комнатной температуре на сорбент полностью переходит только Pd, степень извлечения Rh и Ru составляет 3% и 20% соответственно. С ростом температуры степень извлечения несколько снижается – Pd- 93%, Rh -0%, Ru – 18%.

На сорбенте с массовой долей ГЦФ 36,0% при комнатной температуре проведен эксперимент с модельным рафинатом (Рис. 1). Достаточно полно прошла сорбция Pd. Извлечение Rh и Ru прошло на 8 и 15% соответственно. Извлекаются также Cs (17%), Zr (5,4%) и Mo (11,2%). Редкоземельные элементы (РЗЭ) полностью выходят в фильтрат. Рекомендуется использовать полученный сорбент в процессах аффинажа палладия.

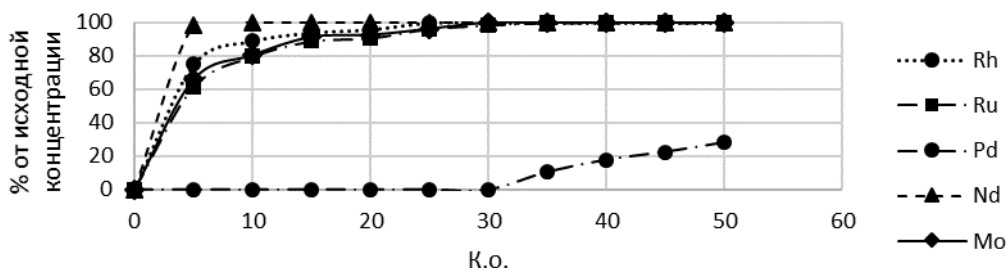


Рисунок 1. Выходная кривая сорбции

Литература

1. Скриган И.Н. Экспериментальные и численные исследования для разработки промышленной печи остекловывания высокоактивных отходов индукционной плавкой в холодном тигле : автореф...дис. кан. техн. Наук. – СПб.: 2021. – 24 с.
2. Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents—A Mini-Review. T. Vincent, C. Vincent, E. Guibal/ Molecules, 2015 Nov; (20)11 20582-20.

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Наука и инновации».

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ ИМПРЕГНИРОВАННОГО ТИПА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

Кошечева А.М., Родин А.В.

*Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д.2/8, корп.7;
koscheeva@secnrs.ru*

В настоящее время проверенными способами переработки жидких радиоактивных отходов (РАО) являются экстракция и сорбция, которые позволяют снизить активность и уменьшить объем РАО. Актуальной задачей является разработка методов, позволяющих селективно извлекать радионуклиды с целью дальнейшего их перевода в твердую форму и последующего раздельного обращения.

В данной работе для селективного извлечения цезия и стронция, при фракционировании отходов, из жидких азотнокислых растворов от переработки ОЯТ был получен сорбент импрегнированного типа макроциклическими полиэфирами (краун-эфирами). В качестве исходной матрицы использовали стирол-дивинилбензолный сополимер промышленно-выпускаемых марок MN 200 и Поролас-Т, отличающиеся размерами макропор. Ранее было показано, что селективными экстрагентами класса макроциклических полиэфиров по отношению к цезию являются дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7), дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8), 4,4'(5')ди-трет-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6), для стронция – дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6), смесь изомеров и 4,4'(5')ди-трет-бутил дициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) [1].

В настоящей работе для импрегнирования использовали раствор 0,01 М ДБ21К7 в хлороформе для извлечения цезия и раствор 0,01 М ДЦГ18К6 в хлороформе – для стронция. Сорбцию осуществляли из водных растворов нитратов Cs и Sr по 100 мг/л (по металлу) каждого в 2-3 моль/л HNO_3 . Время установления равновесия составило 48 ч. После этого сорбент и исследуемый раствор разделяли фильтрованием. Каждый опыт повторяли не менее трех раз. Концентрацию металлов в исходных и равновесных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. С целью оценки термической стабильности отфильтрованный сорбент после сушки анализировали методом дифференциально-сканирующей калориметрии совместно с термогравиметрией. С помощью газового хроматографа с масс-селективным детектором анализировали выход продуктов термического разложения.

В результате исследований были определены коэффициенты распределения цезия и стронция в зависимости от концентрации азотной кислоты в растворе и доли краун-эфира в сорбенте. Оценена селективность сорбционного извлечения цезия и стронция в зависимости от применяемой матрицы. Показано, что полученные сорбенты импрегнированного типа, вне зависимости от исходной матрицы, обладают высокой термической стабильностью при температурах предполагаемого использования в технологических процессах.

Проведенные исследования позволяют рассматривать сорбенты импрегнированного типа растворами краун-эфиров для извлечения цезия и стронция из жидких азотнокислых растворов от переработки ОЯТ.

Литература

1. Кошечева А.М., Царенко Н.А., Ананьев А.В. // Сборник тезисов VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия - 2015». Железногорск, 2015. С. 114.

ТЕРМИЧЕСКИЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЮТЕЦИЯ-177 ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ МИШЕНЕЙ. ДОСТИГНУТЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ

Кротов С.А.,^а Пантелеев В.Н.,^б Алексеев И.Е.^а

^аАО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина»
194021, Россия, Санкт-Петербург, 2-ой Мушинский пр., д. 28,
SAKrotov@khlopin.ru

^б188300, Россия, Ленинградская обл., г.Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1,
НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ

В основе предлагаемого термического метода лежит разница в давлении паров целевого радионуклида и мишенного вещества при различных температурах. Если такая разница существенна, то при достижении определенной температуры появляется возможность полного разделения целевого радионуклида и облученной матрицы.

В 2019 году проведены эксперименты по термическому выделению лютеция из облученной мишени металлического иттербия.

В 2020 году были проведены исследования по поиску наиболее перспективных иттербиевых матриц для получения лютеция-177 термическим методом. В результате исследований были отброшены варианты галогенидов иттербия, а в качестве наиболее применимых к термическому разделению признаны карбид иттербия и нитрид иттербия.

В 2021 году были выполнены расчеты радиационной устойчивости YbN и Yb₃C под пучком дейтронов, которые показали, что карбид иттербия обладает гораздо большей радиационной стойкостью, чем нитрид (рисунок 1)

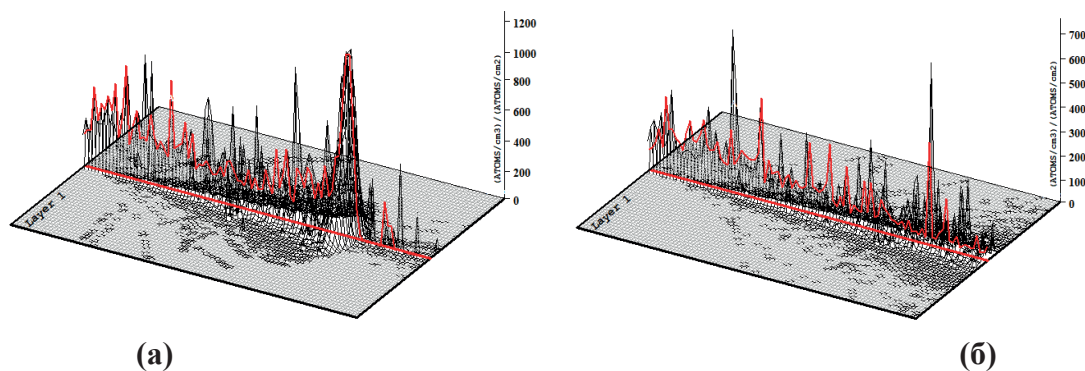


Рисунок 1. Распределение ядер отдачи по толщине мишени на основе YbN (а) и Yb₃C (б) при бомбардировке дейтронами с энергией 20/6 МэВ

Также оценены выходы целевого продукта в зависимости от потока тепловых нейтронов, тока дейтронов, диаметра, толщины и массы мишени. Определены методики изготовления оригинальных мишеней для облучения исследуемых матриц.

В докладе представлены подробные результаты проведенных исследований, определены перспективы разработки и возможности использования термического метода для производства лютеция-177.

Научная работа выполняется при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00777).

ПЛОТНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ РЗЭ СРЕДНЕ-ТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Курмаева Ю.И., Афонин М.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, проспект Московский, дом 24-26/49, литер А,
yuliyak407@yandex.ru

Определены плотности (ρ) смешанных растворов РЗЭ среднетяжелой группы с NaCl пикнометрическим методом. Исследованы водные растворы NaCl с концентрацией 10, 50, 100, 150, 200, 220 г/дм³, содержащих хлориды лантаноидов средне-тяжелой группы с концентрацией от 0,05 моль/дм³ до 1,73 моль/дм³ при pH = 1,5.

Исследовано 143 смешанных растворов при температуре 25° С. По методу Nonlinear Matrix Fit по модели Poly2D при помощи программы Origin были рассчитаны параметры формулы (1) зависимости плотности от концентрации NaCl и LnCl₃:

$$\rho = z_0 + a \cdot x + b \cdot y + c \cdot x^2 + d \cdot y^2 + f \cdot x \cdot y \quad (1),$$

где ρ – плотность исследуемого раствора, г/мл; x – концентрация LnCl₃, моль/дм³;
 y – концентрация NaCl, г/дм³. Величины параметров уравнения (1) приведены в таблице:

Таблица - Параметры уравнения (1)

Переменная	Z_0	a	b	c	d	f
Значение	1,0027	1,248E-2	7,59E-3	-1,18659E-5	-2,38455E-6	-2,80113E-5
Стандартное отклонение	0,00775	9,20723E-4	0,00435	2,90485E-5	5,62141E-4	1,9835E-4

Эмпирическое уравнение, связывающее плотность раствора с концентрацией NaCl и концентрацией суммы РЗЭ позволяют по величине плотности и концентрации суммы РЗЭ вычислить концентрацию хлорида натрия с точностью 0.1-0.5%. Эмпирическая формула зависимости концентрации суммы РЗЭ (C_{LnCl_3}) от ϵ позволяет вычислить при концентрации NaCl 150 г/дм³ по величине ϵ с точностью 3%.

Измерена диэлектрическая проницаемость (ϵ) по методике [1] в частотном диапазоне от 0.5 до 110 МГц растворов с концентрацией суммы РЗЭ в водной фазе от 0,05 моль/дм³ до 0,75 моль/дм³ и концентрацией NaCl 150 г/дм³. Смесь карбонатов РЗЭ СТГ имела следующий состав, %: Ce – 1,79, Sm – 15,23, Eu – 5,13, Gd – 18,4, Tb – 2,38, Dy – 8,78 и Y – 44,13, La – 0,77, Nd – 3,17, Pr – 0,15.

Методом диэлектрической проницаемости получена зависимость диэлектрической проницаемости растворов LnCl₃ (0,05-0,75 моль/дм³) в водном растворе, содержащем 150 г/дм³ NaCl, при различной частоте. Получена следующая эмпирическая формула $C_{LnCl_3} = 10^{\frac{\lg(\epsilon) - \lg 237,82}{0,0926}}$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора.

Литература

1. Федоров В.А., Афонин М.А. Диэлектрическая проницаемость растворов РЗЭ иттриевой подгруппы в экстрактах кислых фосфорорганических экстрагентов, в сб. Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 191-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) и работе в нем Дмитрия Ивановича Менделеева 27-29 ноября 2019 г. – СПб: 2019. - с. 127

ЭКСТРАКЦИЯ И СОРБЦИЯ УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ ^{230}Pa ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Лапшина Е.В.,^а Браво М.Г.,^б Ермолаев С.В.,^а Васильев А.Н.^{а,б}

^а *Институт ядерных исследований Российской Академии Наук,
117312, Москва, проспект 60-летия Октября, 7а,
lapshina@inr.ru*

^б *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1*

При извлечении протактиния как из природных образцов, так и из облученных материалов, жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) является универсальным методом и может быть использована на всех стадиях концентрирования. Поскольку протактиний имеет сродство к гидроксильным и аминогруппам, легко образует оксо-комплексы, для его извлечения перспективны алифатические спирты и амины. Нанесение органического экстрагента на органическую или неорганическую подложку (экстракционная хроматография) позволяет совместить селективность ЖЖЭ и простоту операций колоночной хроматографии. Полученные таким образом экстракционно-хроматографические сорбенты находят все более широкое применение в разделительной и аналитической радиохимии.

В рамках данной работы исследовано поведение протактиния при ЖЖЭ растворами октанола-1 и аликвата 336 в углеводородах из соляно- и азотнокислых водных растворов в широком диапазоне концентраций кислот. ЖЖЭ проводили из растворов, содержащих ^{230}Pa и другие продукты облучения природного тория, такие как ^{103}Ru , ^{126}Sb , ^{95}Nb , ^{95}Zr .

Растворы обоих экстрагентов извлекают до 95-99% протактиния при концентрации соляной или азотной кислоты в водной фазе выше 4-5 М. Установлено, что увеличение концентрации тория до 0,4 М повышает экстрагируемость протактиния из солянокислых и азотнокислых растворов октанолом. Аналогичная зависимость наблюдается и при экстракции аликватом из растворов HCl. При этом аликват экстрагирует торий из азотнокислых растворов, что снижает экстрагируемость протактиния.

Исследована эффективность экстракции и реэкстракции протактиния в зависимости от содержания в растворах фторид-ионов. Продемонстрирован переход от количественной экстракции протактиния к ее полному отсутствию в довольно узком интервале концентраций фторид-ионов: 10^{-3} – 10^{-2} М при экстракции октанолом-1 и 10^{-2} – 10^{-1} М – аликватом 336. Экстракция обоими экстрагентами является обратимым и равновесным процессом.

Исследована сорбция протактиния на экстракционно-хроматографических материалах на основе октанола-1 и аликвата 336 – сорбентах ТК 400 и TEVA resin (Triskem Int.), а также на силикагеле в присутствии макроколичеств тория, фторид-ионов и борной кислоты/ионов алюминия в качестве маскирующих агентов. На основании полученных результатов предложены методики хроматографического выделения протактиния из сложной смеси радионуклидов с использованием перечисленных экстрагентов и сорбентов, позволяющие быстро концентрировать и отделять ультрамикрочастицы протактиния из растворов, содержащих макроколичества тория, алюминия, фторид-ионов и продукты облучения тория протонами средних энергий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-53-15007.

ВЫДЕЛЕНИЕ $^{230}\text{Pa}/^{230}\text{U}$ ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ПРОТОНАМИ ТОРИЯ

Лапшина Е.В.,^а Браво М.Г.,^б Ермолаев С.В.,^а Васильев А.Н.^{а,б}

^а *Институт ядерных исследований Российской Академии Наук,
117312, Москва, проспект 60-летия Октября, 7а,
lapshina@inr.ru*

^б *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1*

Линейный ускоритель ИЯИ РАН обладает возможностями производства больших количеств альфа-излучающих радионуклидов, применимых в ядерной медицине. При облучении природного тория протонами средних энергий наряду с ^{225}Ac и ^{223}Ra эффективно образуется ^{230}Pa . Его распад ведет к накоплению ^{230}U (20,8 сут.), перспективного для использования в таргетной альфа-терапии непосредственно или в виде материнского радионуклида в генераторе короткоживущего ^{226}Th (31 мин.).

Цель настоящей работы состоит в разработке методики выделения $^{230}\text{Pa}/^{230}\text{U}$ из облученного протонами тория в качестве основных продуктов или побочных радионуклидов при выделении ^{225}Ac [1].

Были экспериментально определены сечения образования ^{230}Pa при взаимодействии тория с протонами, оценены выходы ^{230}U и основных изотопных примесей ^{232}U и ^{233}U в толстой мишени, облученной протонами различных энергий. При энергии протонов в диапазоне 60-140 МэВ выход ^{230}U составил 0,18 МБк/(мкА·ч).

Для выделения ^{230}Pa из облученной ториевой мишени использовали методы жидкость-жидкостной экстракции и ионообменной хроматографии. После растворения тория в растворе 7М HNO_3 в присутствии HF добавляли нитрат алюминия (0,25 М Al^{+3}) в качестве маскирующего агента для связывания ионов фтора. Поскольку протактиний демонстрирует сильное сродство к гидроксильным группам и образованию оксо-комплексов, его экстрагировали раствором октанола-1 в тридекане (1:1), при этом до 97% ^{230}Pa переходило в органическую фазу. Реэкстракцию ^{230}Pa проводили раствором 7М $\text{HCl} + 0,1\text{M HF}$, реэкстракт также содержал примеси ^{95}Nb (50%), ^{95}Zr (4%), ^{103}Ru (5%).

После маскирования фторид ионов нитратом алюминия проводили хроматографическую доочистку ^{230}Pa с помощью силикагеля. Предварительно было проведено измерение коэффициентов распределения протактиния на силикагеле при сорбции из HCl и HNO_3 в диапазоне концентраций 0,1-7 М, а также исследована кинетика сорбции протактиния на силикагеле в статическом и динамическом режимах. После очистки фракцию ^{230}Pa выдерживали для накопления ^{230}U , который отделяли хроматографически на сорбенте TEVA Resin (Triskem Int.).

Разработанная методика позволяет производить несколько ГБк ^{230}U за сеанс облучения на линейном ускорителе ИЯИ РАН (7-14 дней) в качестве побочного продукта ^{225}Ac , а также пригодна для тория, облученного протонами низких энергий (до 70 МэВ), когда ^{230}U является основным продуктом облучения.

Литература

1. С.В. Ермолаев, А.Н. Васильев, Е.В. Лапшина, Б.Л. Жуйков. Способ получения актиния-225. Патент РФ, RU 2 725 414 С1, 02.07.2020.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-53-15007.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО КЛАССА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИН-2,9-ДИАМИДОВ: ЭКСТРАКЦИОННЫЕ, СТРУКТУРНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Лексина У.М., Матвеев П.И., Лемпорт П.С., Петров В.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119234, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3,
uliana.m.leksina@gmail.com

Получение новых макроциклических молекул и исследование их свойств в настоящее время является проблемой, актуальной не только в фундаментальной химии, но и с точки зрения практического использования в различных областях, в том числе в радиохимической практике. [1]. В частности, дизайн и исследование свойств новых макроциклов могут дать ключ к решению такой проблемы, как выделение долгоживущих радионуклидов из высокоактивных отходов (ВАО) жидкостной экстракции. [2] В работе было проведено исследование экстракционных свойств класса новых макроциклических соединений, полученных на основе дихлорангидрида 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (4,7-хлор-замещенных и не замещенных) **1** и вторичных диаминов – пиперазина (**2a**) и N,N'-димэтилэтилендиамина (**2b**), а также других диаминов (схема 1).

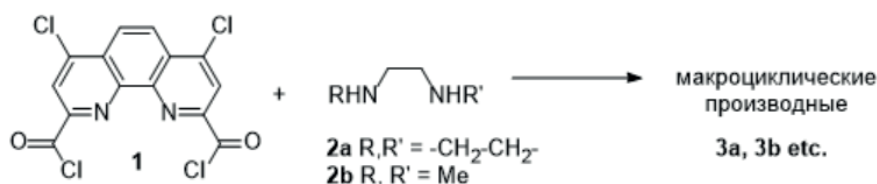


Схема 1. Получение макроциклических производных 1,10-фенантролин-2,9-диамида

Была установлена зависимость экстракционных параметров системы от pH в кислой (pH 0-2) и щелочной областях (pH 10-14) в присутствии пента-фторбензойной кислоты, как модификатора органической фазы. На основе полученных сольватных чисел было показано, что в органическую фазу переходят комплексы состава: MeL(OH)(ПФБК)₂ и MeL(OH)₂(ПФБК). В растворах ацетонитрила с помощью люминесцентного и спектрофотометрического титрования было показано, что возможно образование комплекса состава Eu(III)₂L. Строение макроцикла **3a** было подтверждено методом РСА. Для выявления структурных особенностей комплекса с нитратом европия с твёрдой фазой был использован метод EXAFS, и было показано, что координация европия (III) осуществляется половиной полости макроцикла.

По результатам работы было показано, что данный класс соединений позволяет эффективно и селективно связывать Am(III) в присутствии Eu(III) в щелочных средах. Состав и строение комплексов с f-элементами существенно зависит от условий его получения.

Литература

1. Cai Y. et al. Highly Efficient Actinide (III)/Lanthanide (III) Separation by Novel Pillar [5] arene-Based Picolinamide Ligands: A Study on Synthesis, Solvent Extraction and Complexation // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – С. 124214.
2. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle // Chemical Society Reviews. – 2017. – Т. 46. – №. 23. – С. 7229-7273.

Работа выполнена в рамках проекта Минобрнауки № 075-15-2019-1891

РАЗРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВАО ПЕРТЕХНЕТАТ-АНИОНА

Лексина У.М., Матвеев П.И., Лемпорт П.С., Петров В.Г.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119234, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 10,
uliana.m.leksina@gmail.com*

Технеций – единственный d-металл, не имеющий стабильных изотопов, обладает наиболее устойчивой степенью окисления +7 и присутствует в высокоактивных отходах (ВАО), как анион TcO_4^- . В процессах фракционирования, направленных на разделение ВАО, пертехнетат-анион выступает, как мешающий компонент, распространяющийся по схеме выделения и накапливающийся в органической фазе при большом числе циклов экстракции. Пертехнетаты обладают низкой сорбируемостью на скальных и солевых минеральных породах и высокой подвижностью в поверхностных и приповерхностных слоях земной коры. В сочетании с большим периодом полураспада (^{99}Tc ($T_{1/2} = 2.13 \times 10^5$ лет, β^- излучатель, массовая активность $6,3 \cdot 10^2$ Бк/мкг) это делает пертехнетат-ион одним из наиболее опасных радиоактивных поллютантов. [1, 2]. Выделение технеция – важная стадия при переработке высокоактивных отходов (ВАО).

Исследование новых высокоэффективных, экологичных и селективных комплексообразователей для связывания пертехнетат-аниона – проблема, представляющая большой интерес как с технологической, так и с фундаментальной точки зрения.

В настоящей работе были проведены исследования координационных и экстракционных свойств ряда низкомолекулярных NH-рецепторов в мета-нитробензотрифториде («Ф-3»). Была установлена зависимость экстракционных параметров системы от содержания мешающих компонентов, температуры, исследованы различные способы извлечения пертехнетата из органической фазы в водную.

Также для описания координации рецептором тетраэдрических анионов получены и охарактеризованы методом РСА комплексы с анионами-структурными аналогами пертехнетата в твердой фазе: перхлорат (ClO_4^-), перренат-анион (ReO_4^-), проведены исследования комплексов NH-рецепторов с перренат-анионом в органической фазе методами спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS) на L_1 и L_3 -краях поглощения рения.

Литература

1. Rohal, Kristina M., Van Seggen, Dawn M., Clark, Jennifer F. et al. Solvent extraction of pertechnetate and perrenate ions from nitrate-rich acidic and alkaline aqueous solutions// Solvent Extraction and Ion Exchange. 1996, №14(3). p. 401-416.
2. Desai A. V. et al. A water-stable cationic metal-organic framework as a dual adsorbent of oxoanion pollutants //Angewandte Chemie. 2016, T. 128. №. 27. p. 7942-7946.

Работа выполнена в рамках проекта Минобрнауки № 075-15-2019-1891

СОВРЕМЕННЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АКТИНИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Лызлова Е.В., Глухова А.В., Конников А.В.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, Челябинская область, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru

На многих действующих предприятиях атомной отрасли в результате производственной деятельности образуется большое количество регенерационных азотнокислых растворов с невысоким содержанием актинидов и значительным количеством стабильных примесей, подлежащих дальнейшей переработке с целью выделения ценных компонентов. Традиционно используемые, но снятые с производства отечественные иониты, способные избирательно сорбировать радионуклиды из азотнокислых сред сложного солевого состава, были заменены на сорбционные материалы зарубежного производства, аналогичные по физико-химическим характеристикам и сорбционным свойствам. Однако в ходе промышленной эксплуатации было установлено, что по ряду технологических показателей подобранные материалы все же уступают ранее применяемым отечественным аналогам.

Этот факт, а также тренд на импортозамещение сделали актуальным вопрос замены применяемых на производстве импортных ионитов на более доступные современные иониты российского производства.

Исследована возможность применения сорбционных материалов марок AXIONIT VPA и AXIONIT MND, синтезированных компанией АО «Аксион – Редкие и Драгоценные металлы» (г. Пермь). На основании результатов лабораторных и опытно-промышленных испытаний рекомендовано использовать для выделения плутония из регенерационных азотнокислых растворов анионит AXIONIT VPA-2, для выделения америция – твёрдый экстрагент AXIONIT MND 40T. В настоящее время анионит AXIONIT VPA-2 успешно используется на сорбционных установках радиохимического и химико-металлургического производств (ХМП), твёрдый экстрагент AXIONIT MND 40T применяется в качестве коллектора ^{241}Am из жидких среднеактивных отходов ХМП.

Исследована возможность применения сорбционных материалов, синтезированных компанией ООО «Токем» (г. Кемерово) для выделения актинидов из азотнокислых растворов ХМП. В рамках производственных испытаний успешно отработана технология сорбционного выделения α -радионуклидов с использованием анионита ТОКЕМ-860. В настоящее время анионит ТОКЕМ-860 применяется на участке переработки воднохвостовых растворов ХМП и обеспечивает эффективное извлечение микроколичеств урана из пермеатов установки ультрафильтрации с получением очищенной воды, соответствующей по уровню активности производственным отходам.

С целью замены снятого с производства катионита СГ-1 в настоящее время проводятся испытания аналога – СГ-1-1М, синтезированного компанией ГП «Смоль» (г. Москва), для выделения урана из азотнокислых растворов ХМП.

Таким образом, результаты многолетних исследований разнообразных сорбционных материалов, а также опыт их промышленного применения показали, что современные сорбционные материалы российского производства являются перспективными коллекторами актинидов и могут успешно применяться в сорбционных технологиях отечественной радиохимической практики.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА СКАНДИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ ТОРИЯ, ЦИРКОНИЯ И ЖЕЛЕЗА ТРИИЗОАМИЛФОСФАТОМ ИЗ СМЕШАННЫХ ХЛОРИДНО-НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

Лысенко О.А.^а, Костикова Г.В.^б

^аАО «Рязанский завод металлокерамических приборов»,
390027, Рязань, ул. Новая, д. 51 в

^бЛаборатория новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН,
117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1
email: qterova@mail.ru

Скандий является рассеянным элементом. В область применения скандия входит ряд самых современных областей науки и техники: ядерная и аэрокосмическая технология, электронная и осветительная аппаратура, автомобиле- и самолетостроение, медицина. Несмотря на это, масштабы применения скандия ограничены его высокой стоимостью, что связано со сложностями его извлечения и последующего концентрирования из исходных материалов с его низким содержанием.

Одним из наиболее эффективных методов, используемых в процессах выделения и глубокого рафинирования скандия, является жидкостная экстракция. В качестве экстрагентов чаще всего используют нейтральные фосфор-органические соединения (в первую очередь, трибутилфосфат (ТБФ)) и фосфорорганические кислоты, типичным представителем которых является ди-(2-этилгексил)ортофосфорная кислота (Д2ЭГФК). В настоящей работе в качестве экстрагента был использован триизоамилфосфат (ТиАФ) – аналог ТБФ, обладающий рядом преимуществ, таких как низкая растворимость в водной фазе и существенно меньшая склонность к образованию осадков и стойких эмульсий.

Самыми трудноотделяемыми примесями в процессах рафинирования скандия являются цирконий, железо и радиоактивный торий. Ранее были проведены систематические исследования экстракции скандия и примесей нейтральными фосфорорганическими соединениями из хлоридных и нитратных растворов, но условий эффективного разделения скандия и этих элементов найдено не было.

В ходе проведенных исследований показано, что эффективное одновременное отделение скандия от тория, циркония и железа возможно из смешанных хлоридно-нитратных растворов при использовании в качестве экстрагента ТиАФ в интервалах концентраций азотной кислоты – 1,5-1,7 М HNO_3 и хлорида лития – 4-5 М. В этом случае величины коэффициентов разделения $\beta_{\text{Th/Sc}} > 100$, $\beta_{\text{Zr/Sc}} - 6$, $\beta_{\text{Fe/Sc}} - 17$, что делает возможным проведение процесса очистки скандия методом полного противотока на небольшом количестве ступеней.

Предложена принципиальная схема глубокой очистки скандия от Zr, Fe и Th на двух экстракционных каскадах. На первом каскаде, состоящем из экстракционной, промывной и реэкстракционной части, проводится процесс селективного извлечения примесей с использованием в качестве экстрагента ТиАФ, на втором – извлечение из полученного на первом каскаде рафината скандия с использованием в качестве экстрагента фосфиноксида разнорадикального (ФОР) для его дальнейшего оксалатного осаждения, прокаливания и получения Sc_2O_3 .

Проведено лабораторное моделирование всех стадий предлагаемого процесса. На 4^х экстракционных противоточных ступенях достигнута очистка Sc от примесей Fe, Zr и Th более, чем на два порядка. Из исходного Sc_2O_3 чистотой 91,78 % получен Sc_2O_3 чистотой 99,73 %.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НЕПТУНИЯ И ПЛУТОНИЯ

Любимова Е.В., Михайлов Е.Н.

ФГУП – «РФЯЦ ВНИИЭФ», г. Саров,
otd4@expd.vniief.ru

В радиохимическом производстве нептуния и плутония для аффинажа и концентрирования нептуния широко применяются сорбционные процессы [1]-[3]. Разделение этих элементов повсеместно осуществляется путем стабилизации их в разных валентных формах. Для перевода или стабилизации строго определенных валентных форм: плутония (III) и нептуния (IV) в растворы плутония и нептуния добавляют селективные восстановители [2], [4].

В работе приведены результаты по разделению нептуния и плутония в среде соляная кислота – реагент-восстановитель.

На рисунке представлен альфа-спектр исходного и очищенного нептуния.

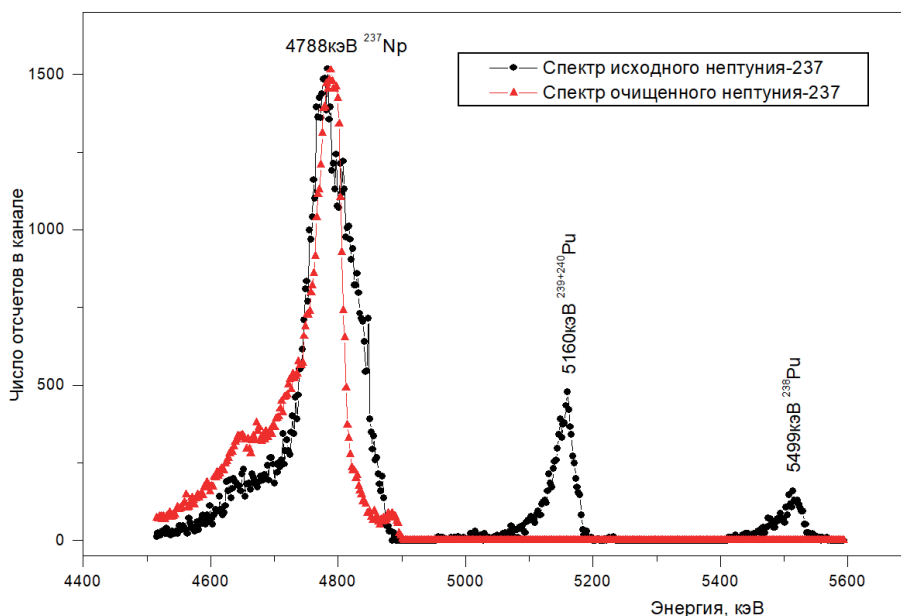


Рисунок. Альфа-спектр исходного и очищенного нептуния

Литература

1. Nelson F., Michelson D.C., J. Chromatog., 25 (1966), pp 414-441.
2. Авторское свидетельство US5476641.
3. Тананаев И.Г., Шилов В.П. и др. Сорбционное разделение нептуния и плутония с применением анионит-катализаторов.//Радиохимия.1994.Т.36, № 4. С. 329.
4. Авторское свидетельство РУ2155711.

РАСТВОРИМОСТЬ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $C_{60}(OH)_{24} - NdCl_3 - PrCl_3 - H_2O$ ПРИ 25 °С

Малышева П.В.^а, Гурьева А.А.^а, Герман В.П.^а, Кескинов В.А.^а, Чарыков Н.А.^{а,б}

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, Россия, 190013
keskinov@mail.ru

^бСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, Россия, 197376

Методом изотермического насыщения в ампулах изучена диаграмма растворимости четырехкомпонентной системы $C_{60}(OH)_{24}-NdCl_3-PrCl_3-H_2O$ и ее трехкомпонентных подсистем при 25 °С. В системах $C_{60}(OH)_{24}-NdCl_3-PrCl_3-H_2O$ и $NdCl_3-PrCl_3-H_2O$ кристаллизуются твердые растворы изовалентного замещения с разрывом сплошности. Во всех системах имеется по одной нонвариантной точке эвтонического типа, отвечающей насыщению раствора двумя твердыми фазами в трехкомпонентных подсистемах и тремя твердыми фазами в четырехкомпонентной системе.

Изученные диаграммы могут служить теоретической основой для разработки технологии выделения и очистки малорастворимых нанокластеров фуллеренов (в частности, из многокомпонентных водных растворов рекристаллизацией с использованием солей редкоземельных элементов практически без потерь последних).

Водорастворимые нанокластеры фуллеренов, в частности, могут быть использованы для эффективного разделения редкоземельных элементов (например, пары Nd-Pr) методом многостадийной перекристаллизации из водных растворов. Настоящая работа продолжает серию работ [1-8], посвященных изучению фазовых равновесий растворимости в системах с участием полигидроксильированного фуллерена: $C_{60}(OH)_{24}$ -неорганическая соль ($NaCl$, $CuCl_2$, $Pr(NO_3)_3$, YCl_3 , UO_2SO_4 , $SmCl_3$)- H_2O .

Литература

1. K. N. Semenov, V.A.Keskinov, N. A. Charykov, et. al // Industrial and engineering chemical research. 2013. V.52. P.16095-16100.
2. K.N.Semenov, N.A.Charykov, V.N.Postnov, et. al // Progress in Solid State Chemistry 2016. V. 44 (2). P. 59-74.
3. Семенов К.Н., Чарыков Н.А // Журнал физической химии. 2012. – Т. 86 (10). С. 1754-1756.
4. Семенов К.Н., Кантерман И.Г., Чарыков Н.А. и др. // Радиохимия. – 2014. Т. 56 (5). С. 421-422.
5. Nikolay A. Charykov, Viktor A. Keskinov, Kirill A. Tsvetkov, et. al. Processes. 2021, 9 (2), P.349; <https://doi.org/10.3390/pr9020349>.
6. N. A. Charykov, V. A. Keskinov, and A. V. Petrov. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2021, Vol. 95, No. 11, pp. 2183–2199. DOI: 10.1134/S0036024421110066.
7. N. A. Charykov, V. A. Keskinov, and A. V. Petrov. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2021, Vol. 95, No. 12, pp. 2359–2373.
8. Канбар Аят, Чарыков Н.А., Кескинов В.А., и др. Вестник СПбГТИ(ТУ). 2021. Т. 85. №59. С.1-11. DOI: 10.36807/1998-9849-2021-59-85-3-11.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ НУЖД ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

Матвеев П.И., Калмыков С.Н., Петров В.Г.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119234, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
petr.i.matveev@gmail.com*

Глубокая переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и фракционирование высокоактивных отходов (ВАО) – одна из ключевых задач для полного замыкания ядерного-топливного цикла. Выделение целевых радионуклидов из растворов ОЯТ и ВАО в индивидуальном виде – сложная химико-технологическая задача, поскольку такие растворы представляют собой смесь элементов половины таблицы Менделеева. В частности, одной из наиболее сложных задач является селективное выделение америция(III) в присутствии лантаноидов(III) и кюрия(III), обладающих крайне схожими химическими свойствами.

В общем случае поиск новых селективных экстрагентов для выделения америция(III), а также Тс(VIII), поливалентных актинидов и понимание механизмов их действия – важная фундаментальная задача, решение которой требует привлечение методов органической, неорганической химии и радиохимии.

В докладе будут освещены результаты работ экстракционного направления кафедры радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и представлены новые экстракционные системы на основе различных N,O-донорных экстрагентов для селективного выделения различных компонентов ВАО: An(III) в присутствии Ln(III), Am(III) в присутствии Cm(III), Тс(VIII) и урана(VI).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 20-73-10076).

РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЕ СХЕМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ МОНОИЗОТОПНОГО ЛЮТЕЦИЯ-177 ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ ИТТЕРБИЕВЫХ МИШЕНЕЙ

Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Пузиков Е.А., Амбул Е.В., Дедов Н.А., Сатишур Н.В.,
Семенова Н.А., Родионов С.А.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, г. Санкт-Петербург, 2-Мурицкий пр-т., 28
naumov@khlpopin.ru*

Терапевтический препарат ^{177}Lu ПСМА 617 является эффективным средством для борьбы с раком предстательной железы и другими опухолями. В России наработку ^{177}Lu проводят облучением $^{176}\text{Lu}_2\text{O}_3$, обогащённого не менее 82 % на реакторе ИВВ-2М АО «ИРМ» г. Заречный, либо получают моноизотопный ^{177}Lu облучением $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ в реакторе СМ-3 в АО «ГНЦ НИИАР» г. Димитровград. Моноизотопный препарат ^{177}Lu является наиболее эффективным радиофармацевтическим лечущим препаратом при отсутствии «вредного» долгоживущего гамма-излучающего изотопа $^{177\text{m}}\text{Lu}$ для пациента. Однако такой способ требует выделения ^{177}Lu из миллиграммовых мишеней $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ хроматографическим способом. Для стабильного производства препарата ^{177}Lu и создания конкурентной среды требуется организация нескольких производств на базе других реакторов, например, ИРТ-Т в ТПУ г. Томск, РБМК. Однако снижение плотности нейтронного потока до $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (максимальный нейтронный поток в реакторе РБМК) неизбежно приводит к необходимости облучения граммовых и декаграммовых мишеней $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ с последующей многостадийной радиохимической переработкой.

Цель данной работы – разработка и проверка технологии получения ^{177}Lu без носителя на средних и низкопоточных реакторах из ^{176}Yb мишени массой до 20 г.

Предложена схема, включающая в себя отделение основной массы ^{176}Yb из облученной мишени (90-95%) полупротивоточной экстракцией, промежуточное упаривание полученной фракции ^{177}Lu , концентрирование на сорбционной колонке ТВЭКС'е с ДГА, два последовательных хроматографических цикла очистки на колонке ТВЭКС'е с LN2 и окончательную очистку от химических примесей на картридже с катионитом. Предложена регенерация иттербия оксалатным переосаждением с последующей сушкой и прокалкой осадка для получения $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ для последующего повторного использования.

Проверен способ полупротивоточного экстракционного отделения ^{177}Lu от Yb с подвижной органической фазой на основе P507 в изопаре М. При переработке 20 г мишени Yb с меткой ^{177}Lu получен продукт с химическим выходом ^{177}Lu 92% с очисткой от Yb в 20 раз при длительности переработки 18 ч.

Проведена сквозная проверка предложенной схемы на облученных на реакторе ИВВ-2М АО «ИРМ» иттербиевых мишенях, содержащих 500 мг ^{176}Yb . Общая длительность переработки составила 42,5 ч. с выходом ^{177}Lu 55% с учетом распада. В результате переработки получена тестовая партия ^{177}Lu . Ведутся работы по получению новой тестовой партии с подтверждением химической чистоты препарата в сторонней лаборатории.

Предложена комплексная технология экстракционного выделения ^{177}Lu из облученной мишени ^{176}Yb массой до 20 г. Длительность производственного цикла до 50 ч. Химический выход ^{177}Lu не менее 80 %. Потери ^{176}Yb в производственном цикле $\leq 2\%$.

СОРБЦИЯ РЗЭ И ТПЭ НА ТВЭКСАХ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Некрасова Н.А., Милютин В.В.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4
nnekrassova@gmail.com*

Кроме органических ионитов, для сорбционного извлечения ионов РЗЭ и ТПЭ из растворов можно применять твердые экстрагенты (ТВЭКСы) – продукты сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии соответствующего экстрагента. В качестве экстрагентов, как правило, используют различные фосфорорганические соединения: трибутилфосфат (ТБФ), ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), фосфиноксид разнорадикальный (ФОР), ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновая кислота (Cyanex 272); тетраоктилдигликольамид (ТОГДА, ДГА), краун-эфиры и др.

ТВЭКСы удачно сочетают в себе преимущества экстракционных и сорбционных процессов, отличаются простотой получения, хорошими сорбционными и кинетическими характеристиками. Зарубежные ТВЭКСы (производства «Lanxess», Германия и «Triskem International», Франция) различного типа хорошо изучены и предназначены, в первую очередь, для радиоаналитического определения и разделения РЗЭ и ТПЭ.

В настоящей работе изучены сорбционные и эксплуатационные характеристики ТВЭКСов производства российской компании ЗАО «Аксион-РДМ». В качестве объектов исследования были выбраны следующие типы ТВЭКСов: AXIONIT MND (ТОДГА), ТВЭКС-ТБФ, Cyanex (ТВЭКС-ФОР), ТВЭКС-Д2ЭГФК и ТВЭКС-22 (с экстрагентом на основе Д2ЭГФК с добавлением ФОР и ТБФ).

Установлено, что сорбенты на основе ТОДГА (AXIONIT MND) обладают высокой сорбционной емкостью по ионам Eu^{3+} , Th^{4+} и UO_2^{2+} в широком диапазоне концентраций HNO_3 (до 6,0 моль/дм³), причем статическая емкость сорбентов увеличивается с ростом содержания ТОДГА в твердой фазе, а также с ростом концентрации HNO_3 в исходном растворе.

Также для ТВЭКС-ТОДГА обнаружено различное поведение ионов РЗЭ и ТПЭ в растворах HNO_3 , что позволяет проводить эффективное разделение пар ионов $\text{РЗЭ}^{3+}/\text{UO}_2^{2+}$ и $\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$ в области низких концентраций HNO_3 (до 0,5 моль/дм³). Кроме того, установлено, что в азотнокислых средах (0,1-6,0 моль/дм³ HNO_3) на ТВЭКС-ТОДГА полностью отсутствует сорбция ионов Fe(III) – основной химической примеси в промышленных растворах.

Извлечение РЗЭ с использованием ТВЭКСов на основе фосфорорганических соединений (ТБФ, Д2ЭГФК, ФОР) может протекать только из слабокислых сред (до 0,1 моль/дм³ HNO_3). Наиболее высокие сорбционные характеристики в данных условиях проявляет ТВЭКС-Д2ЭГФК. В случае сорбции U(VI) и Th(IV) в широком диапазоне концентраций HNO_3 (0,1-6,0 моль/дм³) высокие значения статической емкости показывают ТВЭКСы на основе Д2ЭГФК и ФОР.

При изучении сорбции урана и тория из азотнокислых растворов на фосфорсодержащих ТВЭКСах было установлено, что эффективное извлечение указанных элементов происходит во всем исследованном диапазоне концентраций HNO_3 от 0,5 до 6,0 моль/дм³. Полученные результаты показывают возможность глубокой очистки растворов РЗЭ от примесей урана и тория путем сорбции последних из сильнокислых сред, где поглощение РЗЭ незначительно.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В СИСТЕМЕ «NdCl₃-H₂O-P507-ISOPAR-L»

Орехова А.С., Дорожко В.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 лит. А,
email: visssasha@icloud.com

Работа посвящена вычислению термодинамических потенциалов экстракции неодима экстрагентом на основе моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507).

Экстракция протекает по реакции, описанной в [1]:



Концентрация металла в водной фазе определена методом комплексометрического титрования, концентрация протонов в рафинате определена методом потенциометрического титрования.

Расчет величин изменения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) производился одновременно с нахождением изменений свободной энергии Гиббса (ΔG). Для этого решена система уравнений, включающая уравнения Гиббса-Гельмгольца. Полученные (ΔG_{exp}) и (ΔG_{calc}) в интервале температур от 20 °С до 60 °С представлены на рисунке 1.

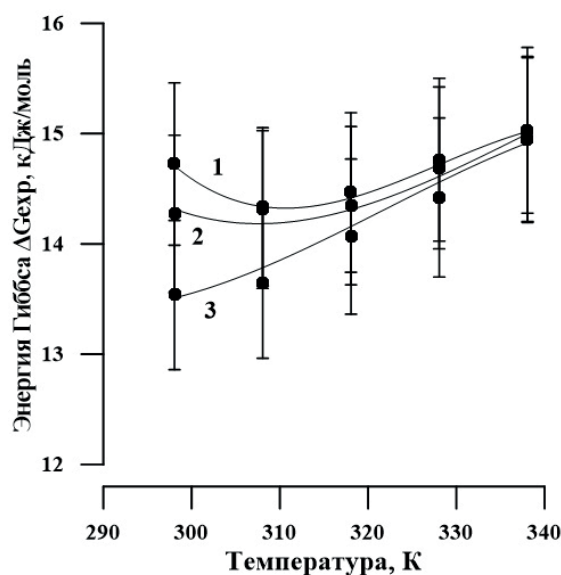


Рисунок 1. Температурные зависимости изменения свободной энергии Гиббса при экстракции неодима P507 из хлоридной среды в интервале 20-60°С

В работе средние значения термодинамических потенциалов для экстракции неодима при 20-60 °С составили: изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G=14,3\pm 0,23$ кДж/моль; энтальпии: $\Delta H=15\pm 0,55$ кДж/моль; энтропии: $\Delta S=7\pm 0,9$ Дж/(моль·К).

Литература

1. Agarwal, V. Solvent extraction and separation of cerium (III) and samarium (III) from mixed rare earth solutions using PC88A / V. Agarwal, M.S. Safarzadeh // Minerals & Metallurgical Processing. – 2017. – Vol. 34. – №. 3. – P. 125-131.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (0785.00.X6019)

ОТДЕЛЕНИЕ Am(VI) ОТ Cm И ЛАНТАНИДОВ В АММИАЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

Осин П.А., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Винокуров С.Е.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19
iln.mil@rambler.ru*

Основным методом извлечения Am из рафината, образующегося после выделения делящихся нуклидов при переработке ОЯТ, для отделения Am от Cm и продуктов деления является жидкостная экстракция. К недостаткам экстракции относят использование летучих и токсичных органических растворителей, их радиолиз, образование больших объемов вторичных водных и органических отходов. Альтернативой экстракции являются осадительные методы, которые успешно применяются, например, для отделения U(VI) и Pu(VI) от продуктов деления, осаждающихся в виде карбонатов с носителем La, в то время как карбонатные комплексы U(VI) и Pu(VI) остаются в растворе при pH 9-11 [1].

В работе в качестве модельного раствора актинидно-лантанидной фракции использовали раствор 0.1 моль/л HNO₃, содержащий Am, Cm, а также Pr, как имитатор лантанидов, с концентрациями 5.19×10⁻⁴, 4.25×10⁻⁷ и 0.017 моль/л соответственно. Окисляли Am(III) до Am(VI) в модельном растворе и 0.2 моль/л (NH₄)₂S₂O₈ при 90°C в течение 20 мин. [2]. Поведение Am(III), Am(VI) и Pr(III) и их общую концентрацию в растворах контролировали методами спектрофотометрии и радиометрии.

Установлено, что при внесении (NH₄)₂CO₃ в модельный раствор происходит количественное выделение указанных актинидов и Pr в виде осадков их карбонатов при pH~8.

В то же время при внесении в модельный раствор смеси (NH₄)₂CO₃ и NH₄OH при pH≥10 образуется растворимый аммиачно-карбонатный комплекс Am(VI) вероятного состава (NH₄)₂[AmO₂(CO₃)₂] и/или (NH₄)₄[AmO₂(CO₃)₃]. При этом до 96% Am(VI) остаётся в растворе, в отличие от Cm и Pr, которые выпадают в осадок в форме их карбонатов на 81 и 85% соответственно.

Показано, что при концентрации NH₄OH 3.1 моль/л в растворе и уменьшении концентрации (NH₄)₂CO₃ от 0.74 до 0.17 моль/л содержание Am(VI) в растворе снижается от 98 до 82%, в то время как содержание Cm и Pr уменьшается значительно, составляя в итоге 7 и 11% соответственно.

Литература

- [1] Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Vazhenkov M.V., et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. № 9. P. 1949.
[2] Куляко Ю. М., Маликов Д. А., Трофимов Т. И. и др. // Радиохимия, 2018, т. 60, N 1, с. 19–23

ЭКСТРАКЦИЯ Am(VI), Am(V), Cm И ЛАНТАНИДОВ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ В ИЗОПАРАФИНОВОМ РАЗБАВИТЕЛЕ ИЗ СЛАБОКИСЛЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

Осин П.А., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19
iln.mil@rambler.ru*

Значительный вклад в альфа-радиоактивность высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) вносят долгоживущие изотопы $^{241,243}\text{Am}$ и относительно короткоживущий ^{244}Cm . Для снижения объема ВАО для глубинного захоронения необходимо при переработке ОЯТ выделять Am в отдельный поток для последующей трансмутации. Ранее мы показали [1], что при использовании экстрагентов ФМБП и ТОФО можно извлекать Cm(III) из слабокислых растворов, тогда как предварительно окисленный Am(VI) восстанавливается органической фазой (ОФ) до Am(V) и остаётся в водном растворе. Нами показано, что Am(VI) и Am(V) устойчив в растворах 0,1M HNO₃ в присутствии высаливателей, а также продемонстрирована перспективность применения ТБФ для решения задачи отделения Am от Cm [2].

В работе изучали экстракцию Am в различных состояниях окисления и трехвалентных Cm и Pr 30%-ным ТБФ в Изопаре-М из 0.1M азотнокислых растворов модельной актинид-лантанидной фракции (содержание Am, Cm и Pr составляло 0.13, 1.38×10^{-4} и 10.5 мг/мл соответственно) в присутствии 8.0 моль/л NH₄NO₃ в качестве высаливателя. Окисляли Am(III) до Am(VI) в модельном растворе с 0.2M (NH₄)₂S₂O₈, при нагревании 90°C в течение 20 мин. Полноту окисления Am(III) до Am(VI), а также концентрацию Pr(III) в растворе контролировали методом спектрофотометрии. Общую концентрацию Am и Cm в растворах определяли методом альфа-спектрометрии. Внесение NH₄NO₃ в растворы с Am(VI) и Am(V) не изменяло их состояний окисления.

Показано, что в отсутствие высаливателя Am(VI) и трехвалентные Cm и Pr из растворов 0.1 моль/л и 1.5 моль/л HNO₃ не экстрагируются. В присутствии 8 моль/л NH₄NO₃ Am(VI) и трехвалентные Cm и Pr экстрагируются 30% ТБФ в Изопаре-М из 0.1M HNO₃ на более, чем 90% от их содержания в исходном растворе; экстракция Am(VI) сопровождается его восстановлением в ОФ, в основном, до Am(V). После 24 часов хранения ОФ Am(V) полностью восстанавливается до Am(III).

В то же время установлено, что Am(V) в тех же условиях экстрагируется не более чем на 30 % от его количества в исходном растворе, тогда как Cm и Pr – более чем на 80%.

Литература

- [1] Мясоедов Б.Ф., Молочникова Н.П., Лебедев И.А. // ЖАХ, 1971, т. 26, № 10, с. 1984-1992
[2] Куляко Ю. М., Маликов Д. А., Трофимов Т. И. и др. // Радиохимия, 2018, т. 60, N 1, с. 19–23

ПОЛУЧЕНИЕ ^{177}Lu МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Фирсин Н.Г., Васильев С.К., Печерцева Е.А., Раздьяконова А.В., Сапожникова Н.В.,
Бахмацкая О.В., Брызгалова Н.В., Родионов С.А.

*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., 28,
kpecherceva@khlopin.ru*

Лютеций-177 считается одним из наиболее эффективных радионуклидов для диагностики и терапии с использованием меченных антител и пептидов.

В работе представлены результаты выделения ^{177}Lu с двух облучённых мишеней из порошка оксида иттербия-176 высокой изотопной чистоты весом 20 и 50 мг с активностью $3,8 \cdot 10^9$ и $1,3 \cdot 10^{10}$ Бк соответственно с применением экстракционно-хроматографических смол LN и LN2 фирмы Triskem [1].

Облучение мишеней проведено в исследовательском ядерном реакторе ИВВ-2М АО «ИРМ». Облученные порошки оксида иттербия растворяли в сильной азотной кислоте с последующим выпариванием для получения исходного раствора, который затем наносился на сорбент. Для контроля процесса радиохимического выделения лютеция-177 применили гамма-спектрометрию высокого разрешения (спектрометр ORTEC GEM45P4-83 с программным обеспечением «EcoGamma»). Разделение изотопов провели на колонках «Omnifit» с площадью сечения $0,7854 \text{ см}^2$ с высотой слоя смолы 9,5 см. Элюирование проводилось растворами азотной кислоты с концентрацией 4 и 6 моль/л.

Предварительные исследования на стабильных модельных растворах показали, что для качественного разделения лютеция и иттербия следует ориентироваться на загрузку 1-3 мг иттербия на 1 мл сорбента.

Переработку каждой мишени провели за два цикла. Первый цикл следует проводить при значительной нагрузке на смолу ($\sim 3,3$ мг Yb на мл смолы). После сброса более 99 % исходного иттербия второй цикл можно провести на смоле при загрузке ~ 1 мг Yb на мл смолы. Коэффициент очистки лютеция от иттербия за два цикла превышает 10^5 . Такой результат достигается как при использовании одной только смолы LN, так и в сочетании в разных циклах LN и LN2. Оптимальным можно считать использование при переработке мишеней обеих смол. В случае необходимости сокращения объёмов получаемых растворов на втором цикле предпочтительнее использовать смолу LN2, тогда как обратный порядок позволяет сократить время процесса.

После разделения Yb и Lu лютециевая фракция подвергалась дополнительной очистке на экстракционно-хроматографической смоле с тетраоктилдигликольдиамидом. Проверка радиохимической чистоты полученного лютеция-177 показала полное её соответствие статье европейской фармакопеи EUROPEAN PHARMACOPOEIA 9.3.

Литература

1. Смолы LN / LN2 / LN3 : описание продукции компании Triskem. – Франция. – URL: <https://www.triskem-international.com>.

СТАТИКА И КИНЕТИКА СОРБЦИИ Co-60 КОМПОЗИТНЫМ СОРБЕНТОМ Т35 В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Поляков Е.В.,^а Денисов Е.И.,^б Волков И.В.^а

^аИХТТ УрО РАН, 620108, Екатеринбург, ул. Первомайская 91,
polyakov@ihim.uran.ru

^бФТИ УРФУ, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 21

По данным статистики сорбции микроколичеств ионов Co(II) в хлоридно-ацетатном растворе сорбентом «Термоксид Т35» (композит состава $ZrO_2-K_2Ni[Fe(CN)_6]$) установлены закономерности изменения коэффициента распределения кобальта (K_d) с pH, концентрации гуминовых кислот (ГК) и температуры. В рамках модели поверхностного комплексообразования проанализирован равновесный и кинетический механизмы распределения комплексов Co^{2+} , $CoAc^+$, $CoCl^+$, $Co(OH)^+$, $Co(OH)_2^0$, $Co(OH)_3^-$ между раствором и сорбентом. Найденные константы устойчивости комплексов $Co(OH)^+$, $Co(OH)_2^0$, совпадают с термодинамическими величинами. В присутствии ГК (10.0 мг/л) наилучшее совпадение модельной зависимости K_d -pH с данным эксперимента отвечает сорбции комплекса состава $Co(OH)A^0$, A⁻ анион гуминовых кислот. Анализ кинетики сорбции Co-60, выполненный методом ограниченного объема с рециркуляцией раствора показал, что перенос ионов Co(II) в сорбент соответствует смешанно-диффузионной модели (см. Рисунок). Она включает стадии плёночной диффузии и гелевой диффузии в макро-микропорах зерна сорбента. Коэффициенты скорости плёночной (β , м/с) и гелевой диффузии (D_g , м²/с) не зависят от pH раствора, концентрации ГК.

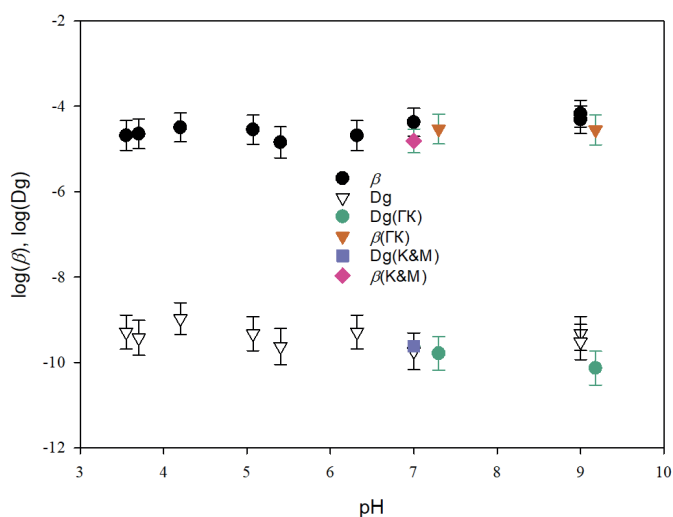


Рисунок. Соотношение коэффициентов плёночной (β , м/с) и гелевой диффузии (D_g , м²/с) Co(II) от pH исследуемого раствора. $V=15$ мл/мин, 20 °С. Символ (К&М) показывает результаты точного решения модели смешанно-диффузионной кинетики. Символ (ГК) означает, что данные получены для раствора, содержащего 10 мг/л природных гуминовых кислот.

Найдены среднее значение $D_g = (6.0 \pm 4.5) \cdot 10^{-10}$, м²/с, энергия активации гелевой диффузии, (20.7 ± 10.0) кДж/моль при pH 7.5. Найденные величины близки параметрам самодиффузии Co^{2+} в ультра-разбавленных водных растворах. Экспериментально доказано, что начальный этап переноса определяется гелевой диффузией, конечный этап лимитируется диффузионным переносом в переходных порах матрицы ZrO_2 сорбента Т-35.

Сделан вывод о возможности эффективной сорбции микроколичеств Co(II) из природных водных растворов сорбентом Термоксид 35 в присутствии гуминовых кислот.

Работа выполнена по плану Минобрнауки России, тема АААА-А19-119031890028-0.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «РАДИОНУКЛИДНЫЙ ГЕНЕРАТОР БАРИЯ-137m»

Прояев В.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,
viktorproyaev@gmail.com*

Представлен порядок выполнения лабораторной работы практикума по радиохимии СПбГТИ по получению короткоживущего радионуклида ^{137m}Ba ($T_{1/2}=2,55$ мин.) в генераторе радионуклидов (ГРН) $^{137}\text{Cs}/^{137m}\text{Ba}$. В ГРН $^{137}\text{Cs}/^{137m}\text{Ba}$ материнский радионуклид ^{137}Cs ($T_{1/2}=30$ лет) удерживается на ферроцианидном сорбенте Термоксид 35 (смешанный кристаллический гексацианоферрат (ферроцианид) никеля-калия, распределенный на неорганическом носителе гидроксиде циркония). Дочерний радионуклид ^{137m}Ba вымывают раствором хлорида бария по механизму изотопного обмена. Для идентификации радионуклида ^{137m}Ba по периоду полураспада снимают кривую распада. Изучают влияние объема вытесняющего раствора и времени контакта на выход ^{137m}Ba .

Литература

ГОСТ Р 51098-97. Генераторы радионуклидов. Номенклатура показателей.– Введ. 1997-10-31. – М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1997. – 11 с.

СОЗДАНИЕ МОДЕЛИ ПОЛУПРОТИВОТОЧНОГО МНОГОСТУПЕНЧАТОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ БЛИЗКИХ ПО СВОЙСТВАМ ЭЛЕМЕНТОВ И ЕЕ ВЕРИФИКАЦИЯ

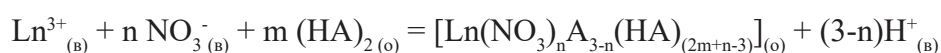
Пузиков Е.А., Голецкий Н.Д., Наумов А.А., Мамчич М.В., Амбул Е.В., Бизин А.В.,
Кудинов А.С.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр-кт, д.28
egor_puzikov@mail.ru*

Одной из важных стадий переработки ОЯТ является процесс фракционирования долгоживущих радионуклидов с целью выделения потенциально пригодных для повторного вовлечения в ЯТЦ элементов, в частности, америция, для проведения которого может быть использован метод полупротивоточного многоступенчатого разделения, называемый экстракционной хроматографией. Данный способ, как правило, применяется для разделения небольших количеств близких по свойствам пар химических элементов. В частности, данный метод был предложен в качестве основного метода разделения в технологии наработки прекурсора радиофармпрепарата ^{177}Lu из облученных мишеней ^{176}Yb .

В качестве экстрагентов были изучены представители класса фосфорорганических кислот, такие как Ди2ЭГФК, P507 и Суапех-272, имеющие наибольшие значения факторов разделения РЗЭ. Было установлено, что наиболее оптимальные значения коэффициентов распределения наблюдаются в системах РЗЭ-P507 в изопаре М.

На основе полученных экспериментальных данных о значениях коэффициентов распределения иттербия и лютеция при различной кислотности и концентрации экстрагента была предложена математическая модель, базирующаяся на наборе уравнений реакций экстракции в виде:



где Ln^{3+} – катион РЗЭ, а HA – молекула фосфорорганической кислоты. Данная модель позволяет рассчитать значения коэффициентов распределения Yb и Lu в диапазоне концентраций P507 от 5 до 80%, кислотности от 0,1 до 6 моль/л HNO_3 и концентрации РЗЭ до 200 г/л с погрешностью менее 10%. Это позволило с использованием уравнений нестационарного материального баланса реализовать алгоритм расчета полупротивоточного разделения Yb и Lu в виде программного обеспечения, с помощью которого были определены оптимальные условия проведения процесса выделения лютеция из иттербиевых мишеней массой до 20 г. В отличие от известных аналогов, в модели учитывается изменение коэффициентов распределения компонентов в каждой ступени каскада, связанное с изменением концентрации макрокомпонента.

На установке центробежных экстракторов из 60 ступеней были проведены опыты по раздельному элюированию Lu и Yb, которые подтвердили адекватность разработанной математической модели.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОВ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ И ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ Cm-248 И Am-243

Андреев О.И., [Ротманов К.В.](#), Гончарова Г.В., Черноокая Е.В., Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л.,
Абдуллоев Р.Г., Енизеркина А.Ю., Борзова А.В., Аббязова В.Г., Казакова Е.В.

*АО «Государственный научный центр- Научно-исследовательский институт атомных реакто-
ров», 433510, Ульяновская область, Димитровград, Западное шоссе 9,
kvrotmanov@niiar.ru*

Синтез и изучение свойств сверхтяжелых элементов являются одним из фундаментальных направлений современной ядерной физики. Благодаря работам, выполненным в ОИЯИ (г. Дубна) и АО «ГНЦ НИИАР», были синтезированы новые элементы с порядковыми номерами 115, 116 и 118. Данные нуклиды были получены путем облучения мишеней на основе высокообогащенных изотопов ^{243}Am , ^{248}Cm и ^{249}Cf ионами ^{48}Ca . К мишенным материалам предъявляются высокие требования по чистоте, в том числе по содержанию радиоактивных примесей, в число которых входят изотопы плутония, америция, кюрия, калифорния и продуктов деления. Целью работы являлся выбор режимов очистки америция и кюрия от примеси плутония, отработка режимов разделения америция и кюрия и их очистки от калифорния и европия, а также экспериментальная проверка степени очистки от неактивных примесей (Na, Ca, Si, Al, Fe, Mg, Cr, Ni, B, Ti, Cu) препаратов Cm-248 и Am-243.

Проведены эксперименты по очистке америция, кюрия от плутония методом анионообменной хроматографии. Показано, что отделение микроколичеств плутония от америция и кюрия можно проводить путем его сорбции на сильноосновной анионообменной смоле Bio-Rad AG 1-X8 (50-100 меш) как из 7,7 моль/л HNO_3 , так и из 9 моль/л HCl в присутствии 0,1 моль/л H_2O_2 . Разделение кюрия и америция, а также их очистку от европия и калифорния рекомендовано проводить путем сорбции на катионообменной смоле Bio-Rad AG 50W-X8 (200-400 меш) в NH_4^+ -форме из 0,1 моль/л HNO_3 с последующим элюированием раствором аммонийной соли α -гидроксиизомасляной кислоты (α -НИВА) с концентрацией 0,1 моль/л ($\text{pH}=5,0$) на первой стадии процесса и 0,15 моль/л ($\text{pH}=5,0$) на второй стадии процесса. На стадии элюирования 0,1 моль/л α -НИВА отделяется калифорний, а при подаче 0,15 моль/л α -НИВА европий, кюрий и америций последовательно выходят из колонки, практически без наложения их хроматографических пиков друг на друга.

Проведены имитационные эксперименты по оценке степени очистки от неактивных примесей (Na, Ca, Si, Al, Fe, Mg, Cr, Ni, B, Ti) препаратов Cm-248 и Am-243 после проведения полного цикла глубокой очистки. Показано, что суммарный коэффициент очистки кюриевой фракции составляет 298, америциевой фракции 202.

С использованием разработанной технологии в АО «ГНЦ НИИАР» впервые получены препараты Am-243 и Cm-248 с радионуклидной и химической чистотой, существенно превышающей показатели препаратов, получаемых по штатной технологии. Характеристики препарата Am-243: содержание продуктов деления, доля от активности целевого радионуклида $\leq 0,14\%$, массовая доля нерадиоактивных примесей $\leq 0,2\%$, массовая доля Am-243 в смеси изотопов америция 99,31%. Характеристики препарата Cm-248: содержание продуктов деления, доля от активности целевого радионуклида $\leq 2,1\%$, массовая доля нерадиоактивных примесей $\leq 1,0\%$, массовая доля Cm-248 в смеси изотопов кюрия 94,99%.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА СОХРАНЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ПЛУТОНИЯ

Санникова П.А., Мосина Н.Г., Трапезникова Т.В.

*ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ имени академ. Е.И. Забабахина»,
456770, Челябинская обл., г. Снежинск, ул. Васильева, д. 13.
sannypol@yandex.ru*

Настоящая работа посвящена разработке режимов подготовки проб сохраненных образцов металлического плутония для последующего определения элементного состава с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Использование данного метода анализа осложняется сложной структурой эмиссионного спектра плутония, а также его высокой удельной активностью, в связи с чем целесообразно отделять матричный компонент от примесей. Для предварительного отделения плутония предложено использовать методы ионообменной и экстракционной хроматографии.

Для выявления наиболее подходящего для последующего разделения способа растворения пробы образцов растворяли в соляной кислоте различной концентрации, а также смеси азотной и хлорной кислоты при комнатной температуре. Для окисления Pu (III) до Pu (IV) или Pu (VI), что является необходимым условием для извлечения плутония на используемых ионообменных и экстракционно-хроматографических смолах, к полученным растворам добавляли раствор азотной кислоты различной концентрации или смесь кислот. Для отделения плутония от металлических примесей использовали отечественную анионообменную смолу СПС-SBA и экстракционно-хроматографическую смолу TRU производства Eirchorm Technologies (США) в различных схемах разделения.

В ходе работы определены степень извлечения плутония и сопутствующего ему америция, и степень очистки элюата от высокоактивных компонентов матрицы, а также химический выход примесных компонентов в процессе разделения.

Предложенные варианты растворения и разделения плутония и примесей, в том числе америция, позволяют извлекать плутоний из пробы более, чем на 95%.

Использование экстракционно-хроматографической смолы TRU, в отличие от сорбента СПС-SBA (8) – 50, для разделения компонентов, позволяет проводить очистку примесей от высокоактивных компонентов пробы до приемлемых уровней как в солянокислой, так и в азотнокислой среде. Коэффициент очистки анализируемого элюата от плутония достигает $K_{оч} = 3 \cdot 10^3$, от америция $K_{оч} \sim 2 \cdot 10^4$. Активность на рабочем месте конечного раствора для определения примесей не превышает МЗА.

Наиболее близкий к 100 % химический выход большинства анализируемых примесных элементов наблюдается в схемах, где растворение проводится в незначительном количестве 6М соляной кислоты с последующим окислением азотной кислотой или ее смеси с плавиковой кислотой, а разделение проводится в азотнокислой среде на экстракционно-хроматографической смолы TRU.

Предложенный способ определения содержания примесных компонентов металлического плутония методом ИСП-АЭС с предварительным отделением плутония позволяет выделить фракцию примесных компонентов с целью последующего анализа современными физико-химическими методами. Однако для разработки методики измерения содержания примесей в металлическом плутонии необходима организация «чистого» рабочего места, исключающая любое внешнее загрязнение при проведении всех процедур пробоподготовки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МОДЕЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ НИТРИДА УРАНА

Санникова П.А., Мосина Н.Г., Сухорукова О.Л., Юмашева Н.Д.

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ имени академ. Е.И. Забабахина», 456770, Челябинская обл.,
г. Снежинск, ул. Васильева, д. 13.
sannypol@yandex.ru

Создание малоактивного модельного ядерного топлива (МЯТ), в состав которого входят стабильные изотопы, как имитаторы продуктов деления, необходимо для изучения пирохимических методов переработки топлива ввиду сложности химического состава и высокой активности смешанного нитридно-уран-плутониевого облученного топлива.

Настоящая работа посвящена разработке способа контроля компонентов МЯТ на основе нитрида урана, таких как Mo, Zr, La, Ce, Nd, Re, Pd, Ru, с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Использование данного метода анализа осложняется сложной структурой эмиссионного спектра урана и его матричного влияния. Для предварительного разделения урана и примесей предложено использовать метод экстракционной хроматографии с использованием экстракционно-хроматографической смолы UTEVA.

Эксперименты по разделению примесей и актинидов проводили в динамическом режиме путем пропускания азотнокислого модельного раствора с известной концентрацией урана и каждой примеси через неподвижный слой смолы, помещенной в полипропиленовую колонку, с последующим анализом элюата на содержание примесей методом ИСП-АЭС. В ходе работы, были определены, химический выход компонентов МЯТ в процессе разделения

С использованием описанного метода был проведен анализ опытных образцов UN МЯТ. Для растворения образцов UN МЯТ были предложены различные способы. Наиболее подходящим оказалось растворение UN МЯТ в «царской водке» при умеренном нагревании на электрической плитке. Полученный раствор анализировался на содержание компонентов Mo, Zr, La, Ce, Nd, Re, Pd, Ru методом ИСП-АЭС после предварительного отделения урана на хроматографической колонке.

Химический выход большинства элементов La, Ce, Nd, Mo, Zr, Re, Pd в процессе отделения от урана составляет $\sim (95 \pm 5) \%$.

Содержание большинства компонентов в опытном образце UN МЯТ отличается от содержания этих компонентов в шихте, подготовленной перед прессованием и спеканием таблеток, не более чем на $\sim 10 \%$. Исключение составляет рутений, содержание которого в анализируемых пробах в два раза меньше, чем в исходной шихте. Такие результаты могут быть вызваны как погрешностью измерений, так и процессами, протекающими на стадиях изготовления таблеток UN МЯТ.

Предложенный способ определения содержания примесных компонентов UN МЯТ методом ИСП-АЭС с предварительным отделением урана методом экстракционной хроматографии позволяет анализировать химический состав образцов модельного ядерного топлива на основе нитрида урана.

ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА, ТОРИЯ И ДРУГИХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЭВДИАЛИТА БИНАРНЫМ ЭКСТРАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ 1,5-БИС[2-(ГИДРОКСИЭТОКСИ ФОСФОРИЛ)]-3-ПЕНТАНА И МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЙ НИТРАТА

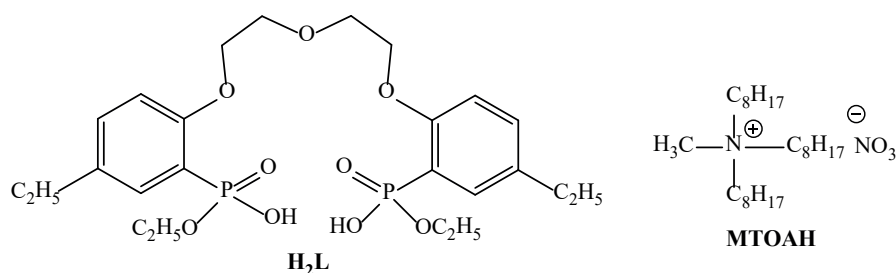
Сафиулина А.М.^а, Шарадзе Г.А.^а, Подрезова Л.Н.^а, Лизунов А.В.^а,
Баулин Д.В.^б, Баулин В.Е.^б, Тананаев И.Г.^в, Цивадзе А.Ю.^б

^аАкционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», Россия, 123098 Москва, ул. Рогова, 5а.

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский просп., 31, корп.4.

^вФедеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН», Россия 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14.

С целью создания основ промышленной технологии кондиционирования отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья в настоящей работе впервые была проведена апробация бинарного экстрагента, полученного на основе 1,5-бис[2-(гидроксиэтоксифосфорил)-этилфенокси]-3-оксапентана H_2L и метилтриоктиламмония нитрата (МТОАН) в 1,2-дихлорэтаноле для выделения и концентрирования урана, тория и других редких металлов из растворов выщелачивания рудного концентрата эвдиалита Ловозерского Горно-обогатительного комбината с предварительно установленным гранулометрическим и элементным составом. Выщелачивание эвдиалитового концентрата проводили в 13,8 моль/л HNO_3 (Т:Ж=1:10), при перемешивании и температуре 80 °С в течении 72 часов, при этом уран(VI), торий(IV) и другие редкие металлы переходят в раствор.



Получены изотермы экстракции урана(VI), тория(IV), гафния(IV) и циркония(IV), исследована исчерпывающая экстракция. Показано, что за две ступени экстракционного извлечения уран(VI), торий(IV) и другие редкие металлы бинарным экстрагентом $(R_4N)_2L$ извлекаются практически полностью. Проведено сравнение количественных характеристик по отношению к урану(VI), торию(IV), цирконию(IV), гафнию(IV), титану(IV) и скандию(III). Экстракционная способность бинарного экстрагента $(R_4N)_2L$ (0,05 моль/л по H_2L) в 1,2-дихлорэтаноле для выделения и концентрирования эманулирующих урана(VI) и тория(IV), а также других редких металлов из азотнокислого раствора вскрытия эвдиалитового концентрата значительно выше в сравнении с коммерчески доступным трибутилфосфатом. Полученные результаты могут стать основами новой промышленной технологии кондиционирования отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина и при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-43-00020).

ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА, ТОРИЯ И РЗЭ ПРОИЗВОДНЫМИ 2((ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)МЕТОКСИФЕНИЛ) ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА

Сафиулина А.М.^а, Лизунов А.В.^а, Макарова Т.В.^а, Григорьев М.С.^б,
Баулин Д.В.^б, Баулин В.Е.^б, Тананаев И.Г.^в, Цивадзе А.Ю.^б

^аАкционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», Россия,
123098 Москва, ул. Рогова, 5а.

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия
119071, г. Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4.

^вФедеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН», Россия
184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14,

Синтетически доступные ациклические аналоги краун-эфиров – поданды являются весьма перспективным классом комплексообразующих соединений для использования в качестве экстрагентов. Поскольку фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью, синтетически доступные фосфорилсодержащие поданды представляют интерес как научный, так и практический. Преимуществом фосфорилподандов, с одной стороны, является возможность изменять в широких пределах координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей при атоме фосфора. В настоящей работе проведено сравнительное изучение ряда 1,4-дифосфорильных соединений, включающих 2-((дифенилфосфорил)метоксифенил)-дифенилфосфиноксид и его аналоги, в которых группа фосфиноксидного типа заменена на фосфоновые фрагменты. Выполнено квантово-химическое моделирование структур фосфорилподандов, которое впоследствии было подтверждено данными рентгено-структурного анализа. Проведено моделирование строения координационных соединений исследуемых в данной работе фосфорилподандов с нитратами тория, урана и неодима. Изучена особенность экстракции азотной кислоты и U(VI), Th(IV), Nd(III), а также Ho(III) из азотнокислых растворов в 1,2-дихлорэтан. Проведено сравнение экстракционной способности соединений по отношению к U(VI), Th(IV), Nd(III) и Ho(III) с реперными кислотными экстрагентами: ди-2-этилгексифосфорная кислота, амилфосфоновая и дифенилфосфоновая кислоты, а также нейтральными экстрагентами: трибутилфосфат и дифенилдибутилкарбамоилмети лфосфиноксид, принадлежащими к классу нейтральных. Для полноты понимания экстракционных свойств нового класса соединений было проведено исследование экстракции из азотнокислого раствора 2,58 моль/л HNO₃ смеси солей металлов. Экстрагенты характеризуются высокой избирательностью по отношению к U(VI), Th(IV), Hf(IV), Zr(IV) и Sc(III). При экстракции ионы этих металлов извлекаются практически полностью в одну стадию процесса. Лантаниды и иттрий(III) экстрагируются из водного раствора со степенями извлечения в диапазоне от 12% до 23%. Другие металлы, содержащиеся в исследуемом растворе, практически не экстрагируются. Таким образом, изученные соединения являются перспективными экстрагентами для извлечения и разделения актининов и лантанидов, при этом различия в значениях D для изученных элементов позволяет создать условия для эффективного экстракционного разделения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина и при финансовой поддержке РФФИ (грант №22-13-00051)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭКСТРАКЦИЕЙ ФОСФОРИЛКЕТОНАМИ ИЗ РАСТВОРОВ ВСКРЫТИЯ ФОСФОГИПСА

Сафиулина А.М.^а, Семенов А.А.^а, Лизунов А.В.^а, Горюнов Е.И.^б,
Горюнова И.Б.^б, Бодрин Г.В.^б, Брель В.К.^б, Тананаев И.Г.^б

^аАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», 123060, г. Москва, ул. Рогова, 5а.

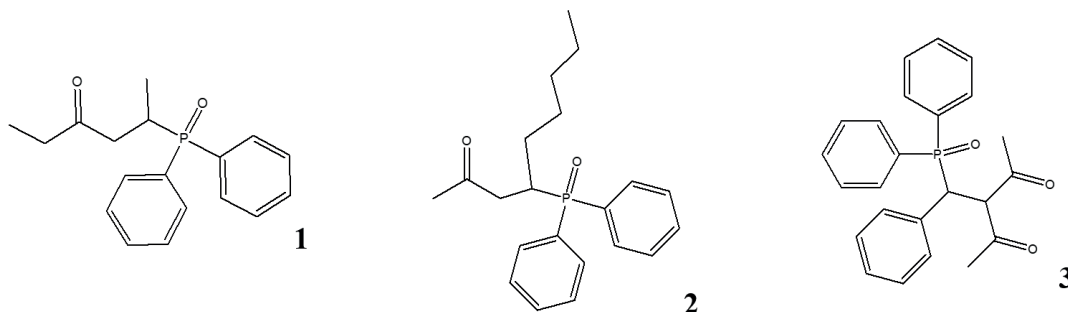
^бИнститут элементарноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119091 Москва, ул. Вавилова, д. 28.

^вФедеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН», Россия
184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14.

* amsafulina@bochvar.ru

Исследована экстракция редкоземельных металлов (РЗМ) из растворов, полученных вскрытием фосфогипса, реагентами класса фосфорилкетонов – потенциально би- и олигодентатных фосфорорганических экстрагентов, и проведено сравнение с другими известными коммерчески доступными экстрагентами.

РЗМ экстрагировали из растворов вскрытия фосфогипса такими фосфорорганическими соединениями как трибутилфосфат (ТБФ), ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), триоктилфосфиноксид (ТОФО), а также оригинальными соединениями класса фосфорилкетонов – 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он (**1**), 4-(дифенилфосфорил)нонан-2-он (**2**), 3-[α-(дифенилфосфорил)бензил]пентан-2,4-дион (**3**).



В растворе, полученном после вскрытия фосфогипса, содержится нитрат кальция, концентрация которого составляет 2 моль/л. Присутствие этой неорганической соли оказало положительное влияние на экстракцию РЗМ, причем высаливающее действие 2 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ эквивалентно действию 5 моль/л нитрата щелочного металла.

Наилучшие экстракционные свойства по отношению к РЗМ из всех исследованных фосфорилкетонов показал **1**, который превзошел по своей экстракционной способности (ТБФ). Экстракционная способность 1,33 моль/л раствора **1** в хлороформе значительно выше по сравнению даже со 100 % ТБФ, полное извлечение РЗМ в органическую фазу достигается за три стадии исчерпывания. Положительной стороной этого экстрагента является то, что экстракционная способность **1** высока как по отношению к легким РЗМ, так и к тяжелым, в отличие от избирательности ТБФ (преимущественно экстрагирует легкие РЗМ) и ТОФО (тяжелые).

Работы выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание АААА-А18-118012590343-7) и с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОСТИКОВОГО РАДИКАЛА НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДИФЕНИЛФОСФОРИЛКЕТОНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К *f*-ЭЛЕМЕНТАМ

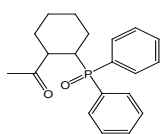
Сафиулина А.М.^а, Лизунов А.В.^а, Бодрин Г.В.^б, Горюнов Е.И.^б,
Горюнова И.Б.^б, Брель В.К.^б, Тананаев И.Г.^в

^аАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», Россия, 123060, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а.

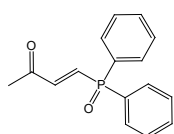
^бИнститут элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.

^вФедеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН», Россия, 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14.

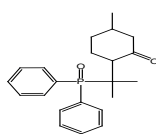
Немаловажной проблемой при фракционировании высокоактивных отходов является выделение ряда ценных осколочных нуклидов, а именно, редкоземельных элементов. Были синтезированы фосфорилкетоны, содержащие ω -ацилалкильный радикал. Синтез таких соединений становится существенно более доступным и технологичным по сравнению с КМФО. На эффективность и селективность при экстракции *f*-элементов фосфорилкарбонильными соединениями данного типа влияют как строение радикалов у атома фосфора фосфорильной группы, так и длина алкиленового линкера, разделяющего эту группу и С=О фрагмент. Целенаправленное изменение свойств экстрагента возможно также путем создания геометрически более жестких лигандов с использованием циклоалкандиильных и алкендиильных радикалов, входящих в структуру мостика, разделяющего Р=О и С=О-группировки. В настоящей работе исследовано влияние на экстракционную и комплексообразующую способность по отношению к лантанидам и актинидам ряда соединений класса фосфорилкетонов, в молекуле которых присутствуют как линкеры, содержащие конформационно жесткие фрагменты [лиганды (I)–(III)], так и метиленовые и этиленовые мостики, допускающие свободное вращение вокруг Р(О)-С- и С-С-связей – лиганды (IV) и (V) соответственно.



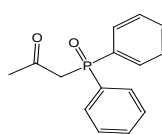
I



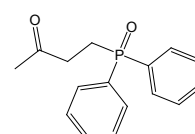
II



III



IV



V

Экстракционная способность исследованных фосфорилкетонов по отношению к лантанидам выше, чем для актинидов. При экстракции лантана(III) лигандами I, II и V степень извлечения варьируется в диапазоне от 25% до 30% за одну стадию. В то же время степень извлечения при экстракции лантана растворами соединений III и IV в хлороформе растет и составляет ~40%. При экстракции неодима(III) и гольмия(III) влияние строения исследуемых экстрагентов ощутимо не сказывается, а степени извлечения варьируются от 30% до 40%. Напротив, при экстракции иттербия(III) степень извлечения возрастает. Так, соединения I и III, содержащие циклические группировки в структуре лиганда, экстрагируют иттербий на ~40%, а степень извлечения иттербия в одну стадию в случае лигандов II и V составляет ~60%.

Работы выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание АААА-А18-118012590343-7) и с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СРАВНЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТОДГА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮТЕЦИЯ-177

Семенова Н.А., Лумпов А.А., Красников Л.В., Сапожникова Н.В.

АО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, г. Санкт-Петербург, 2-Мурицкий пр-т., 28,
nsemenova@khlpopin.ru

Лютеций-177 является одним из перспективных радиоизотопов, применяемых в лечении и диагностике онкологических заболеваний. Существующие и разрабатываемые технологии выделения ^{177}Lu из облученных иттербиевых мишеней, например [1], включают стадию концентрирования элюатов Lu и Yb с использованием ТВЭКСА на основе ТОДГА (тетраоктилдигликольамида). Целью нашей работы было исследование характеристик отечественного сорбента (ТВЭКС-ТОДГА, AXIONIT MND 40T (Аксион-РДМ)) и сравнение его с зарубежным аналогом (ТВЭКС-DGA, DGA-Normal Resin, Triskem) применительно к технологии получения Lu-177.

Таблица. Паспортные характеристики ТВЭКС-ТОДГА и ТВЭКС-DGA

Название	AXIONIT MND 40T	DGA-Normal Resin
Матрица	стирол-дивинилбензолная	метилакрилатная
Удельный объем, см ³ /г	1,96	2,6
Емкость, мг-экв/г	0,6-0,8	0,5
Размер гранул, мм	0,315-0,50	0,05-0,1
Насыпная плотность, г/см ³	0,50-0,52	0,38

Проведено сравнение сорбционных характеристик указанных сорбентов в статических и динамических условиях по отношению к Lu и Yb. Показано, что, в отличие от ТВЭКС-DGA, для ТВЭКС-ТОДГА сорбционное равновесие достигается значительно медленнее и существенно зависит от температуры и размера гранул.

Определены сорбционные обменные емкости в статических и динамических условиях в зависимости от времени, кислотности раствора и температуры. Показано, что максимальные значения для обоих ТВЭКСов соизмеримы, при этом для достижения сравнимых характеристик для ТВЭКС-ТОДГА требуется большая длительность контакта фаз.

Десорбция с обоих ТВЭКСов протекает с теми же отличиями, что и сорбция. Наиболее эффективными десорбентами являются растворы ДТПА и цитрата аммония.

На основании полученных результатов были рассчитаны параметры хроматографических систем для концентрирования модельного раствора Lu и Yb. Модельный раствор был сконцентрирован за ~4 часа в 40 и 11 раз на ТВЭКС-DGA и ТВЭКС-ТОДГА, соответственно. Показано, что основным фактором, определяющим различия сорбционных характеристик исследованных ТВЭКСов, является время достижения сорбционного равновесия, которое, в свою очередь, зависит от структуры пор и размеров гранул сорбента.

Литература

1. A process for the separation of ^{177}Lu from neutron irradiated ^{176}Yb targets E.P. Horwitz, D.R. McAlister, A.H. Bond, R.E. Barrans, J.M. Williamson // Applied Radiation and Isotopes 2005, Vol. 63, p. 23–36.

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Наука и инновации».

ЩЕЛОЧНЫЕ СРЕДЫ В РАЗДЕЛЕНИИ РАДИОНУКЛИДОВ

Смирнов И.В.^{а,б}

^аАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург
igor_smirnov@khlopin.ru

^бОзерский технологический институт НИЯУ МИФИ, Озёрск, Челябинская обл.

Щелочные среды, в отличие от общепринятых в радиохимии азотнокислых, позволяют во многих случаях более эффективно выделить, сконцентрировать и разделить радионуклиды. Совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева нами разрабатывается ОСКАР-процесс переработки ОЯТ в карбонатных средах, в котором будут образовываться щелочные ВАО. Щелочные ВАО, оставшиеся от выполнения оборонных программ имеются на ПО «Маяк».

Нами были исследованы каликс[4, 6, 8]арены и тиакаликс[4]арены, содержащие различные заместители в верхнем ободе или в гидроксильных группах нижнего обода, экстрагирующие из сильнощелочных сред цезий, ТПЭ и РЗЭ. Максимум экстракции цезия наблюдается в интервале рН 12÷14, РЗЭ и ТПЭ – 11÷13.

Введение изононильных групп вместо трет-бутильных в верхний обод каликс[6 и 8]аренов существенно повышает их растворимость в н-парафинах. Наиболее эффективными экстрагентами цезия оказались растворы изононилкаликс[6]арена в н-парафине с сольватирующими добавками. В опытах на реальных щелочных ВАО ПО «Маяк» и на рафинатах ОСКАР-процесса переработки ОЯТ были получены высокие коэффициенты очистки от бета- и альфа-излучающих радионуклидов.

Разработана принципиальная технологическая схема переработки щелочных ВАО, включающая только операции экстракции радионуклидов изононилкаликс[6]ареном и последующей кислотной реэкстракции, без промывки экстракта и регенерации оборотного экстрагента. Проведены испытания этой схемы с использованием 16-ступенчатых стенда смесителей-отстойников с пульсационным перемешиванием фаз (10 ступеней экстракции и 6 ступеней реэкстракции) на имитаторе щелочных ВАО ПО «Маяк». В течение 105 часов установка работала стабильно; образования осадков, плохо разделяющихся эмульсий и взаимного уноса фаз не наблюдалось. Достигнут коэффициент очистки ВАО от ¹³⁷Cs и бета-излучающих радионуклидов около 500 и 10-кратная концентрация ¹³⁷Cs в реэкстракте. Подтверждена возможность использования экстрагента на основе изононилкаликс[6]арена для переработки щелочных ВАО ПО «Маяк».

Исследование радиационной устойчивости каликс[n]аренов показало, что она сильно зависит от природы растворителя. Галогенированные и нитроароматические соединения существенно снижают радиационную устойчивость экстракционных смесей на основе каликсаренов.

Эффективными экстрагентами РЗЭ и ТПЭ из карбонатных сред оказались не только макроциклические каликсарены, но и многие о-диоксиарильные соединения и их смеси с тетраалкиламмонийными солями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №20-63-46006).

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ Np, Pu, Cm, Am, U ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ВАО

Степанова О.В., Зайцева Т.А., Чухланцева Е.В.

ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск, cpl@po-mayak.ru

В современных представлениях об оптимальной схеме переработки отработавшего ядерного топлива извлечение, концентрирование и отверждение «короткоживущей» фракции радионуклидов цезия и стронция (КФ) является одной из основных задач. Только эта фракция требует длительного промежуточного хранения с принудительной вентиляцией, в то время как фракции долгоживущих радионуклидов могут быть эффективно безопасно захоронены сразу после переработки, без промежуточного хранения. В то же время длительная выдержка КФ может позволить в перспективе, после распада основной части активности и достижения характеристик, соответствующих отходам 3 класса, провести захоронение соответствующего компаунда в приповерхностные хранилища. В этом варианте на первый план выходит проблема содержания и контроля в КФ примесных долгоживущих нуклидов. Превышение их содержания выше некоторых контрольных уровней не позволит даже после распада короткоживущих нуклидов обращаться с данным компаундом, как с отходами 3 класса.

В связи с изложенным на ФГУП «ПО «Маяк» возникла необходимость характеристики выделенной фракции КФ для последующей паспортизации компаунда. Важной задачей стало определение содержаний примесных долгоживущих радионуклидов, таких, как плутоний-238, 239, 240, 241, нептуний-237, кюрий-245, 246, америций-241, 243, уран-234, 235, 236, 238. Для методического обеспечения выполнения измерений содержания указанных радионуклидов была проведена адаптация имеющихся на ФГУП «ПО «Маяк» методик определения. В ходе адаптации было установлено, что для более точного определения контролируемых радионуклидов в КФ необходимо выделить их в отдельные фракции для последующего определения содержания методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, удельной активности альфа-излучающих радионуклидов альфа-спектрометрическим методом, радионуклидного состава и активности радионуклидов с помощью спектрометра энергий рентгеновского излучения и спектрометра энергий гамма-излучения.

Для решения этой задачи была предложена методика пробоподготовки технологических растворов, полученных при фракционировании ОЯТ, устанавливающая порядок отделения урана, нептуния, плутония, америция и кюрия экстракционно-хроматографическим методом с помощью сорбентов, импрегнированных селективным по отношению к целевому элементу экстрагентом. В качестве экстрагентов использовали:

метилтриоктиламмоний нитрат (МТОАН) для нептуния и плутония;

диизооктилметилфосфонат (ДИОМФ) для урана;

тетраоктилдигликольамид (ТОДГА) для америция и кюрия.

Импрегнированные сорбенты готовили путем нанесения экстрагентов на сополимер стирола с дивинилбензолом LPS-500 в ацетоновой среде.

Методика пробоподготовки высокосолевых технологических растворов была опробована на имитационных растворах и реальных растворах ВАО.

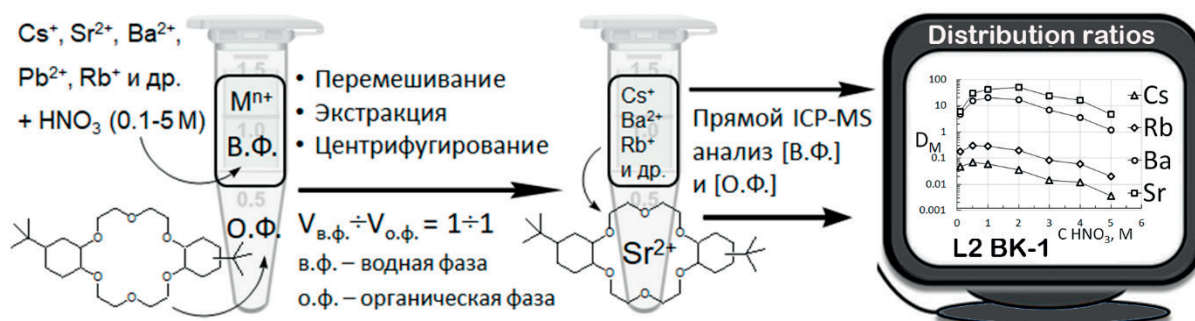
ЭКСПРЕСС-МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИИ КОМПОНЕНТОВ МОДЕЛЬНЫХ ВАО С ПОМОЩЬЮ ICP-MS

Тимошенко В.В.,^а Смирнов И.В.,^{а,б} Бречалов А.А.,^а Ермоленко Ю.Е.^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9, v.v.timoshenko@spbu.ru

^бРадиевый институт имени Хлопина, Российская Федерация, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., 28

В процессе разработки новых экстракционных систем, предназначенных для выделения целевых и примесных компонентов высокоактивных отходов (ВАО), возникает потребность в одновременном изучении межфазного распределения большого количества радионуклидов. Получение коэффициентов распределения с помощью радиометрических методов является весьма трудоемким этапом, т.к. для новых экстракционных систем нет гарантированных процедур реэкстракции металлов из органических фаз. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) позволяет определять одновременно большую часть элементов периодической системы на очень низком уровне концентраций. Нами были исследованы четыре перспективные экстракционные системы, представляющие собой 0.05 М растворы краун-эфиров 4,4'(5')-ди-трет-бутил-дибензо-18-краун-6 (L1) и 4,4'(5')-ди-трет-бутил-дициклогексил-18-краун-6 (L2) в фторированных растворителях: бис(2,2,3,3-тетрафторпропил) карбонате (BK-1) и бис(2,2,3,3-тетрафторпропокси)метане (FN-1).



Экстракцию проводили из модельных многокомпонентных растворов ВАО с кислотностью 0.1–5.0 М HNO_3 , содержащих 4×10^{-2} – 5×10^{-6} М (Cs, Sr, Na, K, Rb, Ag, Mg, Ca, Ba, Cu, Pb, Pd, Rh, Al, Cr, Fe, Ni, Co, Mn, Ce, Y, Nd, Zr, Mo, Sb, Bi, Re) в зависимости от элемента. После специальной пробоподготовки равновесных водных и органических фаз, в них определялись концентрации металлов на ICP-MS анализаторе Agilent 7900. Было установлено, что погрешность определения коэффициентов распределения металлов D_M с помощью предложенного экспресс-метода не превышает соответствующих значений, полученных классическим способом (по разности концентраций начальной и равновесной водных фаз) и радиометрическим методом [1].

В ходе исследования была разработана методика прямого измерения концентраций металлов в органической фазе методом ICP-MS без их предварительной реэкстракции.

Литература

1. Timoshenko V.V., Brechalov A.A., Ermolenko Y.E., Smirnov I.V. *RAD Conference Proceedings*, 2021, **5**, 42–47.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 20-13-00143.

СОРБЦИЯ УРАНА ИЗ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ СКВАЖИННОГО ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Титова С.М., Рычков В.Н., Скрипченко С.Ю., Наливайко К.А.

Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира 19,
avotitms@mail.ru

В настоящее время АО «Далур» ведет работы по освоению уранового месторождения Добровольное (Звериноголовский район, Курганская область). При отработке эксплуатационных блоков данного месторождения методом сернокислотного скважинного подземного выщелачивания (СПВ) в продуктивных растворах (ПР) прогнозируется повышенное содержание хлорид-ионов до 7-9 г/дм³, в связи с чем переработка продуктивных растворов посредством применяемых в настоящее время в промышленной технологии урана анионитов будет затруднена. Так, при введении в сернокислые ПР СПВ избытка хлорид-ионов наблюдали снижение значений сорбционной емкости анионитов по урану с 22-25 кг/м³ до 3-9 кг/м³. По данным ранее проведенных нами исследований было установлено, что аниониты с винилпиридиновыми функциональными группами являются перспективными для переработки сульфатно-хлоридных ПР СПВ урана.

Настоящая работа посвящена исследованию сорбционных свойств по урану винилпиридинового анионита Axionit VPA-G1 с гелевой структурой. Сорбцию в динамическом режиме вели из продуктивных растворов СПВ, содержащих, мг/дм³: 25,2 – U; 249,1 – Al; 1040,3 – Fe; 357,3 – Ca; 0,19 – Zr; 0,79 – Mo; Ti-0,85; Th – 0,60; ΣРЗЭ – 27,14; H₂SO₄ – 5 г/дм³; Cl⁻ - 7,98 г/дм³. Фильтрацию ПР через слой анионита осуществляли в направлении снизу вверх при удельной объемной нагрузке на колонку, равной 5 колоночным объемам раствора за 1 час. Выходная кривая сорбции урана приведена на рисунке 1.

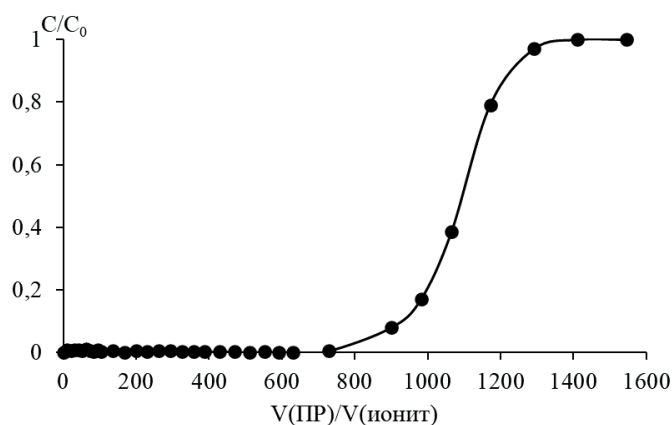


Рисунок 1. Выходная кривая сорбции урана анионитом Axionit VPA-G1

Значение полной динамической обменной емкости анионита Axionit VPA-G1 по урану велико и составило 26,1 кг/м³, при этом полное насыщение смолы по металлу достигнуто при фильтрации 1400 колоночных объемов продуктивного раствора. Таким образом, применение гелевого анионита Axionit VPA-G1 позволит эффективно перерабатывать сернокислотные продуктивные растворы СПВ урана с повышенным содержанием хлорид-ионов месторождения Добровольное без снижения производительности сорбционной установки.

ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ КОПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ Se-ПРОИЗВОДНЫХ АМИДОКСИМОВ, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

Токарь Э.А.^{а,б,в}, Маслов К.В.^б, Прокудина В.А.^б, Чуракова Д.С.^б, Тананаев И.Г.^{б,в}, Егорин А.М.^а

^аИнститут химии ДВО РАН,

Россия 690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, д.159, корп. Д;

^бДальневосточный федеральный университет,

Россия 690922, г. Владивосток, ул. о. Русский, п. Аякс, 10;

^в Севастопольский государственный университет,

Республика Крым, 299053, г. Севастополь, ул. Университетская, д.33;

d.edd@mail.ru

Процесс непрерывного поступления урана и дочерних продуктов его распада в биосферу происходит из горных и материнских пород вследствие как естественных природных факторов, так и в результате добычи природного компонента в целях использования в атомной промышленности. При этом возникают потенциальные риски загрязнения природных вод, используемых в сельском хозяйстве, а также в качестве источника питьевой воды. Ввиду высокой химической и радиационной опасности изотопов урана, имеющих широкий спектр водорастворимых форм в биосфере, актуальной является задача его селективного извлечения и концентрирования из природных и технологических вод, в том числе, как ценного сырья.

Из всех известных методов наиболее предпочтительным является селективная адсорбция. Наибольший интерес представляют материалы, имеющие в структуре амфотерный амидоксимный лиганд с кислотным оксимом и основными аминогруппами, образующие пятичленный хелат с U (VI). В качестве таких сорбционных материалов, были разработаны Se-производные 4-аминофуразан-3-карбоксамидоксимины в результате реакции поликонденсации 4-аминофуразан-3-карбоксамидоксима и диоксида селена. Предложен способ получения композитных материалов на его основе, с использованием силикагеля в количестве 35, 50, 65 %масс, с целью повышения механической прочности и кинетических параметров сорбции. Для получения композитов с повышенной сорбционной ёмкостью, в качестве прочной, ионнопроницаемой матрицы использовали хитозан, с соотношением хитозан/Se-амидоксим равным 1/1 и 1/2. Проведена оценка физико-химических свойств полученных материалов. В статических условиях оценены сорбционные характеристики сорбентов по отношению к U (VI), включая влияние конкурирующих катионов и анион. Проведена оценка кинетических параметров сорбции урана. Установлено, что адсорбенты обладают повышенным сродством к U (VI) в диапазоне pH 6-9, максимальное значение коэффициентов распределения достигают порядка 10^4 - 10^5 см³/г. При этом наибольшие значения предельной сорбционной ёмкости достигаются на композитных материалах и составляют 300-600 мг/г (pH-6) и 500-700 мг/г (pH-8). В динамических условиях проведена количественная оценка сорбции U (VI) из растворов имитаторов природного и техногенного происхождения, которая позволяет рекомендовать полученные материалы для использования в целях извлечения и концентрирования элемента из слабощелочных вод с высокой минерализацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, Государственный заказ № 0265-2019-0002 Института химии ДВО РАН.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Токарь Э.А., Тугов М.В., Егорин А.М.

*Институт химии ДВО РАН,
Россия 690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, д.159, корп. Д;
d.edd@mail.ru*

В настоящее время наиболее проблемными для обращения и переработки жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) являются накопленные отходы, образованные в ходе выполнения Атомного проекта СССР, а также кубовые остатки АЭС, представляющие собой осветленные части гетерогенных РАО. Отличительными признаками таковых являются повышенный солевой состав (более 100 г/л), щелочная среда и высокая активность, существенный вклад в которую (до 95%) вносят радионуклиды Cs-134,137. Ввиду этого проблема извлечения радионуклидов цезия из проблемных ЖРО, для последующего захоронения или использования в источниках ионизирующего излучения сохраняет свою актуальность.

Использование в целях очистки известных неорганических сорбентов для очистки ЖРО малоэффективно, ввиду низкой селективности к радионуклиду и химической стабильности к воздействию щелочных сред, а также ряду органических соединений (ПАВ, ЭДТА, оксалат-ионы и т.д.). Наиболее подходящими материалами в данных условиях являются ионообменные смолы, относящиеся к классу фенолоальдегидных.

Ввиду этого в работе были разработаны новые подходы к получению пористых и монолитных резорцинформальдегидных смол (РФС) для повышения эффективности извлечения радионуклидов Cs-137 из жидких высокоминерализованных щелочных сред. В статических условиях сорбции цезия установлена зависимость сорбционно-селективных характеристик и химической устойчивости ионитов от условий их получения. В динамических условиях установлены значения основных параметров сорбции радионуклида, изучено влияние щелочных и тяжёлых металлов, оказывающих сильное конкурирующее действие. Дана оценка возможности использования ионитов в повторяющихся циклах сорбция-десорбция Cs-137 из модельных растворов различного типа. С использованием модельных растворов ЖРО, в том числе и сложного химического состава, было установлено, что пористые образцы РФС характеризуются повышенным сорбционным ресурсом и наибольшей полнотой извлечения Cs-137 за счёт большей скорости ионного обмена, компенсирующей постепенное окисление. Показано, что при очистке растворов-имитаторов кубового остатка АЭС значения эффективного фильтроцикла (до 50% проскока), полученные на пористых ионитах, в 2-4 раза превышают значения, приведённые в литературе для промышленно выпускаемых ионитов (SuperLig-644, Microbeads AS, AXIONIT RCs) или синтезированных по известным методикам.

Использование полученных материалов позволит усовершенствовать технологии переработки жидких радиоактивных отходов, а также снизить потенциальные риски радиоэкологического загрязнения при обращении с отходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 18-73-10066, а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, Государственный заказ № 0265-2019-0002 Института химии ДВО РАН.

УСТАНОВКА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОБЛУЧЁННОГО ГРАФИТА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ СЕЛЕКТИВНОЙ МНОГОФОТОННОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Андреева А.А.^а, [Томашевич П.В.](#)^б, Бодакин Л.В.^б, Васильев А.В.^б, Котов С.М.^б,
Смирнов С.А.^б, Хухарев В.В.^б

^а АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт – Петербург, 2-й Муринский пр., 28

^б АО «НИИЭФА»,
198631, Санкт-Петербург, п. Металлострой, дорога на Металлострой, д.3

Обращение с облучённым реакторным графитом, в том числе его кондиционирование для целей захоронения, является одной из критических задач применительно к выводу из эксплуатации блоков атомных станций. Решение вопроса по окончательному обращению с реакторным графитом, т. е. по его захоронению, осложняется наличием в составе графитовых изделий долгоживущих радионуклидов (прежде всего, ^{14}C , ^{36}Cl) и его значительными количествами [1].

Задачей нашей работы являлось проведение исследований для разработки лазерной технологии снижения концентрации ^{14}C в облучённом графите в 50÷100 раз.

На основе эффекта инфракрасной многофотонной диссоциации был развит эффективный метод лазерного разделения изотопов. Его основными преимуществами по сравнению с традиционными методами являются высокий коэффициент разделения $a \gg 1$ (в традиционных методах a близок к 1) и низкие энергетические затраты [2].

Нами была изготовлена и запущена в работу лабораторная лазерная установка для очистки облучённого графита в форме Фреона-22 и были проведены испытания установки на разных режимах работы.

Процесс лазерного обогащения осуществляется путём перевода фреона-22 в тетрафторэтилен с повышенным содержанием изотопа ^{14}C . Важной характерной особенностью предлагаемого варианта является то, что лазерный разделительный реактор помещается непосредственно в резонатор лазера. Это позволяет реализовать высокие значения плотности энергии лазера в больших объёмах, эффективнее использовать лазерное излучение, и тем самым увеличить производительность процесса разделения.

В результате проведены испытания всех систем установки на разных режимах работы. Проведены длительные пуски с наработкой целевого продукта. Показана правильность выбранной технологии разделения изотопов углерода и конструкции установки.

Приведены результаты численного исследования процессов в разделительном реакторе оптимизации.

Литература

1. Роменков А.А. Достигнутые результаты: Обращение с радиоактивным графитом при выводе из эксплуатации уран-графитовых реакторов с использованием технологии окисления графита в расплаве солей // журн. «Росэнергоатом», № 3, март 2011, с.32-35.
2. Лаптев В. Б. – тезисы докторской диссертации. «Механизмы формирования селективности фотохимических процессов при ИК лазерном колебательном возбуждении и диссоциации молекул». Москва, Троицк – 2015.

Работа выполнена в рамках проекта ЕОПТ-ТЦПМ-30 ГК «Росатом».

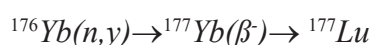
ВОЗМОЖНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ^{177}Lu НА ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ РЕАКТОРЕ ИРТ-Т

Ушаков И.А., Зукау В.В., Кабанов Д.В., Чибисов Е.В.

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
jiaozi@tpu.ru

Лечение опухолей костных тканей и внутренних органов осуществляется путем их облучения радио-фармпрепаратами на основе нуклида ^{177}Lu , оказывающим низкое токсикологическое действие на организм пациента (максимальная энергия бета излучения составляет 497,1 кэВ с выходом 79,3%, гамма излучение составляет 113кэВ и 208кэВ с выходом 6,4% и 11% соответственно) [1].

Путем нейтронного облучения иттербиевой мишени, обогащённой по ^{176}Yb (не менее чем на 90%), возможно получить ^{177}Lu без носителя по реакции:



Для разделения лютеция-177 и иттербия производилось облучение иттербиевой мишени (обогащенной до 99,59% по ^{176}Yb) массой 3,5мг по металлу в центральном канале ЦК-1 ядерного реактора ИРТ-Т. После выдержки мишени для распада короткоживущего иттербия-177 она растворялась в соляной кислоте для перевода в хлоридную форму. После раствор сорбировался на ионообменной колонке, заполненной катионообменником Dowex50WX8, 200-400 меш. Элюирование Yb и ^{177}Lu осуществлялось 0.125М НИВА. Элюат фракционировался по 5мл. Аликвотная часть каждой фракции измерялась на ОЧГ спектрометре Canberra с детектором GC2018 и сравнивалась с образцовым точечным источником (Eu-Cs) для вычисления активности по энергии 208кэВ и 396кэВ.

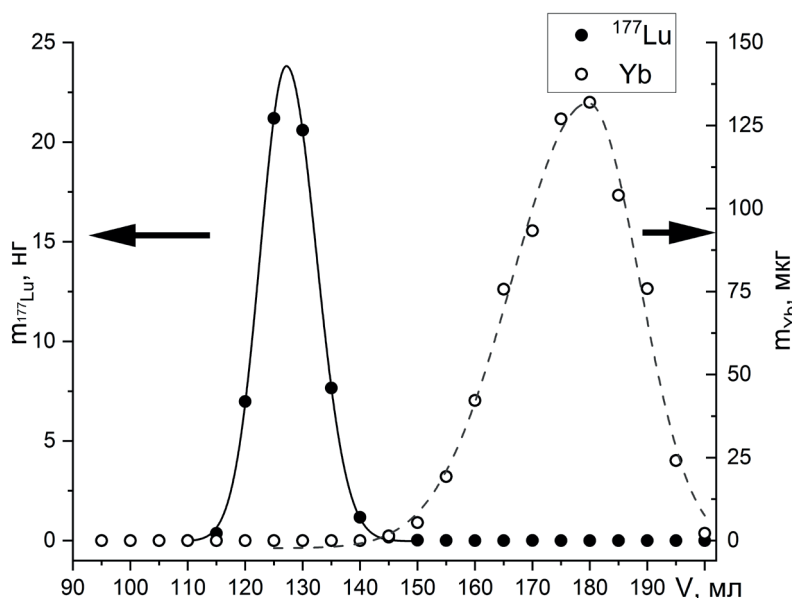


Рисунок 1. Кривая элюирования лютеция-177 и иттербия раствором НИВА.

Отобранная фракция лютеция концентрировалась и проводилось повторное разделение с последующей концентрацией ^{177}Lu . Нейтронно-активационным методом было определено содержание иттербия в лютеции, составляющее 769пг (масса Lu составляет 296 нг).

Литература

1. Dash A., Pillai M. R., Knapp F. F.Jr. *Nucl Med Mol Imaging*, 2015, **49(2)**,с.85-107.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ^{47}Sc НА ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ РЕАКТОРЕ ИРТ-Т

Ушаков И.А., Зукау В.В., Кряжева Т.Н., Нестеров Е.А.

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
jiaozi@tpu.ru

Лечение нейроэндокринных опухолей или рака предстательной железы осуществляется путем их облучения радиофармпрепаратами на основе нуклида ^{47}Sc . Максимальная энергия бета-излучения составляет 439 кэВ для 68,4%, гамма-излучение составляет 159 кэВ с выходом 68,3%. Применение скандия-47 возможно как для диагностики, так и для терапии онкологических заболеваний [1].

Нуклид ^{47}Sc нарабатывается в активной зоне ядерного реактора путем нейтронного облучения титановой мишени по реакции:



Для проведения экспериментов по выделению скандия мишень из оксида титана (природного изотопного состава) массой 11 мг по металлу облучалась в герметичной кварцевой ампуле, размещенной в алюминиевом пенале, заполненном карбидом бора. Облучение проводилось в экспериментальном канале ВЭК-11 реактора ИРТ-Т в течении 24 часов. Канал ВЭК-11 имеет на внешней поверхности слой карбида бора для отсечения тепловых нейтронов. Плотность потока нейтронов с $E > 100$ кэВ составляет $4,7 \cdot 10^{12}$ нейтр/см²/сек, с $E < 0,5$ эВ: $5 \cdot 10^7$ нейтр/см²/сек.

Растворение оксида титана осуществлялось в горячей ($\sim 200^\circ\text{C}$) концентрированной серной кислоте с добавлением сульфата аммония (в 10 раз больше массы Ti). После растворения в полученный раствор добавлялась перекись водорода (1 мл 30%). Полученный раствор разбавлялся дистиллированной водой до концентрации серной кислоты $\sim 0,3$ М и сорбировался на ионообменной колонке, заполненной катионообменником Dowex 50WX8, 100-200 меш. Элюирование Ti осуществлялось 1,5 М HCl, а Sc-47 осуществлялось смесью HCl 4 М/HF 0,1 М.

Скандий анализировали по ^{46}Sc на гамма-спектрометре с детектором GC2018 по линии 889 кэВ. Титан определяли нейтронно-активационным методом по ^{51}Ti с энергией 320 кэВ.

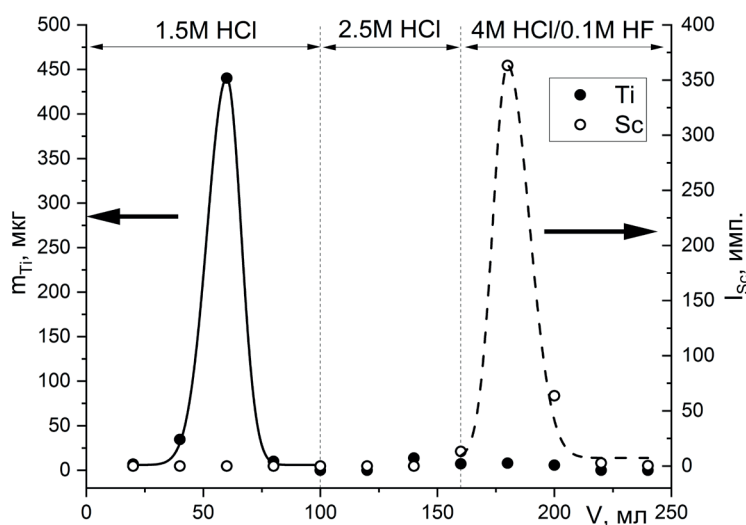


Рисунок 1. Кривая элюирования титана и скандия растворами кислот.

Литература

1. Domnanich, K.A., Muller, C., Benesova, M. et al *EJNMMI radiopharm. chem*, 2017, **2:5**.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ КЮРИЯ И АМЕРИЦИЯ

Фирсова Л.А., Харитонов О.В.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4;
* Lubovfirsova@mail.ru*

На основании разработанной ранее модели [1,2] системы вытеснительной комплексообразовательной хроматографии в условиях ионизирующего излучения предложена методика и рассчитаны радиационные нагрузки на сорбент и элюент при выделении Cm и Am из растворов различного состава и происхождения с использованием метода вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. Приведена оценка разрушения элюента и сорбента в колонках.

Получено хорошее соответствие при сопоставлении расчетных и экспериментальных данных по концентрациям и скорости движения полосы кюрия по колонке при выделении кюрия.

Таблица - Расчет дозовых нагрузок на сорбент и элюент и изменение параметров хроматографического процесса при элюировании кюрия

№ колонны	Доза, поглощенная сорбентом $D_c \cdot 10^{-6}$, Гр	Разрушение сорбента, %	Доза, поглощенная элюентом $D_3 \cdot 10^{-3}$, Гр	Разрушение элюента, %	Скорость движения полосы кюрия по колонке, см/час	
					расчет	эксперимент
1-3	0	0	0	0	19,4	20
1	0,76	11,7	1,96	2,96	22,0	22
2	1,93	29,9	7,86	11,9	27,5	27
3	2,79	43,2	17,1	25,9	33,6	30

По результатам расчета радиационных нагрузок в реальном хроматографическом процессе, а также изменения параметров, обусловленных разрушением сорбентов и элюентов (концентрации элементов в элюате, скорости движения полос и др.), и сравнения их с реальным хроматографическим процессом сделан вывод о применимости данного метода расчета для оценки параметров реального хроматографического процесса.

Литература

1. Kharitonov O.V., Firsova L.A. Modeling of Complex-Forming Chromatographic Systems under the Ionizing Radiation Conditions. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2011. Т. 85. № 6. С. 1054-1060.
1. Kharitonov O.V., Firsova L.A. Theoretical Analysis of Systems of Chelation Chromatography upon Irradiation. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2011. Т. 85. № 7. С. 1242-1249

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ АМЕРИЦИЯ И ЕВРОПИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИФОСФОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ

Фоминых А.Ю., Матвеев П.И., Петров В.Г. Борисова Н.Е.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1,
fominyhanna@bk.ru

Выделение долгоживущих радионуклидов из высокоактивных отходов (ВАО) представляет на данный момент крайне актуальную радиохимическую задачу. Жидкие ВАО можно разделить на кислые, образующиеся в результате переработки облученного урана по ПУРЕКС-процессу, и щелочные, содержащие в своем составе большое количество солей нерадиоактивных элементов, что осложняет их переработку. Ещё одна проблема, связанная с переработкой щелочных ВАО, заключается в сложном синтезе и низкой растворимости каликсаренов, предложенных для извлечения цезия и америция [1]. Таким образом, для обозначенной задачи необходим экстрагент, который можно было бы достаточно просто синтезировать из коммерчески доступных реактивов, а также обладающий высокой растворимостью в органических растворителях.

В настоящей работе в качестве экстрагентов были синтезированы новые дифосфониевые соли, содержащие различное число метиленовых групп между двумя положительно заряженными атомами фосфора. Синтез проводился из трибутилфосфина и соответствующих дибромалканов при нагревании до 110 °С в толуоле. Условия синтеза были оптимизированы, в результате чего выход веществ составил от 80 до 90%. Синтезированные соединения обладают хорошей растворимостью в мета-нитробензотрифториде (0,4 моль/л).

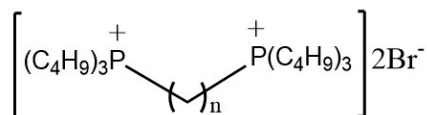


Рисунок 1. Общая формула синтезированных соединений, n=2-4.

Были проведены экстракционные тесты по извлечению Am(III) и Eu(III) из щелочных растворов, в том числе в присутствии карбонат-анионов. Была исследована зависимость эффективности экстракции америция и европия от концентрации экстрагента в диапазоне от 0,01 до 0,3 моль/л, а также зависимость коэффициентов распределения от длины метиленового мостика между двумя положительно заряженными атомами фосфора.

Литература

1. Смирнов, И. В., et al. «ЭКСТРАКЦИЯ ЦЕЗИЯ-137 И АМЕРИЦИЯ-241 КАЛИКС [N] АРЕНАМИ ИЗ КАРБОНАТНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕД.» Доклады Академии наук. Vol. 479. No. 3. Федеральное государственное бюджетное учреждение» Российская академия наук», 2018.

ЭКСТРАКЦИЯ ИТТРИЯ ИЗ КАРБОНАТНЫХ СРЕД НОВЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОКСИАРОМАТИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ И КАРБОНАТА МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ

Харб Ахмед Хамди Али,^{а,б} Баланцев И.В.^а Смирнов И.В.,^{а,в} Караван М.Д.^{а,в}

*^аСанкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
harbchem@gmail.com*

*^бУправление по атомной энергии, Центр горячих лабораторий,
Департамент ядерной химии, Иншас, Каир, Египет*

*^вОзерский технологический институт Национального исследовательского ядерного
университета «МИФИ», 456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48*

Изучена жидкостная экстракция и разделение пары $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$ в карбонатных средах с использованием синергетных смесей на основе различных ароматических дигидроксисоединений и гидрофобных солей четвертичного аммония – метилтриоктиламмония (МТОАК).

Установлено, что МТОАК выполняет в экстракционной системе двойную функцию: помимо извлечения иттрия, он способствует переносу образующегося сольвата металл-лиганд (ML) в органическую фазу за счет повышения его гидрофобности.

Коэффициенты распределения иттрия D_Y и коэффициенты разделения $SF_{Y/Sr}$ были получены для изучаемых систем в бутилацетате (BuAc) и толуоле (PhMe). Максимальные коэффициенты распределения иттрия D_Y для экстракционной системы 2,3-дигидрокси-нафталин (2,3-DHN) с МТОАК достигали 83 и 85 в BuAc и PhMe соответственно. Логарифм коэффициента разделения $\lg(SF_{Y/Sr})$ составляет 5,5 в BuAc и PhMe.

Изученная экстракционная система обладает возможностью повторного использования экстрагента и имеет стабильные, воспроизводимые коэффициенты распределения D_Y .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-63-46006.

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ТПЭ И РЗЭ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ИЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

Харитонов О.В., Фирсова Л.А.*

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4;

* [Lubov irsova@mail.ru](mailto:Lubov.irsova@mail.ru)

Рассчитаны радиационные нагрузки и составы твердых фаз при выделении ТПЭ и РЗЭ из растворов, образующихся при переработке ОЯТ. При сорбции из слабо концентрированных растворов под действием высоких радиационных нагрузок в верхней части сорбционной колонны происходит разрушение сорбента до 30% от первоначальной емкости. Гидроксидные формы железа, хрома, алюминия и никеля переходят из твердой в жидкую фазу и образуют под действием высоких радиационных нагрузок гелеобразные осадки, которые запирают сорбционную колонну.

Высокие радиационные нагрузки на сорбент обусловлены длительностью операций сорбции из слабо концентрированных растворов. Основные нагрузки сорбент получает при вспомогательных операциях, связанных с подготовкой раствора и промывками.

Таблица Разрушение (γ_c) и поглощенные дозы (D_c),
полученные сорбентом во время различных операций (2017 г)

Операция	Поглощенная доза D_c , МГр	Разрушение сорбента γ_c , %
Подготовка раствора	2.55	13.4
Сорбция	1.38	7.3
Промывки	1.55	8.1
Суммарная поглощенная доза	5.49	28.8

Для уменьшения времени сорбции и снижения радиационных нагрузок на сорбент необходимо готовить сорбционные растворы с концентрацией по РЗЭ и ТПЭ не менее 15 г/л и сокращать время дополнительных операций.

При элюировании алюминий вымывается в зоне ТПЭ и образует с ДТПА протонированный комплекс, который растворим при температуре 70-80°, но выпадает в осадок при комнатной температуре. Этот осадок в необогреваемых соединительных линиях установки может приводить к заклиниванию разделительных колонн. Во избежание выпадения осадков комплексонов алюминия следует минимизировать объем соединительных линий разделительных колонн хроматографической установки и делать их обогреваемыми.

ЭКСТРАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРОТАКТИНИЯ ИЗ РАСТВОРНОГО БЛАНКЕТА НА ОСНОВЕ НИТРАТА ТОРИЯ

Хохлов М.Л., Кольцов В.В.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт-Петербург, 2-ой Муринский проспект 28,
hohlov@khlopin.ru*

Расширение ядерной топливной базы в перспективе связано с наработкой урана-233, одним из достоинств которого является отсутствие накопления долгоживущих трансплутониевых элементов. Новые концепции по наработке урана-233 связаны с использованием гибридного термоядерного реактора. В этом случае ториевый бланкет облучают высокопоточными нейтронами и затем извлекают протактиний-233 для последующего накопления урана-233. За счет короткого времени облучения доля побочных реакций, приводящих к образованию урана-232, резко снижается, что позволяет получать уран-233 с минимальным содержанием урана-232. При таком подходе требуется быстро извлекать протактиний-233 из мишенного материала. Для этого лучше всего подходят растворные бланкеты.

Цель работы: разработка метода переработки растворного бланкета на основе концентрированного раствора нитрата тория.

Наиболее перспективным методом выделения протактиния является жидкостная экстракция. Для успешной реализации процесса необходимо выполнение следующих условий: (1) достаточно высокая кислотность исходного раствора (из-за чрезвычайно сильной склонности соединений протактиния к гидролизу); (2) такой выбор экстракционной системы, чтобы сам нитрат тория служил эффективным высаливателем; (3) высокая селективность экстрагента по отношению к протактинию.

Анализ литературы показал, что лучшими экстрагентами для селективного извлечения протактиния являются некоторые спирты и кетоны.

В данной работе в качестве экстрагентов использовали *n*-октанол, диизобутилкарбинол, метил- и диизобутилкетоны. Концентрация нитрата тория и азотной кислоты в растворе варьировались в пределах 1-2 и 3-4 М соответственно. Межфазное распределение протактиния контролировали гамма-спектрометрически.

Лучшие результаты получены в экстракционных системах на основе спиртов: высокая степень извлечения протактиния на уровне 80-93 % за одну стадию; высокая селективность по отношению к протактинию; легкость реэкстракции. Недостатком октанола является заметная растворимость в воде. Однако растворимость существенно понижается при высоком солевом фоне в исследованных экстракционных системах. Диизобутилкарбинол имеет преимущество, поскольку практически нерастворим в воде и более селективен по отношению к протактинию. Неожиданным результатом оказалось то, что один из самых распространенных экстрагентов, метилизобутилкетон, практически не экстрагирует протактиний в условиях эксперимента. В случае диизобутилкетона степень извлечения протактиния составила 35-69 % в зависимости от концентрации тория и кислотности раствора.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕНЕРАТОРА $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ РАЗРАБАТЫВАЕМОЙ СИСТЕМЫ ОФЭКТ

Чупраков И.А.^{а, б}, Мадумаров А.Ш.^а, Бодров А.Ю.^а, Божиков Г.А.^а,
Рожков В.А.^в, Жемчугов А.С.^в, Аксенов Н.В.^а

^аЛаборатория ядерных реакций им. Г.Н.Флерова, ОИЯИ
141980, Московская область, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6
e-mail: chuprakov@jinr.ru

^бИнститут ядерной физики, 050032, Казахстан, г. Алматы, ул. Ибрагимова, 1
^вЛаборатория ядерных проблем им. В.П. Джелепова, ОИЯИ
141980, Московская область, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6

В ЛЯП ОИЯИ разрабатывается система ОФЭКТ на базе полупроводникового детектора Timepix с кодирующим коллиматором для исследования с использованием мультинуклидных радиофармпрепаратов с высоким энергетическим и субмиллиметровым пространственным разрешением на лабораторных животных [1]. Для изучения основных характеристик данной системы использовались калибровочные фантомы и традиционный для таких исследований радионуклид $^{99\text{m}}\text{Tc}$, который получали, используя генератор $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$. Для наработки ^{99}Mo использовали фотоядерный метод [2]. Радионуклид ^{99}Mo получали в реакции $^{100}\text{Mo}(\gamma, n)^{99}\text{Mo}$ путём облучения мишени из обогащённого ^{100}Mo массой 654 мг, энергией 23 МэВ, при токе 10 мкА в течении 6 дней на ускорителе электронов – МТ-25 в ЛЯР ОИЯИ. Для получения изотопного генератора $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ мы использовали методику [3], которую оптимизировали для нашего эксперимента. Выход полученного радионуклида для данной конфигурации мишени составил 583 Бк/мкА·мг·ч. Полученный раствор с активностью 100 МБк использовали для заполнения фантомов. В результате исследованы основные характеристики системы ОФЭКТ, а также продемонстрированы возможности 2D- и 3D- изображений, полученные на калибровочных фантомах.

Литература

1. V. Rozhkov, A. Zhemchugov— Visualization of radiotracers for SPECT imaging using a Timepix detector with a coded aperture // Journal of Instrumentation, 15, 2020.
2. А.В. Сабельников, О.Д. Маслов, Л.Г. Молоканова, М.В. Густова, С.Н. Дмитриев. Радиохимия, 2006, 48(2), 172-175с.
3. Михеев Н.Б. и др. Генератор технеция-99м. – Радиохимия, 13. 1971 – 631-633с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Eu (III), Am (III) и Cm (III) с N,N,N',N'- ТЕТРАБУТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ

Шаров В.Э., Костикова Г.В.

*Лаборатория новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН,
117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1*

Глубокое фракционирование отработавшего ядерного топлива и, в частности, селективное выделение минорных актиноидов и лантаноидов является одним из этапов реализации замкнутого ядерного топливного цикла. Перспективным путем решения данной задачи представляется использование жидкостной экстракции дигликольамидными экстрагентами. Для наиболее известного представителя соединений данного класса, N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида, характерно мицеллообразование при контакте с азотнокислыми растворами, что значительно усложняет его практическое применение. Этому недостатка лишен N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамид (TBDGA).

Для Eu (III), Am (III) и Cm (III) были получены зависимости величин коэффициентов распределения (D) при экстракции TBDGA в различных разбавителях из 1 М HNO₃ от концентрации экстрагента в равновесной органической фазе. Анализ зависимостей ($\lg D - \lg [L]$) позволил получить соотношения металл:лиганд в экстрагируемых комплексных соединениях. При использовании в качестве разбавителей бензола, толуола и смеси н-додекана с деканолом-1 (об. отн. 90:10) для всех трех металлов сольватные числа близки к 3. Для систем с 1,2-дихлорэтаном (DCE), нитробензолом и мета-трифторметилнитробензолом (F-3) во всех случаях соотношение металл : лиганд оказалось равно 2. В случае хлороформа для Eu (III) и Am (III) сольватные числа близки к 3, для Cm (III) – к 2. Несколько иная картина наблюдалась при использовании в качестве разбавителя тетрахлорметана: сольватное число 3 для Eu (III) и 2 для Am (III) и Cm (III). Во всех рассмотренных случаях рост D наблюдался в ряду Cm (III) < Am (III) < Eu (III). Экстрагируемость металлов увеличивалась в ряду разбавителей: нитробензол > F-3 > додекан с добавлением спирта > тетрахлорметан > DCE > бензол > толуол > хлороформ.

Также были получены зависимости D Eu (III), Am (III) и Cm (III) от температуры при экстракции их TBDGA в 4 различных разбавителях: смеси н-додекана с деканолом-1 (об. отн. 90:10), бензоле, CCl₄ и F-3. Графики зависимостей в координатах $\ln(D) - 1/T$ представляют собой прямые, что соответствует образованию одного экстрагируемого соединения во всем исследованном интервале температур. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны величины энтальпии экстракции, которые для всех рассмотренных элементов уменьшаются в ряду: н-додекан с добавкой деканола-1 > бензол > F-3 > CCl₄. Также наблюдалось увеличение абсолютного значения $\Delta H_{\text{экстр}}$ при переходе от Am (III) к Ln (III).

Таким образом, строение соединений, образующихся при экстракции Eu (III), Am (III) и Cm (III) TBDGA, в значительной степени зависит от природы используемого разбавителя. Полученные значения сольватных чисел говорят об отсутствии мицеллообразования в системах с TBDGA.

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ АКТИНИДОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ

Яковлев Н.Г.

НИЦ «Курчатовский институт»
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
yakovlev_ng@nrcki.ru

В лабораторном масштабе исследованы аспекты электрохимического поведения урана, нептуния и плутония в растворах азотной кислоты и в экстракционных и экстракционно-хроматографических (ЭХ) системах. Использовали трех электродные ячейки с плоскими Pt электродами и с объемно-пористыми рабочими электродами из углеродного волокнистого материала (УВМ). Из-за большой удельной поверхности УВМ позволил минимизировать ограничения, связанные с массопереносом и отношением S/V , предоставляя полный контроль над электрохимическими процессами. Диапазон концентраций азотной кислоты был от 1 до 2 моль/л. Диапазон потенциалов рабочего электрода – от 0,0 до 1,8 В (НВЭ) для Pt электрода и от -0,4 до 1,6 В (НВЭ) для электрода УВМ. Степени окисления U, Np, Pu с концентрациями от 10^{-5} до 10^{-3} моль/л контролировали электрохимическим и спектрофотометрическим методами.

Электрохимические свойства пар U(VI/IV), Np(IV/III), Np(VI/V), Pu(IV/III) были изучены в статических и динамических условиях, каждое состояние окисления было получено и стабилизировано электрохимическим методом. Определены формальные окислительные потенциалы пар, оценены кинетика и механизм процессов. Показана высокая эффективность электродов из УВМ как для препаративных целей, так и для одновременных вольтамперометрических или кулонометрических определений урана и плутония. Вольтамперометрия при 10 мВ/с (рисунок 1, слева) требует всего 3 мин., нижний предел концентраций – 10^{-5} моль/л, расширенная неопределенность до 7%.

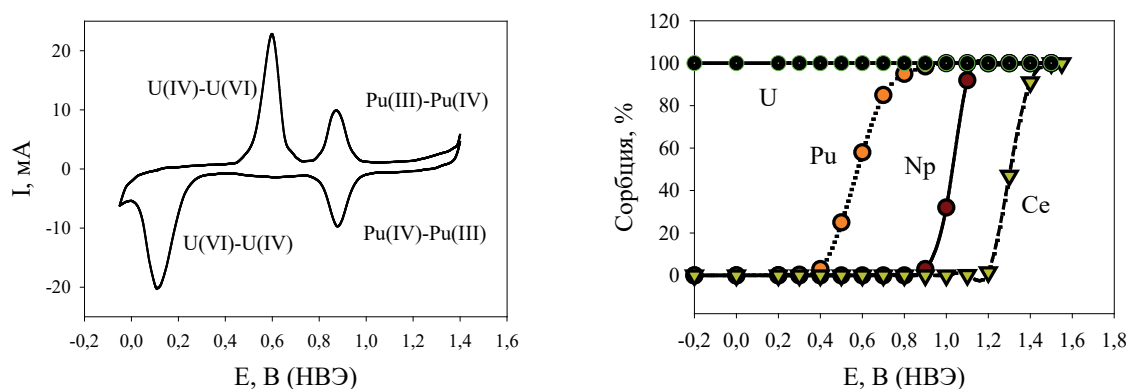


Рисунок 1. Слева: Вольтамперометрия 2,8 ммоль/л U и 3,0 ммоль/л Pu в 1 моль/л HNO_3 . УВМ электрод, развертка 10 мВ/с. Справа: Кривые сорбции U, Np, Pu и Ce на ЭХ колонке Д2ЭГФК:УВМ=1:10 из 1 моль/л HNO_3 в зависимости от потенциала УВМ.

При экстракции использовали Pt электроды; смешивание фаз проводили путем барботирования инертного газа. При экстракционной хроматографии в качестве электрода и носителя органической фазы использовали УВМ. Исследованы три фосфорорганических экстрагента: ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК), триоктилфосфиноксид (ТОФО), трибутилфосфат (ТБФ). Определены основные параметры процессов и дана интерпретация экстракционного сдвига окислительно-восстановительного равновесия. Предложены варианты использования полученных результатов для разделения радионуклидов (рисунок 1, справа).

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИИ НЕПТУНИЯ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Яковлев Н.Г.

НИИ «Курчатовский институт»
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
yakovlev_ng@nrcki.ru

Исследовано электрохимическое поведение нептуния в 1 моль/л растворах HNO_3 . Использовали трехэлектродные ячейки с объемно-пористыми рабочими электродами из углеродного волокнистого материала (УВМ) с исключительно большой удельной поверхностью. Электролизеры были устроены таким образом, что УВМ полностью заполнял рабочую секцию, обеспечивая большие значения S/V и условия, когда весь объем аналита находится в приэлектродном пространстве. Свободный объем рабочей секции составлял от 0,3 до 1 мл, значение отношения высоты секции к ее диаметру для циклической вольтамперометрии (ЦВА) составляло $0,3 \div 0,4$, а для проточного режима - $2 \div 5$. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Значения зарегистрированных потенциалов были пересчитаны и приведены здесь по сравнению с нормальным водородным электродом (НВЭ). Исходная степень окисления нептуния была Np(V) . Диапазон концентраций нептуния составлял от 10^{-4} до 10^{-2} М. Потенциал рабочего электрода E варьировали от $-0,4$ до $+1,5$ В (НВЭ).

Начиная с Np(V) и потенциала $E \approx +0,8$ В, сканируя E методом ЦВА в анодном (до $+1,5$ В), а затем в катодном (до $-0,4$ В) направлении, были получены все возможные здесь состояния окисления нептуния: Np(VI) ($E > 1,2$ В), Np(V) ($E = +0,95 \div +0,25$ В), Np(III) ($E < 0,1$ В), Np(IV) ($E = +0,25 \div +1,25$ В). Переход $\text{NpO}_2^+ \leftrightarrow \text{NpO}_2^{2+}$ может быть легко и многократно реализован в диапазоне потенциалов $0,6 \div 1,4$ В. Далее, в катодном направлении, идет восстановление Np(V) до Np(III) путем двухэлектронного перехода. Оцененное по положению пика тока значение формального потенциала перехода $\text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{Np}^{3+}$ равно $+0,05$ В. Np(IV) был получен окислением Np(III) в последующем анодном направлении, и здесь пик тока соответствовал одноэлектронному переходу $\text{Np}^{3+} \rightarrow \text{Np}^{4+}$. При обратном восстановлении Np(IV) регистрировали одноэлектронный пик при том же потенциале. При потенциале менее $-0,1$ В нептуний полностью восстанавливается до Np(III) , который неустойчив и без потенциала быстро превращается в Np(IV) . Переход $\text{Np}^{4+} \leftrightarrow \text{Np}^{3+}$ идет в диапазоне потенциалов $-0,3 \div +0,6$ В. Одноэлектронные переходы $\text{NpO}_2^{2+} \leftrightarrow \text{NpO}_2^+$ и $\text{Np}^{4+} \leftrightarrow \text{Np}^{3+}$ являются квази-обратимыми с формальными потенциалами, равными $+1,08$ В и $+0,07$ В соответственно.

Полученный Np(IV) стабилен в широком диапазоне потенциалов ($+0,25 \div +1,25$ В). Окисление Np(IV) становится заметным только при потенциале $+1,3$ В и протекает медленно даже при $+1,5$ В, но зато сразу до Np(VI) . Величина формального потенциала перехода $\text{Np}^{4+} \rightarrow \text{NpO}_2^{2+}$ оценена, как $> 1,4$ В. Наблюдаемые особенности обусловлены необратимостью переходов $\text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{Np}^{4+}$ и обратно, которые сопровождаются изменениями структуры ионов. Кинетика этих переходов зависит от концентрации ионов водорода и от наличия комплексообразователей в растворе.

При изучении окислительно-восстановительных реакций в проточном режиме с целью получения и стабилизации нептуния в нужной степени окисления исследуемые растворы пропускали через электролизер при определенных значениях потенциала с линейными скоростями от $0,5$ до $10,0$ см/мин. Степень окисления контролировали спектрофотометрическим методом. Показана высокая эффективность процессов.



СЕКЦИЯ 3
РАДИОАНАЛИТИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Агафонова-Мороз М.С.,^а Савосина Ю.С.,^а Лумпов А.А.,^а Бабаин В.А.,^б Кирсанов Д.О.^б

^аАО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д.28,
ma-m@khlopin.ru

^б Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии,
г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, 26

Технологический контроль содержания компонентов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является актуальной проблемой при обращении с жидкими радиохимическими отходами. В последнее время наблюдается высокий интерес к усовершенствованию старых и созданию новых инструментов для мониторинга технологических растворов, которые позволили бы определять их химический состав в режиме реального времени. В этой области привлекательными представляются методы оптической спектроскопии. Современные измерительные оптоволоконные системы могут быть вынесены в чистую зону, что снимает ограничения на место размещения датчика, а применение современных математических методов извлечения информации из спектральных данных позволяет создавать методики автоматизированного технологического контроля, что необходимо для обеспечения качества конечных продуктов, радиационной безопасности и экономической эффективности.

Работа посвящена изучению возможности реализации онлайн мониторинга ОЯТ как в водной, так и в органической фазах на примере различных наборов модельных смесей, имитирующих состав технологических растворов. В ходе исследований были проведены спектральные измерения в УФ-видимом диапазоне в растворах, содержащих различные концентрации урана, плутония, нептуния и РЗЭ в азотнокислых растворах.

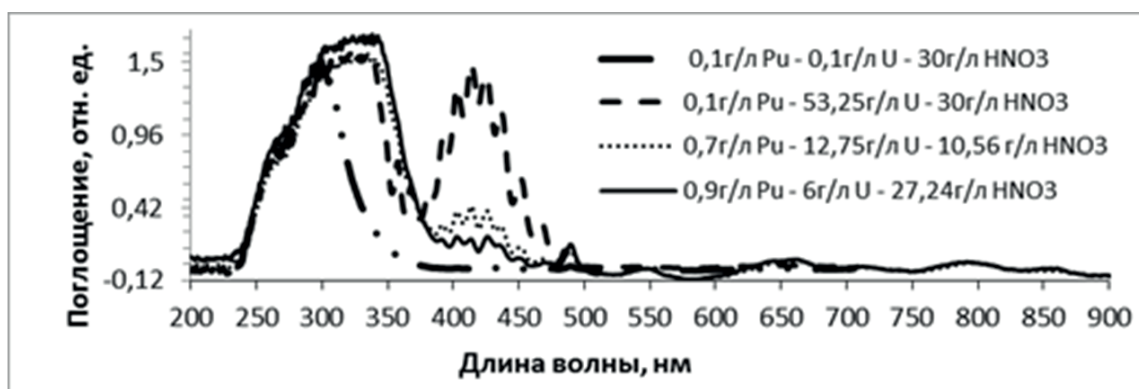


Рисунок 1. Типовой УФ-спектр модельного раствора

Для проверки работоспособности предложенного подхода на площадке НЭЖ РИ в г. Гатчина были проведены испытания в динамическом режиме на экстракционном стенде. В результате исследований показано, что комбинация оптических спектроскопических измерений в УФ-вид в сочетании с хемометрической обработкой спектральных данных является привлекательным вариантом для реализации онлайн мониторинга ОЯТ как в водной, так и в органической фазах. Содержание всех ключевых компонентов возможно определять в режиме реального времени со средней относительной ошибкой на уровне 15%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОПЛИВНОЙ СОЛИ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ И БЕРИЛЛИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Аглиуллина Л.М., Хамдеев М.И., Хусаинов Д.Т., Ерин Е.А.

*АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
Россия, 433510, Ульяновская обл. г. Димитровград, Западное шоссе д. 9,
hamdeev@niiar.ru*

Актуальными проблемами на сегодняшний день являются выделение минорных актинидов из ОЯТ и их захоронение. Поэтому сжигание минорных актинидов в реакторных установках быстрых реакторов с жидкосолевым теплоносителем является одним из вариантов решения данной проблемы. В качестве топливной соли планируется использовать смеси фторидов лития и бериллия (соль FLiBe).

Обеспечение необходимых технологических и эксплуатационных характеристик топливной композиции требует контроля содержания катионных примесных элементов.

В настоящей работе для анализа катионных примесных элементов (Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Zr, Ce, Eu, Gd, La, Nd, Pd, Rh, Ru, Sm) в топливной композиции на основе Li, Be/F был выбран метод атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра.

Цель работы: проведение исследований в обоснование методики количественного определения массового содержания катионных примесных элементов в пробах топливной соли на основе Li, Be/F атомно-эмиссионным спектральным методом.

В результате проведенных исследований были выбраны аналитические линии определяемых примесных элементов с высокой интенсивностью и низким уровнем фона, свободные от спектральных наложений.

Установлено влияние силы тока на время выгорания примесных элементов и определены условия анализа (время экспозиции и сила тока дуги). Правильность результатов анализа проверяли методом «введено-найдено».

На основе полученных результатов были предложены условия анализа: концентрация FLiBe 10 г/л, время экспозиции для выгорания Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Zr – 20 с, сила тока 12 А, для Ce, Eu, Gd, La, Nd, Pd, Rh, Ru, Sm – 20 с, сила тока 14 А.

Полученные данные положены в основу разработанной методики измерений химической чистоты топливной соли на основе Li, Be/F.

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Наука и инновации», проект ЕОП-МТ-82.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ МОРСКОЙ СРЕДЫ

Бежин Н.А.,^{а,б} Довгий И.И.,^а Милютин В.В.,^в Тананаев И.Г.^{б,в}

^а*Морской гидрофизический институт Российской Академии Наук,
299011, Севастополь, ул. Капитанская, 2
nickbezhin@yandex.ru*

^б*Севастопольский государственный университет,
299053, Севастополь, ул. Университетская, 33*

^в*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Морская вода является сложной химической системой, что обусловлено высоким содержанием (до 36%), наличием взвешенного вещества и непостоянством характеристик, зависящих от места, времени, глубины отбора проб. Сочетание с низкой концентрацией большинства радионуклидов делает морскую воду одним из наиболее сложных объектов радиохимии, объемы проб достигают нескольких м³. Радиотраассерные методы широко используются для изучения океанографических процессов. Сорбционные методы получили широкое распространение в морской радиохимии, по сути, это основной способ концентрирования радионуклидов, используемый в настоящее время.

В настоящей работе проведены исследования сорбентов для концентрирования ряда радионуклидов различного происхождения (космогенных – ⁷Be, ³²P, ³³P, природных – изотопы Ra и Th, техногенных – ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr) из морской воды, включая определение коэффициентов распределения, ДОО и ПДОО, построение выходных кривых сорбции, проведение исследований физико-химических закономерностей (изотерма и кинетика) сорбции, выбор наиболее эффективных сорбентов и параметров процесса извлечения, а также изучение распределения радионуклидов в поверхностном слое Черного моря.

Для концентрирования ¹³⁷Cs из морской воды были использованы сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов (Анфеж, Никет, Уникет, ФСС, ФД-М, Термоксид 35, НКФ-Ц), резорцино-формальдегидного полимера (Axionit RCs), фосфата циркония (Термоксид 3А).

Для концентрирования ⁹⁰Sr, изотопов Ra и Th из морской воды использовались сорбенты на основе оксида марганца (волокно, импрегнированное MnO₂, Модикс, МДМ, ДММ), оксида фосфора (ФД), гидроксида циркония (Термоксид 3К), силиката бария (СРМ-Sr), а также сорбент на основе ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6.

Для концентрирования ⁷Be, ³²P, ³³P из морской воды применяли гранулированный оксид алюминия и волокно, импрегнированное Fe(OH)₃ химическим осаждением или окислением ферратом натрия.

В ходе рейсов НИС «Профессор Водяницкий» и прибрежных экспедиций на м.Айя проведены испытания сорбентов для изучения распределения техногенных (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr), природных (²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²³⁴Th) и космогенных (⁷Be, ³²P, ³³P) радионуклидов в поверхностном слое Черного моря.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-33-60007 (конкурс «Перспектива»), государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Океанологические процессы» № 0555-2022-0004), Севастопольского государственного университета в рамках проекта 42-01-09/169/2021-7.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ Sr-90 В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Белоконова Н.В., 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,
nadyusha.ru2@gmail.com*

Мониторинг ^{90}Sr в природных водах особенно актуален в местах расположения предприятий ядерного топливного цикла и хранилищ радиоактивных отходов. Для контроля санитарно-защитной зоны предприятий необходима разработка простых и высокочувствительных методов определения ^{90}Sr . Существующие методы анализа не всегда обеспечивают решение этой задачи из-за влияния состава пробы и низкой активности ^{90}Sr . Для снижения минимально определяемой активности необходимо уменьшение количества стадий в методе определения и увеличение выхода ^{90}Sr в счётный образец. В составе природных вод присутствуют макрокомпоненты, которые могут оказывать влияние на концентрирование ^{90}Sr . Основным конкурирующим катионом при сорбции стронция является кальций. Интерес в качестве сорбента для концентрирования стронция при разработке метода определения ^{90}Sr в природных водах представляет неорганический сорбент Т-ЗК производства АО «Неорганические сорбенты», г. Заречный.

Были исследованы физико-химические и сорбционные свойства сорбента Т-ЗК. Показано, что сорбент является микропористым карбонатсодержащим гидроксидом циркония, концентрирующим стронций на фоне щелочных и щелочно-земельных металлов с коэффициентом распределения $(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^3$ мл/г. Статическая обменная ёмкость сорбента составляет 44 ± 6 мг/г. Максимум сорбции стронция наблюдается при $\text{pH} = 7,5-10$.

Для разработки метода определения было проведено концентрирование ^{90}Sr из проб слабоминерализованной воды различного объёма в динамике. Установлена зависимость выхода стронция от соотношения объёма пробы и массы сорбента в колонке, скорости пропускания раствора, условий десорбции. Элюат после десорбции высушивали на кювете и измеряли в условиях равновесия ^{90}Sr с дочерним радионуклидом Y-90 на УМФ-2000. Были подобраны условия для количественной десорбции стронция. Определены количества элюата в кювете на измерение и время измерения в зависимости от удельной активности ^{90}Sr в пробе, обеспечивающие требуемую погрешность измерения.

Предложен метод определения ^{90}Sr в природных водах с минимально определяемой активностью 0,03 Бк/л. Выход стронция по методике из проб объёмом 1 л составил $91 \pm 1\%$, из проб объёмом 2 л без увеличения массы сорбента – $81 \pm 2\%$.

Проведена апробация разработанной методики. Определено содержание ^{90}Sr в пробах поверхностных природных вод на территории Свердловской и Челябинской областей, а также в пробах вод, отобранных в санитарно-защитной зоне ПХРО Свердловского отделения филиала «Уральский территориальный округ» ФГУП «ФЭО». Показано, что из 20 проб содержание ^{90}Sr превышает уровень вмешательства для питьевой воды только в пробах воды из реке Теча. Из остальных проб более высокое содержание ^{90}Sr характерно для воды Нижне-Исетского пруда (г. Екатеринбург) и составляет $0,13 \pm 0,02$ Бк/л. Установлены зависимости выхода стронция в концентрат от концентрации кальция и жесткости природных вод. Для всех проб природных вод (концентрация $\text{Ca} \leq 76$ мг/л, общая жесткость воды ≤ 5 ммоль/л) выход сохранялся постоянным и соответствовал заявленному по методике. Снижение выхода наблюдалось только для вод реки Теча, суммарная концентрация кальция и магния в которых вследствие засушливого лета 2021 года составила 160 мг/л.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области, проект 20-43-660055.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КАТИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ТРАНСФЕРМИЕВЫХ АКТИНИДОВ

Бодров А.Ю.,^{а,б} Божиков Г.А.,^а, Астахов А.А.,^а Аксенов Н.В.^а

^аЛаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флёрова, ОИЯИ
141980, Московская область, г.Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6
aybodrov@jinr.ru

^бМГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы д.1, стр.3, ГСП-1

Единственным способом получения элементов тяжелее Fm для изучения их химических свойств и спектроскопии являются ускорительные методы, в частности, ядерные реакции многонуклонных передач [1]. Изотопы этих труднодоступных элементов синтезируются одновременно в смеси продуктов ядерных реакций в безносительных количествах, при этом предполагаемые периоды полураспада новых нейтронно-избыточных изотопов актинидов, находящихся за Es, довольно малы (от 1 мин. до 1 сут.) и их ядерно-физические параметры достаточно различны, что накладывает некоторые ограничения на используемые радиохимические методы разделения. Методом, удовлетворяющим всем необходимым критериям разделения, является катионообменная хроматография в α -гидроксиизобутирате аммония (α -ОИБ). Хорошо описанная теория ионообменных процессов [2] позволила нам предложить теоретический подход для предсказания момента выхода элемента. Данный подход основан на решении дифференциальных уравнений массопереноса с учетом и без учета диффузии и метода наибольшей схожести для обучения модели по экспериментальным данным. Показано, что для хроматографических процессов на катионите влияние диффузии отсутствует, так как рассчитанный коэффициент диффузии составляет порядка $1 \cdot 10^{-6}$ см²/с, что меньше коэффициентов диффузии в жидкостях. Данный факт также позволяет рассматривать данную систему как равновесную. Нами установлены математические зависимости, которые предсказывают коэффициенты распределения на примере америция, кюрия и калифорния для концентраций ниже 0,15 моль/л α -ОИБ. Коэффициенты распределения америция, кюрия и калифорния, полученные при масштабировании колонки, использовали для уточнения модели, и погрешность выбранной модели составила менее 5%. Полученные математические зависимости позволяют определять состав комплексов, образованных актинидами и дают возможность для определения констант комплексообразования актинид (III) – α -ОИБ.

Литература

1. X.J. Bao, S.Q.Guo, P.H. Chen. Phys.Rev C 2022, **105**, 024610.
2. E.Glueckauf. Transactions of the Faraday Society, 1955, **51**, 34-44.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ^{227}Th И ^{223}Ra : ПРОБЛЕМА КОНТРОЛЯ ПРИМЕСИ ^{227}Ac

**Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Ротманов К.В., Андреев О.И., Минвалиев Р.Н.,
Малинина Е.В., Новиков И.В., Абдуллов Р.Г.**

*АО «Государственный научный центр- Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 433510, Ульяновская область, Димитровград, Западное шоссе, 9,
pсbutkalyuk@niiar.ru*

Радиофармпрепараты на основе радионуклидов ^{227}Th и ^{223}Ra являются перспективными для терапии различных онкологических заболеваний. Оба эти радионуклида могут быть получены генерированием из долгоживущего материнского радионуклида ^{227}Ac , который, в свою очередь, образуется при облучении ^{226}Ra в ядерном реакторе. В АО «ГНЦ НИИАР» выделение ^{227}Th проводили методом анионообменной хроматографии из 8 М HNO_3 на сорбенте BioRad AG-1x8. Торий с хроматографической колонки элюировали 1 М HCl . Для дополнительной очистки раствор тория упаривали досуха, остаток растворяли в 8 М HNO_3 и проводили повторную анионообменную очистку. Выделение ^{223}Ra проводили как из очищенного ^{227}Th , методом анионообменной хроматографии, так и из ^{227}Ac методом экстракционной хроматографией на сорбенте Ln-Resin. В обоих случаях проводили дополнительную очистку ^{223}Ra методом катионообменной хроматографии в присутствии аммонийной соли ЭДТА.

Одной из важнейших характеристик препаратов ^{227}Th и ^{223}Ra является содержание примеси долгоживущего альфа-излучателя ^{227}Ac . При этом прямое измерение его активности методами альфа, бета-спектрометрии не позволяет достигнуть требуемых пределов обнаружения. Распад ^{227}Ac не сопровождается испусканием характеристического гамма-излучения. В альфа-спектрах линии, соответствующие ^{227}Ac , лежат на низкоэнергетичном склоне альфа-пиков ^{227}Th и ^{223}Ra . Ситуация осложняется низким выходом альфа-излучения (1,38%), что дает предел обнаружения $\sim 1\%$ при набранной статистике в 1 млн. имп. в альфа-спектре. Измерению активности ^{227}Ac по бета-излучению мешают электроны конверсии и бета-излучение дочерних продуктов распада ^{223}Ra , а именно, ^{211}Pb и ^{211}Bi . Существуют два основных подхода к определению содержания ^{227}Ac . Первый заключается в хранении отложенной пробы препарата в течение длительного времени для распада ^{227}Th и ^{223}Ra и измерении альфа/гамма-спектров. Второй основан на химическом выделении следов ^{227}Ac из аликвот препаратов и последующим измерением их активности. В данной работе использовали оба подхода.

Для химического выделения ^{227}Ac из ^{223}Ra использовали метод катионообменной хроматографии в присутствии аммонийной соли ЭДТА. Выделение актиния из ^{227}Th проводили в два этапа. На первом этапе разделяли $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}$ методом анионообменной хроматографии. На втором отделяли ^{227}Ac от накопившегося ^{223}Ra . Для оценки его химического выхода ^{227}Ac использовали неизотопный носитель $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, содержащий ^{152}Eu . Из полученных растворов изготавливали источники для альфа-спектрометрии на подложках из нержавеющей стали с диаметром активного пятна диаметром 55 мм. Измерения активности проводили с использованием полупроводникового кремниевого PIPS-детектора ПДПА-1К компараторным методом. В качестве стандарта использовали эталонный раствор ^{241}Am . Пределы обнаружения ^{227}Ac , достигаемые этими методами, составляли от 10^{-4} до $3 \cdot 10^{-6}\%$ в зависимости от активности $^{223}\text{Ra}/^{227}\text{Th}$ в аликвоте, времени экспозиции и коэффициентов очистки от $^{223}\text{Ra}/^{227}\text{Th}$.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕЖДУ ПРИРОДНЫМ И ИСКУССТВЕННЫМ ВОЛОКНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ В ПРОЦЕССАХ АДСОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ U, Pu, Am, Eu, Sr

Велешко А.Н.^а, [Согласов И.А.](#)^а, Кильдеева Н.Р.^б, Румянцева Е.В.^а

^аНИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1, 123098,
Veleshko_AN@nrcki.ru,

^бФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина»,
г. Москва, ул. Малая Калужская д. 1.

Современная аналитическая практика радиоактивных элементов требует использования высокоэффективных материалов, прочно связывающих радионуклиды и позволяющих их концентрировать, разделять и выделять в индивидуальном виде. Одной из задач, стоящих при разработке сорбентов, является формирование вещества с определенной структурой. С одной стороны, это позволяет добиться хороших гидродинамических характеристик сорбционных материалов, с другой – получить материалы с дополнительной сорбционной активностью за счет высокоразвитой поверхности.

В настоящей работе определены кинетические характеристики широкого спектра природных полимерных материалов, а также некоторых синтетических волокнистых аналогов с целью определения сорбционных характеристик (кинетическая зависимость и определение диффузии) для использования при разработке новых сорбентов.

В докладе сравниваются две группы волокнистых сорбентов. Первая группа представляет собой хитин-меланин-глюкановый комплекс, полученный из природного материала высших базидиальных грибов. Значения коэффициентов диффузии находятся в пределах от 10^{-17} до 10^{-14} м²/с, рассчитаны числа Bi , показывающие отношение внутреннего и внешнего сопротивления массопереносу и представляющие собой безразмерную величину, указывающую, какая стадия массообмена – внешний массоперенос или внутренняя проводимость, является преобладающей. Значения Bi находятся в пределах от 2 до 4, что свидетельствует об относительно быстрой сорбции через внешний слой сорбента и медленной абсорбции внутри зерна.

Вторая группа – искусственные аминокислотосодержащие полимерные волокна торговой марки Eudragit®, представляющие собой сополимеры производных акриловой и метакриловой кислот фирмы Evonik, Rohm & Haas GmbH. При сравнимых размерах волокон коэффициенты диффузии независимо от исходной концентрации достигали значений 10^{-16} м²/с. Наблюдаемые значения числа Bi выше, чем у природного материала, и демонстрируют смещение массообмена в область пограничного слоя (поверхности сорбента), а основной лимитирующей стадией становится сорбция внутри зерна.

Для обоих типов адсорбентов равновесие устанавливается быстро, в течение 10 мин. по каждому радионуклиду, но природный меланинсодержащий материал оказывается более эффективным. Коэффициенты распределения (K_d) для этого вещества остаются в пределах от 10^3 до 10^4 мл/г в то время как K_d для адсорбентов на основе Eudragit® меньше и достигают 10^2 мл/г, при адсорбции урана и америция из 0,05 моль/л раствора NaNO₃.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕПТУНИЯ В СНУП ТОПЛИВЕ МЕТОДОМ ИСП-МС

Кутейникова Е.Ю., [Грачев А.С.](#), Белов А.В., Онацкий А.С.

*Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
(АО «ВНИИИМ») имени академика А.А. Бочвара
123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а
ASGrachev@bochvar.ru*

Применение метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой дает возможность определять массовую долю нептуния в образцах СНУП топлива без проведения предварительного экстракционного или хроматографического отделения элементов. Навеску СНУП топлива растворяют при нагревании 120 °С в 10 см³ 7М раствора азотной кислоты. После полного растворения навески полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и переносят в полипропиленовую пробирку объемом 15 см³. Затем от исходного раствора отбирают аликвоту для разбавления. Объем аликвоты подбирают таким образом, чтобы концентрация урана и плутония в разбавленном растворе составляла 1-2 ppm. Полученный раствор анализируют методом ИСП-МС.

Перед проведением измерения разбавленного раствора пробы анализируют стандартный образец урана, имеющего концентрацию урана, близкую к содержанию урана в реальном образце. Цель данного измерения состоит в определении специального коэффициента – вклад интенсивности аналитического сигнала массы урана-238 на массу 237. Определение данного вклада позволит рассчитать предел обнаружения нептуния-237 по 3σ-критерию. Данный вклад рассчитывается, как отношение интенсивности аналитического сигнала на массе 237 и интенсивности аналитического сигнала на массе 238.

После нахождения коэффициента проводят измерение ранее приготовленного образца, в котором также определяют отношение интенсивности на 237 и 238 массах. При совпадении отношений, полученных при анализе стандартного и реального образцов, считают, что нептуний-237 отсутствует в образце. Если же полученные соотношения отличаются между собой больше чем на 3σ воспроизводимости отношения в стандартном образце, то это показывает наличие нептуния-237 в исследуемом образце. Тогда от интенсивности массы 237, измеренной при анализе образца, вычитают вклад массы 238 на массу 237, рассчитанный, как произведение интенсивности аналитического сигнала массы 238 в образце и коэффициента, рассчитанного при измерении стандартного образца. Полученная разность принимается как аналитический сигнал нептуния-237.

Применяя данную модель расчета аналитического сигнала нептуния-237, достигают определение содержания нептуния в СНУП топливе на уровне сотых долей процента.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ И ЭТАЛОННЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЙ В СФЕРЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ГК «РОСАТОМ»

Чухланцева Е.В., Степанова О.В., [Диченко О.Ю.](#), Афанасенко Д.В., Мурашова Е.Л.

*Федеральное государственное унитарное предприятие
«Производственное объединение «Маяк», 456784, Челябинская область, г. Озерск, пр. Ленина, 31,
cpl@po-mayak.ru*

На ФГУП «ПО «Маяк» были изготовлены новые стандартные образцы для реализации и контроля качества измерений в области использования атомной энергии (сфера ГРОЕИ).

Изготовлен стандартный образец диоксида плутония. Аттестованное значение массовой доли плутония установлено кулонометрическим методом на потенциостате-интеграторе кулонометрическом «ПИК-200» по отраслевой методике. Изотопный состав плутония установлен на твердофазной масс-спектрометрической установке «TRITON Plus» по отраслевой методике. Метрологические характеристики установлены по методу межлабораторной метрологической аттестации с участием АО «ВНИИНМ». Аттестованное значение массовой доли плутония $(86,59 \pm 0,13) \%$.

Изготовлен стандартный образец триураноктаоксида. Массовая доля урана установлена гравиметрическим методом по ОСТ 95 175. Значения метрологических характеристик установлены методом сравнения с аттестованным стандартным образцом более высокого класса. Аттестованное значение массовой доли урана $(84,735 \pm 0,039) \%$.

Изготовлен государственный стандартный образец тритиевой воды, аттестуемой характеристикой которого является удельная активность водного раствора трития. Метрологические характеристики устанавливали по методу межлабораторной метрологической аттестации с привлечением 30 участников межлабораторного эксперимента, в качестве провайдера выступал АО «ВНИИНМ». Измерение удельной активности трития выполняли на жидкостинтилляционных радиометрах. Проведены испытания, подготовлен комплект документов в целях утверждения типа ГСО. Аттестованные значения удельной активности водного раствора трития составили $(2,27 \pm 0,09) \cdot 10^6$ Бк/г и $(1,01 \pm 0,04) \cdot 10^4$ Бк/г.

Подготовлен материал для образцовых растворов радионуклидов стронция-90 и цезия-137. Проведен качественный и количественный анализ растворов на основной и примесные радионуклиды с целью дальнейшей работы по утверждению типа.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТОНКОСЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Ермолаева В.Д., Семенищев В.С.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
Lera4kaae@yandex.ru

Анализ радионуклидов в природных водах является важной экологической задачей. В случае анализа альфа-излучателей наиболее критичным для анализа является качество измерительного образца, который, как правило, готовят путем электроосаждения или микроосаждения. Альтернативой является сорбция альфа-излучателя на поверхности тонкослойного плоского сорбента, что позволяет совместить в одну стадию селективное выделение радионуклида и приготовление измерительного образца. В данной работе путем химического жидкофазного осаждения был синтезирован ряд тонкослойных неорганических сорбентов на основе сульфида кадмия на таких плоских полимерных носителях, как полиэтилен, триацетатцеллюлоза и полиэтилентерефталат. Было показано, что наибольшую массовую толщину слоя сульфида кадмия можно получить при двухстадийном синтезе на полиэтиленовой подложке. Содержание сульфида кадмия на сорбенте CdS-ПЭ составило 18,5 мкг/см².

С целью определения селективности выделения радионуклидов для сорбента была изучена зависимость сорбции ряда радионуклидов от pH раствора для системы 20 мл раствора – 4 см² сорбента. Была установлена высокая селективность полученного сорбента к полонию и висмуту при pH ≈ 2 (рис. 1 а, в), что позволяет одновременно и практически полностью выделять из раствора Po-210 и Bi-210. Важно, что за счет малой толщины сорбционного слоя полученный альфа-спектр Po-210 на сорбенте CdS-ПЭ (рис. 1 б) имел энергетическое разрешение, близкое к идеальному, – 53 кэВ при паспортном разрешении альфа-спектрометра 40 кэВ. Результаты изучения сорбции радия, нептуния, урана и тория показали, что сорбция этих радионуклидов незначительна во всем диапазоне pH, особенно в слабокислой среде, поэтому возможный мешающий эффект от других альфа- и бета-излучателей будет незначителен за счет высокой селективности сорбции. Таким образом, сорбент CdS-ПЭ перспективен для разработки экспрессного метода одновременного анализа Po-210 и Pb-210 (через измерение равновесного Bi-210) в природных пробах.

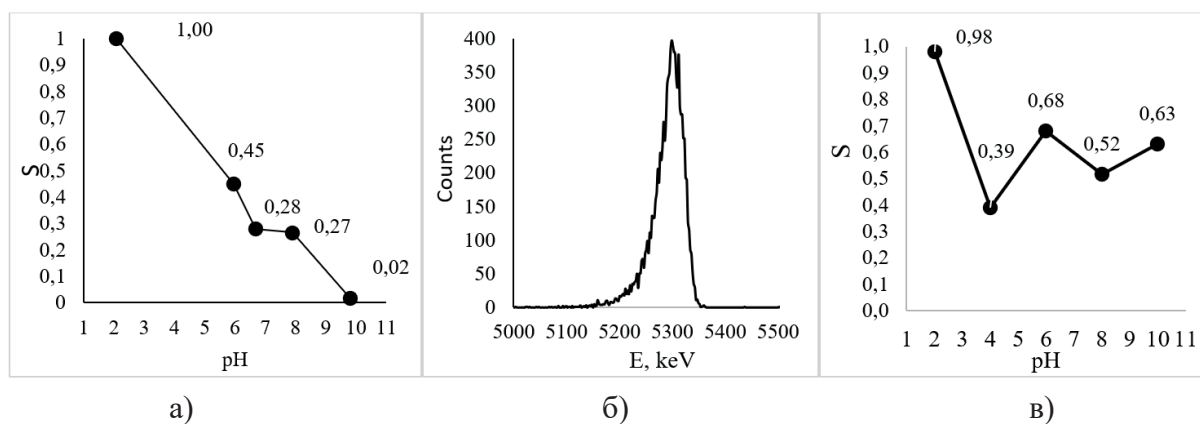


Рисунок 1. Зависимости степени сорбции Po (а) и Bi (в) от pH и альфа-спектр Po-210 на сорбенте CdS-ПЭ (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-03-00931.

АВТОМАТИЗАЦИЯ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТОВ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

Зайцева Т.А., Чухланцева Е.В.

ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск,
cpl@po-mayak.ru

При аналитическом контроле продуктов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) на ФГУП «ПО «Маяк» широко применяются автоматические методы измерений и пробоподготовки, что позволяет снизить неопределенность измерений вследствие исключения «человеческого» фактора, а также значительно уменьшить дозовую нагрузку на персонал исключением «ручных» стадий выполнения анализа.

На ФГУП «ПО «Маяк» применяются следующие автоматические системы: титраторы автоматические, хроматографы Кнауер со спектрофотометрическими детекторами «Smartline 2800», автоматические системы дозирования и разведения высокоактивных проб.

Хроматографы адаптированы под работу в условиях горячей камеры и оснащены проточной ячейкой с выносными световодами, подъёмным механизмом, автоматической системой пробоотбора, включающей разведение и перемешивание. Данные хроматографические установки позволили одновременно контролировать содержание U и Pu в многокомпонентных и высокоактивных растворах с предварительным автоматическим экстракционно-хроматографическим выделением, а также сбор отдельных фракций для последующего определения изотопного состава масс-спектрометрическим методом.

Для контроля технологического процесса, в частности, определения молярной концентрации азотной кислоты на всех стадиях переработки ОЯТ, начиная с растворения ОЯТ и заканчивая товарным продуктом уранилнитрата и продуктами остекловывания, применяются автоматические титраторы Mettler-Toledo в комплекте с электродом для кислотно-основного титрования, бюреткой и автоподатчиком Rondolino, и автотитраторы Аквилон серии АТП-01, состоящие из функционально объединенных цифровой бюреткой АТП-1Д, иономера И-500 и программы сбора и обработки результатов измерений. Внедрение автоматических титраторов позволяет программировать методики, сокращать время контакта лаборанта с активным раствором.

Для повышения точности измерений, исключая влияние радиационного и человеческого факторов, было разработано автоматизированное устройство дозирования и разбавления высокоактивных проб (ЛУПР). Данное устройство позволяет проводить разбавление проб с высокой точностью непосредственно в цеховых условиях, исключая транспортировку высокоактивных проб и, как следствие, превышение дозовой нагрузки на сотрудников.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, МАСС СПЕКТРОМЕТРИИ И НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Изосимов И.Н.,^а Страшнов И.М.,^б Васидов А.,^в Саидуллаев Б.^в

^а*Объединенный Институт Ядерных Исследований, 141980, Дубна, Россия*
izosimov@jinr.ru

^б*The University of Manchester, School of Natural Sciences, M13 9PL, UK*

^в*Институт Ядерной Физики АН РУз, 100214, Улугбек, Ташкент, Узбекистан*

Методы лазерной спектроскопии, масс спектрометрии и нейтронно-активационного анализа занимают лидирующее положение при детектировании элементного и изотопного состава различных образцов [1-10]. В докладе рассматривается хемилюминисценция и люминесценция в растворах, вызванная молекулами плутония, урана и самария при селективном возбуждении молекул лазерным излучением. Рассмотрены различные варианты многоступенчатого возбуждения молекул и детали регистрации люминесценции (TRLIF) и хемилюминесценции (TRLIC) с использованием методов регистрации с временным разрешением [1-4,8]. Методы TRLIF и TRLIC применялись для детектирования валентных форм и типов молекул. Для детектирования изотопного состава нами использовались методы масс спектрометрии при резонансной ионизации паров исследуемого вещества с помощью лазерного излучения (RIMS). Продемонстрирована высокая чувствительность RIMS методики при определении изотопного состава Kr, включая детектирование изотопа ^{81}Kr [5,6]. Различные варианты многоступенчатых схем ионизации [7,8] были применены для детектирования изотопного состава урана и ряда других радионуклидов как в твердых образцах, так и в растворах. Поиск и совершенствование многоступенчатых схем возбуждения и ионизации для методов TRLIF/TRLIC и RIMS является важным направлением развития методик детектирования следовых количеств вещества и всестороннего анализа образцов.

Мы применили методы нейтронно-активационного анализа (INAA) и методы масс спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) для анализа древних образцов [9,10]. Высокая концентрация урана была обнаружена в костях динозавра (122 мг/кг), мамонта (220 мг/кг), доисторического медведя (24 мг/кг) и архантропа (1,5 мг/кг), по сравнению с концентрациями урана в окружающей почве (3,7-7,8 мг/кг) и стандарте кости (<0,01 мг/кг) [10]. Столь высокие концентрации урана в древних костях являются в настоящее время для нас загадкой. В дальнейшем мы планируем разрешить данную загадку, проведя анализ изотопного состава различных элементов, включая уран.

Литература

1. I.N. Izosimov, et al., *Hyperfine Interactions*, **227**, 271(2014).
2. I.N. Izosimov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **304**, 207(2015).
3. I.N. Izosimov, *Procedia Chemistry*, **21**, 473(2016).
4. I.N. Izosimov, *Environmental Radiochemical Analysis VI*, pp. 115-130, Royal Society of Chemistry Publishing, 2019. DOI: 10.1039/9781788017732-00115
5. I. Strashnov, et al., *J. Anal. Atom. Spectroscopy*, **26**, 1763(2011).
6. I. Strashnov, et al., *Hyperfine Interact.*, **227**, 259(2014).
7. I. Strashnov, et al., *J. Anal. Atom. Spectroscopy*, **34**, 1630(2019).
8. I. Strashnov, et al. *J. of Radioanal. Nucl. Chem.*, **322**, 1437(2019).
9. A. Vasidov, et al. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **310**, 953(2016).
10. I. Strashnov, et al. *28-ISINN Conference*, Dubna, 2021, Abstract Book, p.92.

АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИЯ ИСТОЧНИКОВ НА ОСНОВЕ РАСПЛАВА Li,Be/F

Кожанов А.А., Незговоров Н.Ю., Хамдеев М.И.

*АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
Россия, Ульяновская обл. г. Димитровград, Западное шоссе д. 9,
hamdeev@niiar.ru*

При определении альфа-излучающих радионуклидов обязательным условием является приготовление тонкослойных источников для проведения альфа-спектрометрического анализа. В случае увеличения толщины слоя, наносимого на мишень, происходит уширение регистрируемых пиков за счет самопоглощения в источнике, что приводит к усложнению спектрометрического анализа, точной идентификации радионуклидов [1]. К такому же эффекту может привести наличие в составе исследуемого образца фторидов лития и бериллия (расплав Li,Be/F).

Целью данной работы является определение влияния солевого расплава Li,Be/F с различными концентрациями и аликвотами на получение спектров и их обработку, сравнение полученных спектров со спектром эталонного источника уран-233+плутоний-238+плутоний-239 и анализ влияния ионизационных потерь на суммарную активность в исследовательских образцах.

В результате проведенных исследований установлено, что с увеличением концентрации солевого расплава Li,Be/F в источнике происходит увеличение обрабатываемой площади под кривой, формы пиков уширяются, происходит смещение максимумов пиков по каналам (по энергиям), что приводит к усложнению по обработке спектров и их идентификации.

Влияние солевого расплава на суммарную активность образцов не существенно, полученные результаты входят в доверительный интервал значения неопределенности измерений суммарной активности пробы по методике измерений (МИ) для исследования проб на основе расплава Li,Be/F для определения суммарной активности альфа-излучающих радионуклидов, а также других альфа-нуклидов и их относительного изотопного состава на спектрометрическом комплексе «СЭА-13П1».

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Наука и инновации», проект ЕОТП-МТ-82.

Литература

1. Методы и приборы для измерения ядерных и других радиоактивных материалов: учебное пособие / Бойко В.Н., Жерин И.И., Каратаев В.Д., Недбайло Ю.В., Силаев М.Е.; под общей редакцией Бойко В.Н., Силаева М.Е – Томск: Изд-во ТПУ. – 2011. – 335 с.

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСОГО МУЛЬТИСЕНСОРНОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ ЦИКЛА ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ НЕЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ

**Кравич Н.^а, Савосина Ю.С.,^б Агафонова-Мороз М.С.,^б Бабаин В.А.,^б Легин А.В.,^а
Кирсанов Д.О.^{а*}**

*^аИнститут химии СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Университетский проспект 26
d.kirsanov@gmail.com*

^бРадиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский проспект 28

Химический мониторинг растворов цикла переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) представляет собой сложную аналитическую задачу по целому ряду причин: высокая радиоактивность растворов, сложный химический состав, высокая кислотность среды. В настоящее время определение концентраций отдельных компонентов в таких растворах проводится с помощью пробоотборных методов с использованием ИСП-АЭС и ИСП-МС, что исключает получение информации о химическом составе среды переработки в режиме он-лайн. Необходима разработка методов, которые бы позволили осуществлять химический анализ в режиме реального времени для обеспечения безопасности процесса и качества конечной продукции. На сегодняшний день для решения этой задачи предложены два различных подхода. Первый основан на использовании оптической спектроскопии в различных режимах (UV-Vis, NIR, IR, Raman) в сочетании с хемометрической обработкой данных. Применимость этого подхода уже была продемонстрирована для различных задач в ОЯТ, однако наличие в анализируемых растворах коллоидных частиц и пузырьков газа приводит к светорассеянию и может существенно искажать результаты анализа. Второй подход основан на использовании мультисенсорной потенциометрии и не имеет ограничений в отношении анализа светорассеивающих сред. В рамках этого подхода также требуется проведение многомерной обработки данных. Все исследования, о которых сообщалось до сих пор, использовали для количественного моделирования классический хемометрический метод проекций на латентные структуры (ПЛС). ПЛС является линейным методом, в то время как отклик потенциометрических датчиков в сложных многокомпонентных средах имеет отчетливый нелинейный характер. Нами было высказано предположение, что применение нелинейных методов многомерной регрессии способно повысить точность потенциометрического анализа в таких растворах.

В работе [1] проведено исследование возможностей таких нелинейных методов для количественного определения состава технологических растворов с опытно-промышленного экстракционного стенда. Мультисенсорная система из 17 перекрестно-чувствительных датчиков с различными полимерными мембранами была использована для анализа 23 образцов водной фазы. Для обработки данных использовали методы опорных векторов, случайных лесов и кернел-регуляризованные наименьшие квадраты. Результаты сравнивались с традиционным методом ПЛС. Было показано, что нелинейные методы превосходят ПЛС по точности при определении содержания U, La, Ce, Sm, Zr, Mo, Ru, Fe, Am, Cm в сложных многокомпонентных растворах и обеспечивают точность, пригодную для требований технологического мониторинга.

Литература

1. Kravić N., Savosina J., Agafonova-Moroz M., Babain V., Legin A., Kirsanov, D. *Chemosensors* 2022, 10, 90. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10030090>

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПА БОР-10 В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ ТЕТРАФТОРБОРНАЯ КИСЛОТА – ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Мальцева Т.В.^{а,б}, Бабитова Е.С.^а, Смирнов И.В.^{а,б}

^аСанкт-Петербургский Государственный Университет, 199034,
Университетская набережная, 7/9, Санкт-Петербург,
taiskamaltseva@gmail.com

^бАО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина», 194021, Санкт-Петербург,
2-й Муринский проспект, 28

Материалы на основе ^{10}B востребованы в сфере атомной энергетики, а именно в системах управления и защиты в реакторах, в изготовлении стали для транспортировочных стеллажей и контейнеров для отработанного ядерного топлива. Изотоп бора-10 также используется в нейтронозахватной терапии для лечения рака. Изотоп бора-11, в свою очередь, используется в электронной промышленности. Важной задачей промышленности является разделение изотопов бора, поэтому в настоящее время разрабатывается новый способ разделения изотопов бора, основанный на жидкостной экстракции.

В литературе известны данные по изотопному разделению в системах с борной кислотой и трибутилфосфатом [1]. В данной же работе рассматриваются экстракционные системы с тетрафторборной кислотой (HBF_4) и такими экстрагентами, как трибутилфосфат (ТБФ) и триамилфосфиноксид (ТАФО).

В процессе данной работы были проверены литературные данные по разделению борной кислоты, представленные в работе [1]. Помимо этого, были получены изотермы экстракции HBF_4 экстрагентами ТБФ и ТАФО, растворёнными в *o*-ксилоле (рис. 1), при 20°C , и были получены коэффициенты изотопного разделения для этих систем при многоступенчатой экстракции. Было установлено, что в экстракционных системах с тетрафторборной кислотой изотоп бора-10 концентрируется в водной фазе. Изотопное разделение в системах с HBF_4 происходит эффективнее, чем в системах с H_3BO_3 (коэффициент изотопного разделения в системе HBF_4 -ТБФ $\alpha=1,024$).

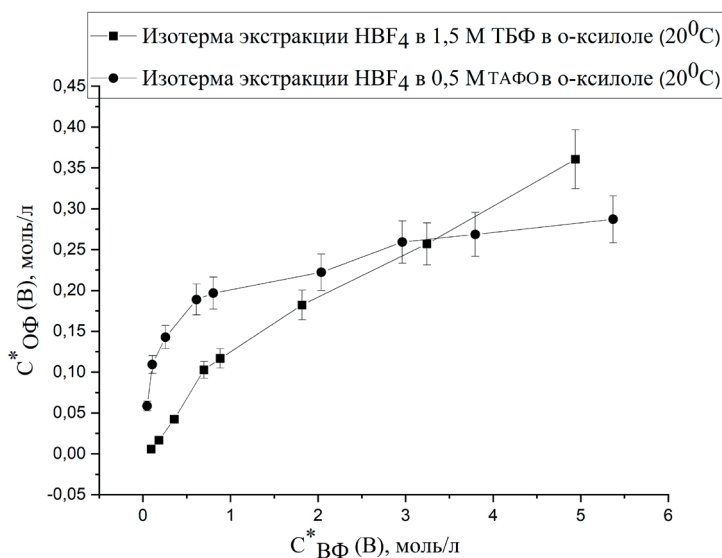


Рисунок 1. Изотермы экстракции HBF_4 экстрагентами ТБФ и ТАФО

Литература

1. A. V. Khoroshilov, P. I. Ivanov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2147, 2022

НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ РАСТВОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ И ОБРАЩЕНИИ С РАО

Мишина Н.Е., Савосина Ю.С., Агафонова-Мороз М.С., Николаев А.Ю., Ершов К.В.,
Кудинов А.С.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д.28,
mishina@khlopin.ru*

Для безопасного управления современными процессами переработки ОЯТ необходимо получение информации о составе растворов технологических потоков. В настоящее время в мировой практике практически отсутствуют приборы онлайн технологического контроля состава высокоактивных растворов. Ограничения, накладываемые радиохимической отраслью, связанные с высокими радиоактивными полями и дистанционным обслуживанием процессов, препятствуют применению известных датчиков избирательного контроля, а также не позволяют проводить онлайн измерения количественного состава высокоактивных сред.

Под началом «Радиового института им. В.Г. Хлопина» в рамках НИОКР по созданию ПРК проведены работы по проектированию, изготовлению и испытанию базового унифицированного набора узлов и блоков системы отбора, разведения и транспортировки жидких проб, которые позволят в автоматическом режиме, без применения ручных операций, отбирать высокоактивные пробы из аппаратов, разводить с погрешностью до 3% и передавать в аналитическую лабораторию или к приспособлениям робототехнической передачи разведённых проб.

Для решения задачи осуществления онлайн технологического контроля состава потоков ведутся работы, направленные на создание программно-аппаратного комплекса, включающего в себя автоматизированную систему отбора и разбавления пробы, а также измерительные ячейки.

В качестве одного из инструментов для проведения онлайн контроля в комплексе с системой разведения и транспортировки жидких проб предложен мультисенсорный подход, основанный на применении массива потенциометрических сенсоров в сочетании с математической обработкой данных. Такой подход позволит с высокой скоростью выполнения анализа проводить измерения с относительной погрешностью не более 20% одновременно нескольких компонентов в диапазоне концентраций 10^{-5} -1 моль/л.

Применение оптических датчиков в комплексе с потенциометрическими сенсорами позволит создать приборы онлайн контроля, обеспечивающие количественное определение микро и макрокомпонентов в онлайн режиме. Перспективность их применения была подтверждена при проведении испытаний на укрупненной лабораторной установке СЦЭК-342 в ходе стендовых экспериментов по комбинированной схеме переработки ОЯТ.

В качестве другого инструмента для определения концентрации в растворах радиоактивных элементов будет использован многомерный программно-аппаратный комплекс, регистрирующий ионизирующее излучение одновременно по нескольким каналам и обрабатывающий информацию по всем каналам. Комплекс использует сцинтилляционные детекторы для регистрации гамма-излучения, рентгена, электронов и погружной кремниевый детектор для регистрации альфа-частиц. В рамках данного направления разработана лабораторная установка и проведены эксперименты с растворами трансураниевых элементов на погружном альфа-спектрометре в режиме набора амплитудных спектров.

СИСТЕМЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

Войнов И.В.^а, Боровков В.С.^б, Маковский К.В.^б, Морозов Б.А.^а,
Наумов В.Н.^г, Носиков М.В.^а, Сачек А.С.^г

^аФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», 454080, Челябинск, пр-т Ленина, 76

^бАО «Сибирский химический комбинат», 636039, г. Северск, ул. Курчатова, 1

^вФГУП «ПО «Маяк», 456780, г. Озерск, пр-т Ленина, 31

^гООО НПК «Калибр», 456300, г. Миасс, Объездная дорога, 8/2

В настоящее время при оптимизации существующих и внедрении новых технологических процессов на предприятиях атомной промышленности остро стоит вопрос повышения эффективности выполнения отдельных технологических операций, повышения точности, минимизации доли ручных операций, снижения влияния человеческого фактора. В рамках реализации федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2030 года» [1], проекта «Прорыв» Госкорпорации «Росатом» реализуется ряд НИОКР по созданию оборудования для решения обозначенных вопросов.

Практикуемые в классическом радиохимическом анализе приемы пробоподготовки жидких технологических продуктов связаны с ручными операциями, требуют усиленной биологической защиты, накладывают определенные ограничения и не оптимальны для организации автоматического аналитического контроля.

С целью отработки конструкторских решений для организации систем автоматической пробоподготовки АО «СХК» и АО «ВНИИНМ» совместно с предприятиями-партнерами: ООО «НПК «Калибр», ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» в период 2019-2021г.г. выполнило ряд НИОКР по данному направлению работ.

Разработанные в рамках данных работ системы имеют следующее функциональное назначение: система приема и идентификации проб, пост автоматической фасовки проб, пост разведения проб, пост внесения жидких стандартных образцов.

Пост фасовки проб обеспечивает вскрытие пневмопатрона, извлечение входной технологической тары (виалы объемом 20 мл), дозирование исходной пробы в заданное количество пробирок (до 10-ти шт. объемом 10 мл) с указанным объемом пробы (диапазон от 1 до 10 мл с шагом 0.1 мл). Погрешность дозирования (по результатам испытаний) не превышает 5%.

Пост разведения проб обеспечивает разведение исходного продукта, помещенного в пробирку с максимальным объемом 10 мл, с заданным коэффициентом разведения (от 2 до 10^6 раз). Погрешность разведения (по результатам испытаний) не превышает $\pm 2\%$.

Пост внесения жидких стандартных образцов (ЖСО) предназначен для внесения ЖСО, размещенных в исходных пробирках, в количестве от 10 до 1000 мг с погрешностью не более 0,1% по массе. Система управления, электронные блоки и разработанное специализированное программное обеспечение позволяют осуществлять выполнения указанных задач в автоматическом режиме.

В период 2021-2022 гг. на АО «СХК» проведены испытания спроектированной системы пробоподготовки. Нарботанный в ходе данных НИОКР опыт позволил выявить наиболее перспективные конструкторские решения для реализации концепции построения линий аналитического контроля.

Литература

1. Федеральная целевая программа «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016 – 2020 годы и на период до 2030 года» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://фцп-яrb2030.рф/about/archiv/>, свободный.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ С ПОМОЩЬЮ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Савосина Ю.С.,^а Агафонова-Мороз М.С.,^а Бабаин В.А.,^б Легин А.В.,^б Кирсанов Д.О.^б

^аАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д.28,
july-s@khlopin.ru

^бСанкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии,
г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, 26

Работа посвящена изучению возможностей мультисенсорной потенциометрии в сочетании с методами машинного обучения в качестве одного из инструментов технологического мониторинга растворов переработки ОЯТ. Такой подход позволит без пробоподготовки с высокой скоростью выполнения анализа (время отклика сенсоров менее 10 сек.), проводить определения с относительной погрешностью не более 20% одновременно нескольких ключевых компонентов в диапазоне определяемых концентраций 10^{-5} -1 моль/л. Кроме этого, преимуществами мультисенсорной системы являются широкие возможности автоматизации, миниатюризации и адаптации под поставленные задачи.

При проведении испытаний на укрупненной лабораторной установке СЦЭК-342 в ходе испытаний комбинированной схемы переработки ОЯТ была продемонстрирована принципиальная возможность определения таких элементов, как минорные актиниды, а также другие трансурановые элементы совместно с РЗЭ в сложных многокомпонентных смесях. А также были проведены успешные стендовые испытания разработанной мультисенсорной системы на модельной установке, размещенной в НЭЖ г. Гатчина. в динамическом режиме на высокоактивных растворах с активностью в диапазоне 0,11-0,95 Ки/л.

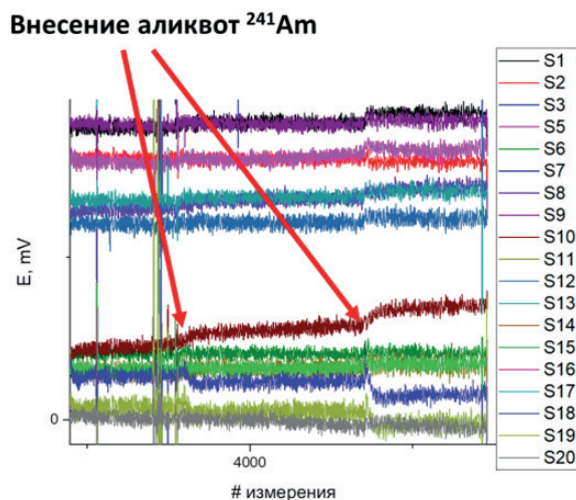


Рисунок 1. Отклик сенсоров при внесении ^{241}Am

В ходе проведенных экспериментов была установлена стабильность отклика сенсоров в условиях долговременных потенциометрических измерений в растворах, содержащих ^{90}Sr и ^{241}Am .

Предложенная мультисенсорная система обеспечит своевременное обнаружение внештатных ситуаций, повышение качества конечных продуктов, безопасность и эффективность проводимых процессов.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ^{210}Pb ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Слизченко Е.В.,^а Шибецкая Ю.Г.,^{а,б} Бежин Н.А.,^{а,б} Довгий И.И.,^а Тананаев И.Г.^{б,в}

^а*Морской гидрофизический институт Российской Академии Наук,
299011, Севастополь, ул. Капитанская, 2
evgeniy774@gmail.com*

^б*Севастопольский государственный университет,
299053, Севастополь, ул. Университетская, 33*

^в*Дальневосточный федеральный университет,
690922, Приморский край, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10*

Природные радионуклиды ^{210}Pb и ^{210}Po являются членами ряда распада ^{238}U . Они используются для оценки биогеохимических процессов и потоков взвешенного вещества в океане. В отличие от другой классической пары $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$, позволяющей получить информацию о потоках взвешенного органического вещества (РОС – particulate organic carbon) во временном масштабе 2-3 недели, данные, получаемые при изучении концентраций $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$, дают информацию о сезонных показателях потока (временной масштаб 2-3 месяца).

Кроме того, более длительный период полураспада позволяет паре $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$, находящейся в неравновесном состоянии, проникнуть глубже в океан, поскольку для достижения равновесия данной паре необходимо больше времени, чем для пары $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$. Следовательно, с помощью данной радиоактивной пары можно исследовать биогеохимические процессы, которые происходят не только в эвфотической зоне, но и на большей глубине, и которые, в основном, связаны с работой биологического углеродного насоса в океане.

Ранее в Черном море концентрация ^{210}Pb в растворенной форме и во взвешенном веществе не определялась. Нет данных по потокам и распределению ^{210}Pb .

В ходе 116-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» (22 апреля – 17 мая 2021 г.) была проведена работа по определению оптимальных сорбентов для извлечения ^{210}Pb из морской воды (таблица 1).

Таблица 1. Эффективность сорбции ^{210}Pb из морской воды

Сорбент	МДМ	Волокно, импрегнированное MnO_2	Волокно, импрегнированное $\text{Fe}(\text{OH})_3$ окислением ферратом натрия	Волокно, импрегнированное $\text{Fe}(\text{OH})_3$ химическим осаждением
Эффективность сорбции, %	100	100	50,3	91,5

В ходе 121-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» (19 апреля – 14 мая 2022 г.) проведено изучение поверхностного и вертикального распределения ^{210}Pb в Черном море с использованием осадительных и сорбционных методов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Океанологические процессы» № 0555-2022-0004), при финансовой поддержке Севастопольского государственного университета в рамках проекта 42-01-09/169/2021-7.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ХИТИН- И ХИТИНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ, ОСНОВАННЫХ НА СЫРЬЕ ИЗ МУХИ ЛЬВИНКИ *HERMETIA ILLUCENS*

Согласов И.А., Лопатин С.А., Велешко А.Н., Варламов В.П.

^а НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1, 123098
IS-3594@yandex.ru

^б ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии»
РАН, г. Москва, Ленинский проспект, дом 33, строение 2.

Одним из перспективных методов контроля радиоактивных загрязнений окружающей среды является применение селективных многофункциональных сорбентов. Среди сорбентов на основе биополимеров удовлетворительными характеристиками обладают хитин- и хитозансодержащие сорбенты.

В настоящее время в качестве нового источника полифункционального комплекса хитина и меланина может рассматриваться подмор мухи львинки *Hermetia Illucens*, используемой для переработки органических отходов.

Для изучения сорбции выделены хитин-меланиновый (ХМК) и хитозан-меланиновый (ХзМК) комплексы. На ХзМК получены кинетические кривые взаимодействия с U, Sr, и Eu при pH 4, 9.5, и 4 соответственно. Для ХМК получена зависимость с U при pH 4. Также было изучено поведение U на ХзМК при различных значениях pH. Эксперименты проводились из раствора 0.05 М NaNO₃.

Показано, что за 2-3 минуты достигается степень адсорбции в 95-99% для U и Sr и около 70% для Eu. Полностью равновесие устанавливается в течение 2 часов. Коэффициенты распределения (K_d) для U, Sr, и Eu составляют 10⁴, 6×10³, и 2.6×10² мл/г, соответственно, на ХзМК и 3.7×10³ мл/г для U на ХМК. Константы скорости химической реакции (k_{cr}) рассчитаны по начальным участкам кинетических кривых и равны 1.8×10⁻² с⁻¹, 1.7×10⁻² с⁻¹ и 1.0×10⁻² с⁻¹ соответственно для U, Sr, и Eu на ХзМК, и 2.9×10⁻² с⁻¹ для U на ХМК.

Проведен анализ кинетических зависимостей с целью установления лимитирующей стадии сорбции с помощью критерия $Вi$ и расчёта коэффициентов диффузии. Коэффициенты диффузии составили 1.1×10⁻¹² м·с⁻¹, 2.1×10⁻¹² м·с⁻¹ и 3.6×10⁻¹² м·с⁻¹ для U, Sr и Eu на ХзМК и 5.6×10⁻¹² м·с⁻¹ для U на ХМК соответственно. Число $Вi$ для всех изучаемых элементов составило более 30. Следовательно, происходит быстрая сорбция на поверхности, а лимитирующей стадией является диффузия элементов в зерна сорбента.

Изучен эффект влияния pH на сорбцию U на ХзМК. Зависимость имеет максимум в области pH 5-5.5, что объясняется максимальной сорбцией частично гидролизованных форм U.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДСК

Лукин С.А., [Старовойтов Н.П.](#), Коренев С.В., Казаков В.А., Дудкин В.А.

ФГУП «ПО «Маяк», Россия, 456780, г. Озерск, пр. Ленина, д. 31,
тел. (351-30) 3-73-88, факс (351-30) 3-74-45,
cpl@po-mayak.ru

В рамках оптимизации технологии обращения со стружкой урана и обоснования ее взрывопожаро-безопасности были проведены опытные работы по измерению теплофизических характеристик U_3O_8 .

В процессе работы была предложена и опробована новая методика экспериментального определения теплопроводности порошка на примере U_3O_8 методом дифференциально сканирующей калориметрии (далее – ДСК). Практическая процедура для изучения теплопроводности была описана в 1985 году [1]. Использование прибора синхронного термического анализа STA F3 Jupiter позволило модифицировать метод ДСК и определять коэффициент теплопроводности не только для плотных материалов, но и для порошков и других плохо проводящих тепло систем.

Адекватность разработанной методики была подтверждена на примере порошка MgO. Было показано, что с увеличением плотности от 1,4 до 2,0 г/см³ теплопроводность порошка MgO при постоянной температуре растет от 0,12 до 0,24 Вт/(м·°C), что совпадает с ранее опубликованными данными [2].

В настоящей работе была установлена зависимость теплопроводности порошка U_3O_8 от температуры (см. рисунок 1). Этот показатель необходим для оценки параметров безопасного обращения и хранения материала.

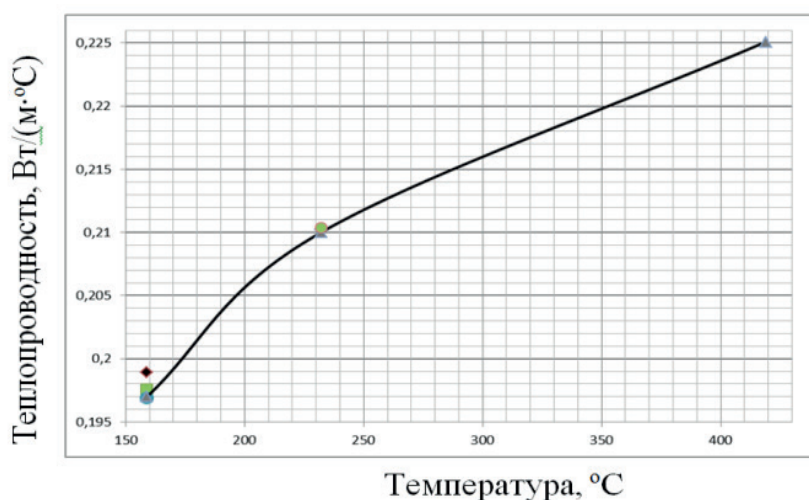


Рисунок 1. Зависимость теплопроводности для порошковой матрицы из U_3O_8 для насыпной плотности 6,3 г/см³ от температуры

Литература

1. G. Nakvoort. L.L. Van Reijen, *Thermochimica Acta*, 93 (1985): p 317.
2. Теплофизические характеристики изоляционных материалов / В.А. Шевельков. – М., Госэнергоиздат, 1958.

МОНИТОРИНГ Cs-137 В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СВЕРДЛОВСКОЙ И ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТЕЙ

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, annasuetina@mail.ru

Свердловская и Челябинская область несут повышенную радиационную нагрузку вследствие штатной деятельности расположенных на их территории предприятий ГК Росатом, произошедших радиационных аварий на ПО «Маяк», Чернобыльской АЭС, АЭС Фукусима, испытаний ядерного оружия на полигоне Новая Земля. Исследования содержания радионуклидов в природных водах необходимы для разработки оптимальных мероприятий по реабилитации загрязненных территорий и для минимизации неблагоприятных последствий для населения. В работе проведен мониторинг содержания Cs-137 в природных водах на территории Свердловской и Челябинской областей, а также в пробах воды из контрольно-наблюдательных скважин ПХРО Свердловского отделения ФГУП «ФЭО».

Концентрирование Cs-137 проводили из проб воды объемом 5-10 литров сорбентом НКФ-ГДТ в динамических условиях. Способ получения сорбента представлен в работе [1]. Концентрат высушивали при температуре $23 \pm 2^\circ$, измеряли на гамма-спектрометре Атомтех АТ-1315 (Беларусь). Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Данные мониторинга Cs-137

Проба	pH	A, Бк/л
оз. Сунгуль	8,6	0,28 \pm 0,01
оз. Большие Касли	8,4	0,042 \pm 0,005
Белоярское водохранилище	7,9	0,063 \pm 0,007
р. Исеть (г. Каменск-Уральский)	7,7	0,007 \pm 0,002
Городской пруд (г. Екатеринбург)	8,0	0,040 \pm 0,005
Нижне-Исетский пруд (г. Екатеринбург)	8,1	0,71 \pm 0,03
р. Теча	7,9	0,24 \pm 0,01
р. Теча у д. Муслюмово	7,8	0,071 \pm 0,007

Содержание Cs-137 в природных водах не превышает УВ для питьевой воды. Самое высокое содержание Cs-137 характерно для Нижне-Исетского пруда и составляет 0,71 Бк/л, наименьшее для р. Исеть в районе г. Каменск-Уральский. Увеличение содержания Cs-137 в Нижне-Исетском пруду не может быть связано с выносом радионуклида с Восточно-Уральского радиоактивного следа. Можно предположить, что загрязнение связано с выбросом после Чернобыльской аварии. Проводится сезонный мониторинг содержания Cs-137 в воде Нижне-Исетского пруда, а также мониторинг проб природных вод, отобранных, предположительно, на оси «Чернобыльского следа».

Литература

1. Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Семенищев В.С., Блинова М.О. Патент 2746194 РФ, 2019.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области, проект 20-43-660055.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ РАДИОМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ УРАНА И ПЛУТОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Файзрахманов Ф.Ф.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центр гигиены и эпидемиологии №15»
Федерального медико-биологического агентства России.
Россия, г. Снежинск,
fff54@rambler.ru*

Развитие методов автоматизированного контроля низко активных водных растворов остается актуальной задачей в совершенствовании системы радиационного контроля сбросных вод предприятий атомной промышленности.

Теоретическими расчетами и экспериментальными исследованиями показана возможность создания радиометрической установки, позволяющей провести процесс сорбции изотопов урана и плутония на гидроксиде титана с последующей регистрацией активности образцов в автоматизированном режиме.

Разработана сорбционная кювета, предложены блок-схема и алгоритм работы экспериментального образца радиометра. Подготовлена чертежно-техническая документация, изготовлены нестандартные узлы и детали, радиометр смонтирован в приборный комплекс, конструктивно состоящий из узлов концентрирования, детектирования и пульта управления.

Разработан следующий принцип работы автоматизированной радиометрической установки. Для сорбции используется композиционный сорбент – тонкослойный гидроксид титана, нанесенный на ленту триацетатцеллюлозы. Сорбция урана и плутония из водного раствора осуществляется в измерительной кювете, при определенной заданной температуре и перемешивании раствора. Температура поддерживается постоянной в течении всего времени сорбции. После процесса сорбции в течение заданного времени (например, 45 мин.) раствор из кюветы сливается, пленка с сорбентом подсушивается подачей нагретого воздуха. Затем осуществляется подведение участка ленты с сорбированными радионуклидами под блоки детектирования. Измерение активности радионуклидов проводится одновременно с двух сторон ленты-сорбента с двумя сцинтилляционными детекторами, в течение времени, необходимого для достижения заданной статистической погрешности результатов. Данные двух детекторов суммируются, и результаты выводятся на экран пересчетного прибора. Таким образом завершается цикл измерения.

Пульт управления радиометра позволяет все операции осуществлять в автоматизированном режиме. Проведены исследования технических характеристик разработанного радиометра, проверена стабильность его работы, выполнены калибровки детекторов, оценен коэффициент счета ($K_{сч}$), определена минимально детектируемая активность.

Проверена работоспособность радиометра на модельных растворах в широком диапазоне концентраций радионуклидов. Выполнены сравнительные измерения объемной активности реальных сбросных вод предприятия на разработанном радиометре и принятыми на предприятии методами контроля. В пределах погрешности методов результаты измерений удовлетворительно согласуются между собой.

Разработанный радиометр показал стабильные результаты эксплуатации и пригоден для измерения урана и плутония в сбросных водах предприятий атомной промышленности на уровне допустимых концентраций для питьевой воды.

ЭКСПРЕСС–МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА И ПЛУТОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Файзрахманов Ф.Ф.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центр гигиены и эпидемиологии №15»
Федерального медико-биологического агентства России.
Россия, г. Снежинск,
fff54@rambler.ru*

Уран и плутоний широко применяются в виде водных растворов, это разные технологические растворы, активные зоны реакторов, сбросные воды и жидкие радиоактивные отходы предприятий и т. п. Кроме того, изотопы этих элементов представляют значительную опасность с точки зрения загрязнения природных вод.

Целью настоящей работы явилась разработка экспрессной радиохимической методики контроля изотопов урана и плутония в водных растворах с использованием, в качестве регистрирующей аппаратуры, стандартных радиометрических и спектрометрических приборов.

В качестве базового реактива для концентрирования и извлечения урана и плутония из водных сред исследовали композиционный сорбент – тонкослойный гидроксид титана, нанесенный химическим методом на пленку триацетатцеллюлозы (сорбент марки ТГ-ТЦ).

С целью изучения возможности применения гидроксида титана для эффективного извлечения из водных растворов выполнены систематические исследования сорбционных характеристик гидроксида титана по отношению к урану и плутонию и влияния различных факторов на процесс сорбции.

Исследования показали, что наиболее полно из водных сред уран извлекается при кислотности раствора $pH=5-8$, а плутоний при $pH=3-6$. При комнатной температуре процесс сорбции длителен и одним из основных факторов повышения скорости сорбции является увеличение температуры раствора. Проведение сорбции при температуре $70-90^{\circ}C$ обеспечивает сорбцию основной доли урана (около 70%) в течение 45 минут. Экспериментально полученные данные показали, что при $pH=8$, в достаточно широком интервале концентраций ($8 \div 800$ Бк/л), выходы урана и плутония на гидроксид титана в среднем составляет $B=0,69 \pm 0,08$.

Минимально определяемая активность раствора (чувствительность метода) равна $A_{уд, min} \sim 1$ Бк/л. Следовательно, предлагаемая методика позволяет определять содержание урана и плутония на уровне санитарных норм (уровня вмешательства), установленных для питьевой воды. Время проведения одного анализа по предлагаемой методике составляет 1,5-2 часа.

Выполнена оценка погрешности измерения разработанной методики, которая составила не более 17% при уровне доверительной вероятности $P=0,95$.

В результате разработана высокочувствительная экспрессная методика контроля урана и плутония в водных растворах различного типа, использующая для выполнения измерений стандартные радиометрические и спектрометрические приборы.

Способ приготовления образцов мишеней для альфа-радиометрических и спектрометрических измерений по данной методике защищен патентом Российской Федерации на изобретение № 2397562.

РАЗЛОЖЕНИЕ НА ПИКОПОДОБНЫЕ ФУНКЦИИ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ФОРМ ТЕХНЕЦИЯ

Филимонова Е.Д.^а, Двоеглазов К.Н.^{а,б}, Подрезова Л. Н.^а, Волк В. И.^а

^а АО «ВНИИНМ», Москва, ул. Рогова, д.5а, 123060, Российская Федерация,
edfilimonova@mail.ru

^б АО «Прорыв», Москва, Малая Красносельская д.2/8, 107140,

В гидromеталлургической технологии переработки смешанного уран-плутониевого нитридного ОЯТ предложено использовать колонну жидкостной хроматографии для очистки экстракта урана от следов плутония и технеция. Процесс основан на их восстановлении до мало экстрагируемых форм смесью карбогидразида и диформилгидразина в азотной кислоте. Для определения оптимальных режимов осуществления процесса необходимо получить кинетические зависимости взаимодействия Pu и Tc с указанными восстановителями.

Одним из широко распространенных методов изучения кинетики является спектрофотометрия. В отличие от плутония, изучение поведения технеция осложнено тем, что спектральные профили Tc(IV, V) в растворах азотной кислоты малоизучены, а поглощение HNO₃ в ультрафиолетовой области спектра не позволяет использовать характеристические пики Tc(VII) на 244 и 287 нм.

Целью данной работы являлось нахождение модели из набора пикоподобных функций, которая описывала бы с установленной точностью все экспериментально полученные спектры растворов Tc-ДФГ-HNO₃-H₂O, для использования значений высот пиков выбранных характеристических функции отдельных валентных форм вместо суммарного сигнала исходных спектров на отдельной длине волны.

Изучение оптических свойств азотнокислых растворов Tc(IV) проводили в растворах [HNO₃] = 0,13,0 моль/л, [ДФГ] = 0,1 моль/л. Для приготовления рабочего раствора Tc(IV) в 1 моль/л хлорной кислоте растворяли навеску TcO₂ · nH₂O. Исследования скорости взаимодействия TcO₄⁻ с ДФГ проводили в диапазоне изменения концентраций [HNO₃] = 0,53,0 моль/л, [ДФГ] = 0,050,25 моль/л, [Tc] = 0,301,0 ммоль/л, при температуре от 30 до 50 °С. Запись спектров проводили на спектрофотометре Varian Cary 5000, Agilent Technologies, в диапазоне длин волн от 335 до 785 нм.

Разложение спектров на пикоподобные функции проводили с помощью программы Fityk¹, предназначенной для аппроксимации кривых и анализа данных. Найдено, что наилучшим образом исходные спектры описывают функции лоренцевой формы. Аппроксимация проводилась заданием известных параметров лоренцианы (высота функции, центр и полуширина на полувысоте) и нахождением неизвестных значений, при которых расхождение расчетной кривой и исходного спектра было минимальным.

Для описания спектров раствора Tc(IV)-HNO₃-H₂O получена модель из 6 функций с центрами на длинах волн 329, 346, 369, 425, 456 и 484 нм. Для описания спектров раствора Tc(IV)-ДФГ-HNO₃-H₂O получена модель из 8 функций, 6 из которых определены ранее, 2 дополнительные имели центры на 395 и 519 нм. Для описания спектров кинетических исследований получена модель из 9 функций, дополнительная функция имела центр на 554 нм. Для изучения кинетических параметров образования Tc(IV) выбрана функция с центром на 484 нм.

Литература

1. Wojdyr M. Fityk: a general purpose peak fitting program //Journal of Applied Crystallography. – 2010. – Т. 43. – №. 51. – С. 1126-1128.

РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АПРОБАЦИЯ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО И РАДИОНУКЛИДНОГО СОСТАВОВ ТОПЛИВНОЙ СОЛИ ЖИДКОСОЛЕВОГО РЕАКТОРА С ДОБАВКАМИ МИНОР АКТИНИДОВ

Хамдеев М.И., Момотов В.Н., Кожанов А.А., Аглиуллина Л.М., Хусаинов Д.Т.,
Балалаева Е.В., Ерин Е.А.

*АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
Россия, Ульяновская обл. г. Димитровград, Западное шоссе д. 9,
e-mail:hamdeev@niiar.ru*

В АО «ГНЦ НИИАР» проводится комплекс научно-исследовательских работ по выбору и обоснованию материалов для создания жидкосолевого ядерного реактора с целью замыкания ЯТЦ по минор-актинидам и схемы переработки топливной соли. Солевые расплавы на основе Li,Be/F и Li,Na,K/F. выбраны в качестве топливной композиции для дожигания минорных актинидов.

Неотъемлемой частью научно-исследовательских работ по изучению кандидатных топливных солей на основе расплавов фторидов щелочных металлов является химико-аналитическое обеспечение.

В связи с этим возникает необходимость разработки высокочувствительных методик анализа топливной соли $^{73}\text{LiF}-^{27}\text{BeF}_2$ на содержание различных элементов.

Целью работы являлись разработка комплекса аналитических методик измерений, включающих способы растворения топливной соли ЖСР, определение её исходного химического состава, химического состава топливных добавок фторидов актинидов, химического и радионуклидного составов облученной топливной соли, содержащей актиниды, продукты деления и коррозии, а также аналитический контроль процессов восстановительной экстракции в системе $^{73}\text{LiF}-^{27}\text{BeF}_2$ – жидкий биметалл на основе $\text{Vi}+\text{Li}$.

Проведены исследования и экспериментальная апробация атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым источником спектров и с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой, альфа и гамма-спектрометрических методов анализа.

По результатам проведенных исследований разработаны 8 аналитических методик измерений топливной соли состава $^{73}\text{LiF} - ^{27}\text{BeF}_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Наука и инновации», проект ЕОП-МТ-82.

ЭКСПРЕССНАЯ МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ РАДИОНУКЛИДОВ ЙОДА В ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ ВВЭР

Цапко А.А., Епимахов В.Н., Мысик С.Г., Орлов С.Н., Подшибякин Д.С., Фоменков Р.В.

*ФГУП «Научно-Исследовательский Технологический Институт им. А.П. Александрова»,
Копорское ш., д.72., г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., 188540
sapko.aa@niti.ru*

В процессе эксплуатации ядерных энергетических установок с реактором водо-водяного типа предусмотрено проведение периодического контроля целостности защитных барьеров безопасности. В качестве одного из контролируемых показателей, по величине которого оценивается остаточный ресурс активной зоны, используется суммарная активность радионуклидов йода в пробе теплоносителя первого контура через 2 часа после отбора. Контроль данного показателя осуществляется по результатам измерений суммарной бета-активности радионуклидов, высаженных на селективных к йоду мембранах.

В процессе эксплуатации ЯЭУ не исключены случаи поступления в теплоноситель таких радионуклидов, как ^{99}Mo и ^{187}W . В процессе селективного выделения йода на мембранах из проб теплоносителя данные нуклиды также сорбируются на мембране, что может вносить сильные искажения в величину контролируемого показателя при использовании радиометров бета-излучения. Активность изотопов йода на данных мембранах может быть определена с применением спектрометров гамма-излучения, однако их дороговизна и сложность эксплуатации не благоприятствуют их повсеместному использованию.

Для выполнения достоверного контроля активности радионуклидов йода в пробах теплоносителя, при наличии в них мешающих радионуклидов молибдена и вольфрама, была разработана новая методика. Она предполагает предварительный перевод йода в молекулярную форму с последующей селективной сорбцией на мембранах, изготовленных на основе минеральных волокон и импрегнированных серебром. Разработаны оптимальные условия импрегнирования мембраны, а также пробоподготовки перед выделением нуклидов йода с учетом исследований их химических форм существования в теплоносителе ЯЭУ.

Исследования показали, что использование данной методики позволит снизить концентрацию радионуклидов вольфрама и молибдена на несколько порядков, что обеспечивает достоверный контроль суммарной активности радионуклидов йода с использованием радиометрической аппаратуры бета-излучения.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТАБЛЕТОК СМЕШАННОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ТОПЛИВА НА ФГУП «ПО «МАЯК»

Чухланцева Е.В., Зайцева Т.А., Степанова О.В., Булаев Н.А.

ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск
cpl@po-mayak.ru

С 1980 года на химико-металлургическом заводе ФГУП «ПО «Маяк» налажено производство смешанного уран-плутониевого топлива (МОКС-топливо). За 40 лет в данном направлении аналитический контроль качества МОКС-топлива претерпел ряд усовершенствований.

Аналитический контроль физико-химических показателей МОКС-топлива включает определение содержания U и Pu, F-, Cl-ионов, C, N и металлических примесей, плотности таблеток, кислородного коэффициента (КК).

Для определения содержания U и Pu применяется кулонометрический метод анализа при контролируемом потенциале. До 2012 г. для определения U и Pu применялась установка на основе потенциостата П-5827 и интегратора типа ИП-12. В настоящее время данный тип установок является устаревшим. В период с 2012 г. и по настоящее время ФГУП «ПО «Маяк» применяет более современные кулонометры на основе потенциостата-интегратора «ПИК-100». Кроме того, в 2020 году была внедрена новая установка «УПК-19», отличающаяся более гибким интерфейсом, лучшими техническими характеристиками и большей эргономичностью.

Плотность таблеток МОКС-топлива определяют последовательным взвешиванием образца в воздухе и в ртути. Данный метод анализа является наиболее точным из всех известных в настоящее время методов, и поэтому не претерпел изменений за последние 40 лет работы.

КК вычисляют по разности значений стехиометрического коэффициента диоксидного соединения и убыли КК за счет присутствия U и Pu, находящихся в металлической форме и в трехвалентном состоянии. Убыль КК за счет присутствия металлических U и Pu оценивают газохроматографическим методом, Pu (+3) – по его массе, измеренной кулонометрическим методом на установках «ПИК-100» и «УПК-19».

До 2021 г. содержания F- и Cl-ионов определяли методом пирогидролиза в сочетании с фотометрическим методом. В 2021 году разработана методика определения содержания F- и Cl-ионов методом ионной хроматографии, что позволило получать более точные результаты измерений и увеличить производительность аналитического контроля.

Определение содержания C проводится в полуавтоматическом режиме. Образец сжигают, образующийся CO₂ поглощают и проводят кулонометрическое титрование. Определение содержания N проводят методом пирригидролиза в сочетании с фотометрическим методом (с реактивом Несслера). В перспективе данные методы будут заменены на более экспрессные, основанные на сжигании образца и дальнейшем анализе методом ИК-спектроскопии образующихся газов, с применением анализаторов углерода и азота.

Содержания металлических примесей определяют химико-спектральным анализом. В настоящее время ведется работа по переходу на новый метод анализа – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

МЕТОД ПРЕЦИЗИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Швиндин М.А., Мялочкин Д.Л., Сбитнева В.В.

*Радиевый институт им. В.Г.Хлопина,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., 28
shvindin2012@yandex.ru*

Для учёта и контроля радионуклидов в ядерных материалах с целью недопущения их распространения (к ним относятся U и Pu) необходимо высокоточное (прецизионное) определение массовой доли элементов с относительным случайным отклонением $S_r < 0,1\%$. Для этой цели были разработаны различные аналитические методы, в т.ч. спектрофотометрический метод на серийных приборах, таких как Shimadzu UV.

Долгое время считалось, что для прецизионного определения урана и плутония спектрофотометрические методы малопригодны из-за их существенно меньшей точности. Однако наша лаборатория уже в течение десятилетий использует способы повышения точности спектрофотометрических измерений, такие как многократное сканирование спектров и применение принципа внутренней стандартизации для прецизионного определения массовой доли (концентрации) различных элементов в растворах [1-4].

Серийные двулучевые спектрофотометры способны с высокой точностью определять нулевую линию (т. е. полосу сравнения со 100% пропусканием света), вести одновременное измерение анализируемого образца и раствора сравнения, и за счет программного обеспечения производить одновременное логарифмирование сигнала, что обеспечивает внутреннюю стандартизацию при измерении спектров поглощения. Многократное измерение в фотометрическом режиме (от 1 до 300) оптической плотности на UV-2550 при выбранных длинах волн позволяет определять концентрацию элементов в растворах с относительной полной погрешностью $< 0,1\%$. К тому же, современные приборы позволяют точнее определять оптимальные условия прецизионного анализа (температура и кислотность).

Метод прецизионной спектрофотометрии в сочетании с методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием (ИРМС) в Радиевом институте неоднократно использовался при создании и аттестации стандартных образцов (СО): растворов метки U-233, Pu-242 с заданной массовой долей. Кроме того, с помощью этого метода, помимо плутония и урана, проводились прецизионные измерения других элементов, таких как рутения, эрбия, гадолиния, самария, рения и технеция в фотометрическом режиме с Sr 0,02-0,04% в чистых растворах, что говорит о перспективности данного метода.

Литература

1. Степанов А.В., Никитина С.А., Карасев В.Т. и др. // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 2, с. 165-169.
2. Степанов А.В., Никитина С.А., Карасев В.Т. и др. // Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина, Т. X, 2003, с. 50-58.
3. Степанов А.В., Степанов Д.А. Никитина С.А., Карасев В.Т. и др. // Радиохимия, 2006. Т. 46, № 2, с. 179-184.
4. Степанов А.В., Никитина С.А., Пантелеев Ю.А. и др. // Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина 2007 т. 12 с.103-110.

АКРИЛОВОЕ ВОЛОКНО НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА(+3): МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ В ОКЕАНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Шибетская Ю.Г.,^{а,б} Слизченко Е.В.,^а Бежин Н.А.,^{а,б} Довгий И.И.,^а Тананаев И.Г.^{б,в}

^аМорской гидрофизический институт Российской Академии Наук,
299011, Севастополь, ул. Капитанская, 2
iuliia.shibetskaia@gmail.com

^бСевастопольский государственный университет,
299053, Севастополь, ул. Университетская, 33

^вДальневосточный федеральный университет,
690922, Приморский край, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10

Проведено сравнительное изучение сорбентов на основе $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и акрилового волокна, полученных с использованием различных методов импрегнирования (рис. 1).

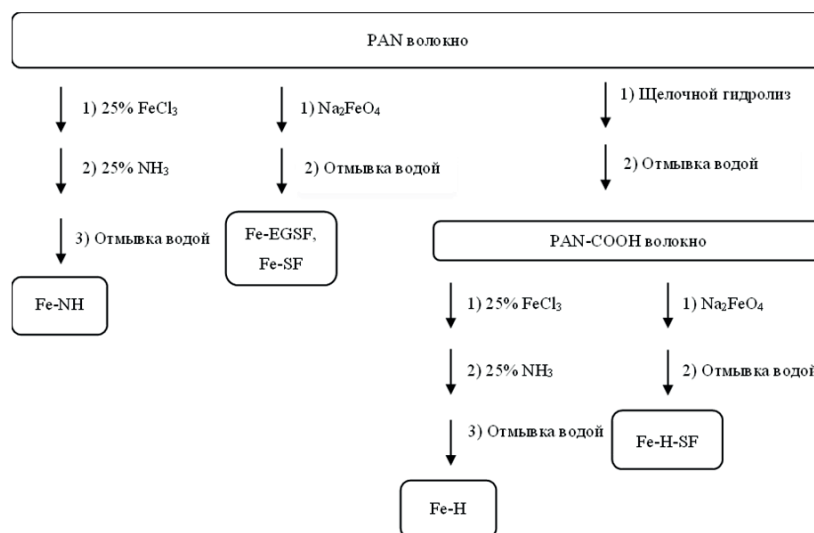


Рисунок 1. Схема получения различных видов сорбентов на основе ПАН и $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Проведено испытание полученных сорбентов в лабораторных и экспедиционных исследованиях. Определены коэффициенты распределения, ДООЕ и ПДООЕ, построены выходные кривые сорбции, проведены исследования физико-химических закономерностей сорбции полученными сорбентами.

Установлены более высокие сорбционные характеристики сорбентов Fe-SF и Fe-H. Показано, что данные сорбенты можно эффективно использовать для концентрирования природного (^{210}Pb , ^{234}Th) и космогенного (^7Be , ^{32}P , ^{33}P) происхождения из морской воды (таблица 1).

Таблица 1. Эффективность сорбции (%) радионуклидов из морской воды

Радионуклид	^7Be	^{210}Pb	^{234}Th	$^{32,33}\text{P}$
Fe-SF	45,2	50,3	100	56,6
Fe-H	92,6	91,5	84,1	92,7

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-33-60007 (конкурс «Перспектива»), государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Океанологические процессы» № 0555-2022-0004), Севастопольского государственного университета в рамках проекта 42-01-09/169/2021-7.



СЕКЦИЯ 4

ПОВЕДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

БИОТЕСТИРОВАНИЕ ПОЧВ ПРИРОДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ АРМЕНИИ С УЧЕТОМ СОДЕРЖАНИЯ В НИХ РАДИОНУКЛИДОВ

Авалян Р.Э., Атоянц А.Л., Агаджанян Э.А., Арутюнян Р.М.

*НИИ “Биология” Ереванский госуниверситет, Армения
re_avalyan@mail.ru;genetik@ysu.am*

Почва является наиболее чувствительным индикатором эколого-геохимической обстановки природных территорий, так как в ней пересекаются пути миграции многих химических элементов и токсикантов, в том числе и радионуклидов. Мониторинг загрязнения почвы техногенно-нарушенных территорий является важнейшей частью системы экотоксикологического тестирования состояния природной среды. Как правило, уровень загрязнения почвы определяется биотестированием в модельной системе почва-растение, при использовании высокочувствительных растительных тест-объектов в качестве биоиндикаторов.

В данной работе рассматриваются результаты биотестирования уровня кластогенности 12 почвенных образцов с территории Арагацского плато с учетом содержания в них долгоживущих природных (^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K) и техногенных (^{137}Cs) радионуклидов с применением микроядерного теста (Трад-МЯ) модельного тест-объекта клона 02 традесканции в системе почва-растение.

По данным биотеста Трад-МЯ показано достоверное повышение уровня обоих маркерных критериев (МЯ в тетрадах и тетрады с МЯ) во всех почвенных образцах в 1,5-4 раза в зависимости от пробы по сравнению с условно фоновым (контрольным) уровнем. Максимальная частота появления МЯ наблюдалась в образце Rg-At-17, с наименьшим содержанием ^{137}Cs (13,1 Бк/кг), превысившая значение фона в 4 раза ($p < 0,001$). Минимальный уровень обоих тест-критериев отмечался в варианте почвенной пробы Rg-At-28 с наибольшей удельной активностью радиоцезия (350,0 Бк/кг), где значения изученных параметров были почти на уровне контроля. Среди долгоживущих техногенных радионуклидов в почве ^{137}Cs является наиболее опасным для биоты. Полученные данные согласуются с выводами, сделанными ранее, об индукции высокой частоты мутаций малыми дозами радиоцезия в модельных экспериментах на традесканции.

Изучение экологического потенциала системы почва-растение с применением клона 02 традесканции показало высокую чувствительность биотеста Трад-МЯ при эколого-генетическом мониторинге радионуклидного загрязнения природных территорий.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ВОДЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ТЕРРИТОРИИ БЫВШЕГО СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА

Айдарханова А.К., Тлеуканова Ж.Е., Богатырева Т.Ю.

*Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» Национального ядерного центра РК,
071100, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 2, Казахстан
Almira@nnc.kz*

Поверхностные водные объекты территории бывшего Семипалатинского испытательного полигона (СИП) представлены следующими типами объектов: бессточные водоемы техногенного происхождения, природные озера и водотоки (водотоки штолен, родники и ручьи). В результате проведения комплексных экологических исследований территории полигона определены уровни радионуклидного загрязнения всех поверхностных водных объектов. Повышенные значения содержания радионуклидов в воде зафиксированы в некоторых водных объектах, расположенных на испытательных площадках: «Опытное поле» (воронка В-1), «Телькем» (воронка Телькем-2) и «Дегелен» (водотоки штолен). Данные водные объекты были выбраны для определения форм нахождения радионуклидов в воде.

Определение форм нахождения радионуклидов по размеру частиц в водах СИП проводилось методом каскадной фильтрации. Для этого использовался каскад из 6 фильтров, что позволило выделять радионуклиды в виде грубой взвеси, взвешенного вещества, растворенной форме и коллоидов различного размера.

К изученным бессточным водоемам относятся водные объекты техногенного происхождения, расположенные на площадке «Опытное поле» – воронка В-1 и Телькем-2 площадки «Телькем». По результатам определения форм нахождения радионуклидов в воде воронки В-1 установлено, что ^{90}Sr и ^{137}Cs в исследуемой воде находятся в растворенной форме. В воде воронки Телькем-2 ^{90}Sr находится в виде растворенного вещества, которое также является основной формой нахождения ^{137}Cs (порядка 90%). 74% от общего содержания $^{239+240}\text{Pu}$ находится в растворенной форме, оставшаяся часть распределена между взвешенным веществом и грубой взвесью.

В качестве динамичных водных объектов были исследованы водотоки штолен (шт.) №104, 503, 504 и 609, расположенные на площадке «Дегелен». Во всех водах исследованных водотоков ^{90}Sr и ^{137}Cs преимущественно находятся в растворенной форме. В воде водотока шт. №504 68% от общего содержания $^{239+240}\text{Pu}$ находится в виде грубой взвеси, оставшаяся часть распределена между взвешенным веществом (19%), коллоидами различных размеров и растворенным веществом (0,4%). В воде водотока шт. №609: преимущественная форма нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ – растворенное вещество (60%), 12% в грубой взвеси, 6% во взвешенном веществе и 22% приходится на коллоиды различного размера.

Также в данных водотоках определены формы нахождения ^{238}U по размеру частиц (методом каскадной фильтрации) и по степени окисления (методами соосаждения). Согласно полученным результатам распределения ^{238}U в зависимости от размера частиц, преимущественной формой нахождения ^{238}U является растворенное вещество – до 60%, в виде грубой взвеси, взвешенного вещества и коллоидов различного размера может находиться до 20% данного радионуклида. Результаты исследования форм нахождения ^{238}U по степени окисления показали, что наиболее стабильным является состояние U (VI) – от 55% до 95%, состояние U (IV) менее стабильно – от 5% до 45%.

БИОГЕННОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПОРОД В ПРОЦЕССЕ БИОРЕМЕДИАЦИИ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ, КАК ОСНОВА ФОРМИРОВАНИЯ *IN SITU* БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА

Артемьев Г.Д., Сафонов А.В., Попова Н.М., Волков И.Н.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
artemyev56@gmail.com*

Загрязнение подземных вод растворимыми компонентами при функционировании поверхностных шламохранилищ предприятий ЯТЦ приводит к неконтролируемой миграции поллютантов и создает риски их попадания в водозаборы и открытую гидросеть. Для предотвращения миграции загрязнителей создаются барьеры различного типа, в зависимости от глубины залегания подземных вод, геологических и гидродинамических условий объекта. Одной из перспективных технологий является создание биогеохимических барьеров *in situ* за счет нагнетания смесей растворимых органических и минеральных добавок, приводящих к активации аборигенного микробного сообщества, способствующего формированию минеральных фаз. Наиболее перспективным является процесс стимулирования микроорганизмов циклов серы и железа, направленный на формирование железистых и сульфидных минеральных фаз, обладающих способностью к иммобилизации различных загрязнителей, среди которых актиниды, тяжелые металлы и металлоиды.

Целью данной работы являлась оценка состава и свойств биогеохимического сформированного барьера вблизи шламохранилища ОАО «ЧМЗ» (Глазов, Удмуртия) при нагнетании в водоносный горизонт с урановым загрязнением смеси сложных и простых субстратов (сахар, меласса, молочная сыворотка, ацетат), а также фосфатов.

В лабораторных условиях был проведен эксперимент по моделированию биогеохимического барьера, при добавлении выбранных субстратов в пробы воды. После удаления нитрат-ионов произошло установление восстановительных условий (E_h ниже -200 мВ), что способствовало образованию сульфидов. Таким образом сформировались условия для создания восстановительного и минерального барьеров и образованию биогенных осадков. Анализ аморфных осадков методом сканирующей электронной микроскопии (SEM EDX) позволил определить, что основные элементы, входящие в их состав, были P, S, Ca, Fe. В процессе микробного дыхания также произошло образование гидрокарбонатов и их отложение в виде низкоминерализованных кальцитовых фаз. При добавлении урана методом порошковой дифракции (XRD) установлено наличие минеральных урановых фаз в виде мета-отенита.

В результате *in situ* эксперимента, проведенного на территории ОАО «ЧМЗ» за первые 3 месяца после закачки, был создан восстановительный барьер (значение E_h в некоторых случаях достигло -200 мВ). Наблюдали образование светлого низкокristализованного осадка с высоким содержанием железа, кальция и фосфора, а также черного осадка, содержащего железо и серу. В обоих случаях в составе этих осадков наблюдалось накопление урана.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ Cs-137 И Sr-90 НА РАДИОАКТИВНО-ЗАГРЯЗНЁННЫХ И РЕАБИЛИТИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ

Байтмирова М.О., Куликова М.А., Воронина А.В.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, физико-технологический институт, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21,
av.voronina@mail.ru*

Исследование закономерностей поглощения радионуклидов цезия и стронция почвами имеет важное значение для разработки методов реабилитации радиоактивно-загрязнённых почв, выявления закономерностей миграции радионуклидов на загрязнённых и реабилитированных территориях, оценки изменения биодоступности радионуклидов. Поведение радионуклидов на загрязнённых территориях будут определять гранулометрический и химический состав почв, их сорбционная способность по отношению к радионуклидам. Сорбционная способность почв зависит от состава содержащихся в почве минеральных частиц, концентрации гумусовых веществ. В условиях реабилитации почв происходит конкурентное перераспределение радионуклидов между почвой и сорбентом, внесённым для иммобилизации радионуклидов, определяющееся специфичностью и селективностью сорбции, скоростью, механизмом и обратимостью сорбции.

В работе проведено сравнение сорбционных свойств по отношению к Cs-137 и Sr-90 двух типов почв и сорбента для их реабилитации НКФ-Гл. В условиях статики определены коэффициенты распределения цезия и стронция, статическая обменная ёмкость, исследована кинетика сорбции радионуклидов из почвенных растворов, определены механизмы сорбции, рассчитаны коэффициенты диффузии, определены формы нахождения радионуклидов в загрязнённой почве и в условиях её реабилитации.

Показано, что почвы обладают более низкой специфичностью и ёмкостью к цезию и стронцию, чем сорбент НКФ-Гл, что будет давать ему преимущество в накоплении радионуклидов в условиях реабилитации радиоактивно-загрязнённых почв. Изотермы сорбции цезия глинистой почвой и сорбентом НКФ-Гл свидетельствуют о присутствии нескольких типов сорбционных центров, специфичных к цезию. Равновесный коэффициент распределения цезия сорбентом НКФ-Гл в 100 раз выше, чем глинистой почвой: для первого сорбционного центра соответственно $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$ и $(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^3$ мл/г, а для второго $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^2$ и 29 ± 2 мл/г. Существенно отличается и статическая обменная ёмкость (СОЕ) сорбента НКФ-Гл и глинистой почвы: 220 и 60 мг/г.

Стронций поглощается одним типом сорбционных центров глинистой почвы с коэффициентом распределения 89 ± 2 мл/г, СОЕ составляет 42,6 мг/г. Для супесчаной почвы Кд стронция составил 33 ± 3 мл/г, СОЕ = 40,7. Более высокий коэффициент распределения стронция глинистой дерново-подзолистой почвой может быть связан как с присутствием более специфичных к стронцию центров в составе неорганической части почвы, так и с более высоким количественным содержанием гуминовых кислот. Содержание гуминовых кислот составило в глинистой почве 85 мг/г, в супесчаной – 0,75 мг/г. Коэффициент распределения стронция сорбентом НКФ-Гл составляет $(4,5 \pm 1,5) \cdot 10^2$ мл/г, СОЕ = 148 мг/г.

Показаны кинетические преимущества сорбента НКФ-Гл по сорбции цезия и стронция из почвенных растворов, а также более низкая степень десорбции радионуклидов. Сорбционные преимущества сорбента будут способствовать более быстрому и эффективному удержанию радионуклидов Cs-137 и Sr-90, что будет приводить к снижению миграции и перехода радионуклидов в растения на реабилитированных территориях.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2020-0060).

ВЫВОД ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ НИЗКОУРОВНЕВЫХ ХРАНИЛИЩ РАО, ПОДХОДЫ, РИСКИ, ПРОГНОЗНЫЕ МОДЕЛИ

Богуславский А.Е.^а, Гаськова О.Л.^а, Шварцева О.С.^а, Сафонов А.В.^б

^а *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
Россия, 630090 Новосибирск, просп. академ. Коптюга, 3
boguslav@igm.nsc.ru*

^б *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071 Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

Низкоуровневые хранилища урансодержащих отходов можно выделить в отдельный тип объектов размещения РАО, отличающихся от прочих объёмами накопленных отходов, а также существованием природных аналогов, позволяющих оценить миграцию урана на разных этапах жизни хранилища. Подобные объекты есть на многих предприятиях Российской Федерации (ПАО «НЗХК», АО «ЭХЗ», АО «АЭХК» и пр.) и за рубежом. Хотя в Росатоме существует общий тренд на отказ от использования шламоотстойников, ряд объектов на территории нашей страны продолжают эксплуатироваться и вывод из этих объектов из эксплуатации может сопровождаться дополнительными экологическими рисками, которые необходимо учитывать при их выводе из эксплуатации. Большинство этих объектов строились в период создания ядерного щита, когда технологическая необходимость имела приоритет над вопросами охраны природы. Перезахоронение отходов из таких объектов технологически сложно и экономически нерентабельно, поэтому наиболее рационален перевод этих объектов в соответствии с ФЗ 190 в ОНАО.

Факторами, влияющими на выбор стратегии вывода из эксплуатации и консервации отдельных объектов являются: а) геоморфологическая и гидрогеологическая характеристика участка размещения; б) наличие на пути распространения радионуклидов естественных гидродинамических и сорбционных барьеров, предотвращающих бесконтрольную миграцию загрязнителей; в) формы нахождения радионуклидов в РАО; г) наличие в отходах элементов и соединений, которые могут менять рН-Eh параметры проникающих вод ($Fe_{мет}$, $Al_{мет}$, Fe_2S и др); д) наличие в отходах сорбентов и т.д.

Для типовых объектов, на основании накопленных эмпирических данных были разработаны геолого – биогеохимические модели, в которых выделялись отдельные звенья, отличающиеся геологическими и физико-химическими условиями, контролирующими процессы миграции урана и других загрязнителей. Для каждого из звеньев с привлечением гидрогеологии, минералогии, термодинамики и микробиологии проводится расчет форм нахождения радионуклидов в твердой и жидкой фазах, микробиологический потенциал участка, наличие и потенциальная возможность создания дополнительных фильтрационных и биогеохимических барьеров. Проведена оценка имеющейся и потенциальной экологической нагрузки, и для каждого из объектов, в зависимости от сформировавшихся условий, предложен комплекс мероприятий для минимизации распространения загрязнителей. В качестве таких мероприятий рассматриваются: создание гидродинамических барьеров (перекрывающие слои, шпунтовые завесы); микробиологическая очистка участков загрязненных грунтовых вод; создание комплексных биогеохимических барьеров; очистка накопленных технологических растворов методами сорбции и соосаждения; в отдельных случаях требуются создание дренажа для отвода грунтового стока и снижению уровня водоносного горизонта.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН, при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-05-00602

ТЕХНОГЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЕКИ ЕНИСЕЙ: МОНИТОРИНГ И ЭКОТОКСИЧНОСТЬ

Болсуновский А.Я.^а, Дементьев Д.В.^а, Вахрушев В.И.^{а,б}

^а *Институт биофизики, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, 50-50, radecology@gmail.com*

^б *Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, пр.Свободный, 79*

Донные отложения реки Енисей содержат широкий перечень техногенных радионуклидов (включая трансурановые элементы) вследствие многолетних сбросов Горно-химического комбината (ГХК) Росатома в г. Железногорск Красноярского края [1-3]. Вертикальное распределение радионуклидов в донных отложениях (ДО) реки имеет сложный характер с наличием ряда максимумов, обусловленных разными скоростями поступления радионуклидов со сбросами ГХК, гидрологическими условиями, а также в результате глобальных выпадений [2-3]. Результаты многолетних исследований ДО и аллювиальных почв поймы реки Енисей на разном расстоянии от радиоактивных сбросов ГХК показали наличие слоев с аномальным содержанием ^{137}Cs , соответствующим категории очень низкой активности радиоактивных отходов [3]. По данным мониторинга определен источник происхождения аномальных слоев – перенос ДО из зоны ГХК по течению реки во время экстремального паводка 1966 года [3]. Проведенная датировка слоев ДО из районов вблизи ГХК с использованием метода отношения радионуклидов $^{137}\text{Cs}/^{60}\text{Co}$ подтвердила образование аномальных слоев в 1966 году, а также связала новые максимумы радионуклидов в слоях ДО с другими паводками на реке Енисей.

Погруженные водные растения накапливают радионуклиды из ДО и могут быть использованы в биоиндикации и биотестировании. Результаты биомониторинга показали, что частота хромосомных нарушений клеток водного растения *Elodea canadensis*, вегетирующего на ДО вблизи сбросов ГХК, была выше частоты нарушений для растений из фоновых районов. Это свидетельствует о влиянии малых доз облучения за счет техногенных радионуклидов в ДО на биоту реки Енисей.

Литература

1. Болсуновский А.Я., Ермаков А.И., Мясоедов Б.Ф., Новиков А.П., Соболев А.И. *ДАН*, 2002, **387**, № 2, С. 233–236.
2. Bolsunovsky A. *Chemistry and Ecology*, 2010, **26** (6). P. 401–409.
3. Болсуновский А.Я., Дементьев Д.В., Вахрушев В.И. *ДАН*, 2021, **498**, С. 189–194.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ и КФН, проект №22-27-20001.

Elodea canadensis (МАКРОФИТ РЕКИ ЕНИСЕЙ) И ТРАНСУРАНОВЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ: СВОЙСТВА, АККУМУЛЯЦИЯ, ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Бондарева Л.Г.

*Федеральное бюджетное учреждение науки
«Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора*

Водные макрофиты обладают способностью поглощать тяжелые металлы, в том числе и радионуклиды. Поглощение веществ происходит через корневую систему и листья (погруженные макрофиты) или только через листья (плавающие макрофиты). Накопление металлов и радионуклидов включает биоаккумуляцию (медленный, необратимый процесс) и биосорбцию (быстрый, обратимый).

Для выявления закономерностей и механизмов взаимодействия трансурановых радионуклидов (^{241}Am , ^{242}Pu) были проведены серии модельных экспериментов с наиболее распространенным видом погруженного макрофита р. Енисей – элодея канадская.

В ходе проведения исследований было установлено следующее:

Процессы взаимодействия радионуклидов ^{241}Am and ^{242}Pu с погруженным макрофитом элодея зависят от физико-химических свойств радионуклидов, состояния макрофита (возраст, отсутствие повреждений листовых пластин) и строения стебля растения. По результатам анализа срезов стебля элодеи канадской можно сделать вывод о единственном способе аккумуляции ^{241}Am – исключительно на поверхности растения. Косвенным подтверждением этому выводу можно считать и более низкие содержания ^{241}Am в молодых побегах элодеи (с более интенсивными процессами роста), по сравнению со старыми побегами.

При этом, в условиях изменения солевого состава водной среды (внесение дополнительных ионов-комплексообразователей) более или менее меняется распределение накопленных радионуклидов биомассой макрофита: в присутствии сульфид-иона радионуклиды прочно осаждаются на поверхности растений (до 85 % от всего количества) и лишь незначительно находятся внутри биомассы; в присутствии солей гуминовой кислоты америций-241 и плутоний-242 в значительной степени накапливается именно биомассой растений (до 75 %). Однако же при всех исследованных воздействиях на погруженный макрофит – элодея канадская установлено, что изучаемое водное растение обладает очень хорошими адаптивными способностями и может эффективно использоваться для фиторемидации водных объектов от таких антропогенных загрязнителей, как трансурановые радионуклиды ^{241}Am and ^{242}Pu .

Исследования были выполнены при частичной финансовой поддержке Отраслевой программы Роспотребнадзора (фундаментальные исследования), рег.№ 121090800090-4, на 2021-2025 гг.

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАДИАЦИОННОГО МОНИТОРИНГА АЭРОЗОЛЕЙ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В ФГУП «НИТИ ИМ. А.П. АЛЕКСАНДРОВА»

Борисова К.Г., Итыгина Д.Р., Панкина Е.Б., Глухова М.П.

*ФГУП «Научно-Исследовательский Технологический Институт им. А.П. Александра», Копорское ш., д.72., г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., 188540
onishchenkokristina55@mail.ru*

В составе автоматизированной системы контроля радиационной обстановки (АСКРО) на территории предприятия работают четыре поста радиационного мониторинга воздушной среды. Они обеспечивают непрерывное накопление аэрозолей атмосферного воздуха, измерение объема прокаченного воздуха, прямые измерения мощности амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения от аэрозолей, накопленных на фильтре, и сбор атмосферных выпадений. Лабораторными методами анализа проводятся измерение и оценка радиационного состояния воздушной среды.

Сочетание непрерывного накопления аэрозолей на постах АСКРО и последующих лабораторных измерений позволяет надежно идентифицировать радионуклиды в воздушной среде за счет высокой производительности фильтрующих установок (ВФУ) – порядка 800 м³/час. Непрерывные отборы проб аэрозолей атмосферного воздуха осуществляются на ткань Петрянова, натянутую на сетчатую основу ВФУ. После необходимой экспозиции ткань с накопленными аэрозолями доставляют в лабораторию для радиохимического анализа. В лаборатории фильтры прессуют до формы таблетки и передают на гамма-спектрометрический анализ для определения активности летучих радионуклидов. Измерения проводят на гамма-спектрометре типа «ГАММА-1П». Измерение гамма-спектра радионуклидов в счетных образцах основано на их идентификации по пикам полного поглощения (ППП) энергии гамма-излучения, расчете активности радионуклидов по площади ППП с учетом выхода гамма-квантов и эффективности их регистрации детектором. Эффективность регистрации определяется с помощью объемных мер активности специального назначения. После измерения активности летучих нуклидов таблетки с аэрозолями озолжают и повторно направляют на гамма-спектрометрический анализ для повышения эффективности регистрации гамма-излучения и детализации радионуклидного состава.

После гамма-спектрометрических измерений зольные остатки пробы передаются на радиохимический анализ ⁹⁰Sr. Подготовка счетного образца выполняется методом кислотного (HCl) выщелачивания ⁹⁰Sr совместно со стабильным носителем с последующим проведением нескольких стадий радиохимической очистки стронция от мешающих примесей. После установления радиоактивного равновесия между материнским (⁹⁰Sr) и дочерним (⁹⁰Y) радионуклидами следует последовательное выделение ⁹⁰Y в виде гидроксида, оксалата и его прокаливании до Y₂O₃. Выход стронция в каждой пробе контролируется методом атомно-абсорбционной спектроскопии, иттрия – весовым методом. Активность ⁹⁰Y в счетном образце соответствует активности ⁹⁰Sr на момент его отделения от ⁹⁰Y.

В настоящее время ведется отработка методики радиохимического анализа изотопов плутония в аэрозолях атмосферного воздуха. Рассматриваются два варианта подготовки счетных образцов: электроосаждение и выделение с носителем на ядерный мембранный фильтр. Пробоподготовка проводится полным вскрытием матрицы золы, переводом плутония в 4⁺-валентное состояние с последующим выделением и очисткой его азотнокислого комплекса [Pu(NO₃)₆]²⁻ на анионите. Выход плутония контролируется по индикатору – ²⁴²Pu. Измерение объемной активности плутония проводят альфа-спектрометрическим методом.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СРЕДСТВА ДЛЯ МОНИТОРИНГА РАДИОАКТИВНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ И ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ

Будыка А.К.^{1,2}

¹Госкорпорация «Росатом», 119017, Москва, ул. Большая Ордынка, 24;

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
103064, г. Москва, Каширское шоссе, 31;
akbudyka@rosatom.ru; akbudyka@mephi.ru

В докладе представлены результаты разработок нановолокнистых нетканых материалов и технических средств, предназначенных для защиты человека и окружающей среды от техногенных и биологических воздействий.

Выполнены комплексные исследования влияния характеристик полимерных растворов, параметров технологических процессов электроформования (электроспиннинга) волокон на структуру и свойства волокнистых материалов. Разработан принципиально новый ассортимент высокопористых полимерных материалов из ультратонких волокон микро- и нанометрового размерных диапазонов, на основе которых созданы системы мониторинга и высокоэффективной очистки промышленных выбросов, в том числе радиоактивных, а также обеспечена надежная защита персонала предприятий и населения от воздействия опасных аэрозолей и некоторых газообразных соединений.

В ходе выполнения работы разработаны и внедрены:

- промышленные технологии производства нетканых материалов с использованием всех известных в настоящее время методов электроформования;
- аналитические нановолокнистые фильтрующие материалы и системы контроля для обнаружения и фильтрации вредных веществ в широком диапазоне размеров аэрозольных частиц;
- приборно-методическое обеспечение комплексной системы мониторинга радиоактивных выбросов при нормальной эксплуатации предприятий атомной промышленности;
- высокоэффективные (в том числе электретенные) нетканые фильтрующие материалы и респираторы для защиты персонала предприятий, медицинских работников и населения от биоаэрозолей, содержащих вирусы (например, различные штаммы гриппа, SARS, Covid-19 и др.), обладающие низким сопротивлением дыханию при высокой степени защиты (FFP2, FFP3);
- высокоэффективные нановолокнистые фильтрующие и сорбционно-фильтрующие материалы, системы очистки выбросов на их основе.

Разработанные материалы и изделия широко используются в промышленности: общий экономический эффект от их реализации в период 2014-2021 гг. составил около 6 млрд руб.

ФОРМЫ ТЕХНОГЕННОГО УРАНА И ЕГО МИГРАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В УСЛОВИЯХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

**Власова И.Э.^а, Полякова Т.Р.^а, Крот А.Д.^а, Ржевская А.В.^а, Тригуб А.Л.^б,
Япаскурт В.О.^а, Аверин А.А.^в, Калмыков С.Н.^а**

^аМГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, г. Москва, 119991
Ленинские горы, 1 с.3,
irinaeng@gmail.com

^бНИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1
^вИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31

Физико-химические формы техногенных радионуклидов, реализуемые в данном объекте и в конкретных геохимических условиях, определяют их миграционное поведение в биосфере, а установление этих форм, наряду с наиболее существенными для данного радионуклида процессами, позволяет прогнозировать распространение радионуклидов в окружающей среде. Острая потребность в такого рода прогнозных оценках возникает для обоснования безопасности пунктов захоронения радиоактивных отходов, вывода из эксплуатации объектов ядерного наследия и реабилитации занимаемых ими территорий.

Установление физико-химических форм / форм нахождения радионуклидов традиционно базируется на следующем комплексе параметров: (1) валентное состояние и локальное окружение атомов интересующего элемента путем прямых спектрометрических измерений (спектроскопия рентгеновского поглощения, XANES/EXAFS); (2) распределение радионуклидов по гранулометрическим фракциям: взвешенное вещество / коллоиды / истинный раствор; (3) распределение радионуклидов по фракциям доступности (последовательное выщелачивание).

Уран обладает высокой подвижностью в присутствии карбонатов и органического вещества в природных водах, и его миграционное поведение представляет интерес в целом ряде объектов ядерного наследия. В работе представлены результаты экспериментального моделирования поведения урана в различных геохимических условиях, реализуемых в различных радиоактивно-загрязненных объектах, а также показаны физико-химические формы урана, определенные в реальных образцах донных осадков бассейнов-хранилищ жидких радиоактивных отходов (ЖРО), коллоидного вещества из глубинного пласта-коллектора ЖРО, радиоактивно-загрязненных грунтов с территории предприятий, выводимых из эксплуатации [1-3]. Подчеркнута необходимость верификации закономерностей поведения урана, полученных в лабораторных условиях, данными EXAFS спектроскопии, последовательного выщелачивания и гранулометрического анализа урана в реальных образцах.

Литература

1. Rzhavskaia A. et al. Partitioning of uranium in contaminated bottom sediments: The meaning of fractionation. *J.Env.Rad.*, 2021, 229-230. DOI:10.1016/j.jenvrad.2021.106539.
2. Krot A. et al. Uranium speciation in coal fragments of radioactively contaminated soil. *MRS Advances*, 2022. DOI:10.1557/s43580-022-00211-8.
3. Krot A. et al. From EXAFS of reference compounds to U(VI) speciation in contaminated environments. *J. Synchrotron Rad.* (2022). 29, 303–314. DOI: 10.1107/S1600577521013473.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 19-73-20051.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ РАДОНООПАСНОСТИ

Гаврильев С.Г.^а, Петрова Т.Б.^а, Микляев П.С.^б

^аМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

^бИнститут геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН

Радон – повсеместно встречающийся радиоактивный благородный газ, который является второй по значимости причиной рака легких¹ после курения. В Российской Федерации определение плотности потока радона, наряду с удельной активностью радия, является одним из главных способов определения радоноопасности земельных участков, на которых планируется строительство. В случаях, когда геология располагает к этому, возможно образование конвективных потоков воздуха, которые выносят радон из глубин почвы, что ведет к возникновению факельных выбросов радона, где плотность потока превышает допустимые нормы ($80 \text{ мБк м}^{-2}\text{с}^{-1}$ для жилых и общественных зданий, $250 \text{ мБк м}^{-2}\text{с}^{-1}$ для производственных²) в десятки или даже сотни раз.

На данный момент существует реальная возможность предсказания радоноопасных участков с применением методов машинного обучения³, минимизируя тем самым необходимость проведения натурных измерений. В данной работе рассматривается пример того, как с помощью машинного обучения возможно предсказание мощности дозы гамма-излучения, обусловленного мощными потоками радона, на горе Бештау с использованием метеорологических данных и исторических данных по мониторингу мощности дозы.



Рисунок 1. Реальные и предсказанные значения мощности эквивалентной дозы гамма-излучения

Литература

1. Gaskin, J., Coyle, D., Whyte, J., & Krewksi, D. (2018). Global Estimate of Lung Cancer Mortality Attributable to Residential Radon. *Environmental Health Perspectives*, 126(5), 057009. <https://doi.org/10.1289/ehp2503>
2. 2.6.1.2612-10 Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010) М.:2010.
3. Bossew, P., Cinelli, et al. (2020). Development of a Geogenic Radon Hazard Index—Concept, History, Experiences. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(11), 4134. <https://doi.org/10.3390/ijerph17114134>

ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ В РАЙОНЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ ЛПО «АЛМАЗ»

Микляев П.С.,^{а,б} Петрова Т.Б.,^в Карл Л.Э.,^а Лащеннова Т.Н.,^г Губанова Ю.К.,^а
Маренный А.М.,^а Герцен Г.П.,^а Мнацакян М.Р.^д

^аФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности
и гигиены ФМБА России, Москва, Россия
gubanova1605@ya.ru

^бИнститут геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН, Москва, Россия

^вМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
кафедра радиохимии, ГСП-1, Москва, Россия

^гФГБУ ГНЦ РФ ФМБЦ А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия

^дРоссийский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия

Деятельность уранодобывающих предприятий приводит к значительным изменениям ландшафта, водного баланса, качества поверхностных и подземных вод; выносу на поверхность с подземными водами и воздушными потоками природных радионуклидов.

На территории объекта наследия ЛПО «Алмаз» после проведения реабилитационных работ остались незаконсервированные штольни, в результате чего в настоящее время продолжается вынос на поверхность дренажных вод с повышенным содержанием ЕРН уранового ряда, которые поступают в поверхностные водоемы. Эти водоёмы потенциально могут быть использованы населением в рекреационных целях и для несанкционированного питьевого водоснабжения, которое на данной территории регулируемое.

Цель работы – оценка содержания естественных радионуклидов в водных объектах в районе расположения объекта ЛПО «Алмаз» и в жилых районах города Лермонтов.

Для получения данных о радиоэкологическом состоянии водных объектов опробовали 16 водоемов, расположенных как на территории объекта наследия, так и в жилой зоне города Лермонтов. Измерили объемную активность ^{222}Rn , ^{226}Ra и ^{238}U в воде и удельную активность ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K в донных отложениях. Радиоэкологическую оценку воды проводили в сравнении с уровнями вмешательства для питьевой воды, а донные отложения оценивали по эффективной удельной активности ($A_{\text{эфф}}$) для природных радионуклидов, установленных в НРБ-99/2009. Выявили, что существует зональность в распределении содержания ЕРН в природных водах, находящихся на территории объекта наследия ЛПО «Алмаз». Наибольшим содержанием ЕРН характеризовались воды и донные отложения водных объектов у штольни № 16. На территории жилой застройки в одном из прудов выявили двукратное превышение УВ по ^{238}U , что может свидетельствовать о поступлении шахтных вод штольни №32. Другие водные объекты г. Лермонтов и пробы воды из системы централизованного водоснабжения, поступающей для питьевого водоснабжения населения из Кубанского водохранилища, соответствовали требованиям радиационной безопасности.

Рассчитали среднегодовую эффективную дозу облучения населения за счет потенциально возможного потребления местной воды и получили превышение $<0,10$ мЗв/год практически во всех пробах. Рассчитали индивидуальный потенциальный пожизненный канцерогенный риск при рекреационном использовании поверхностных вод, получили на уровне $1,0 \cdot 10^{-5}$ при пероральном поступлении ЕРН. Таким образом, водные объекты рекреационного использования, расположенные на территории объекта наследия, нуждаются в постоянном мониторинге, ограничении на использование и информировании населения об их состоянии.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках реализации ФЦП «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2030 года», а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90291.

ТРИТИЙ, ТРИТИЙ, ТРИТИЙ (НТО, TFWT, ОБТ)

Бондаренко Л.Г., Баланцев И.В., Душин В.Н., Садыкин А.Д.

*АО «Радиевый институт им. В.Г.Хлопина», 194021, СПб, 2 Мурунский 28,
bondarenko@khlopin.ru*

Техногенный тритий является основным, наряду с С-14 дозообразующим радионуклидом в ядерной энергетике. Тритий обладает высокой миграционной способностью в природных средах и, в отличие от других радионуклидов, не удерживается никакими очистными барьерами.

Тритий – одно из средств контроля соблюдения нормальных условий эксплуатации АЭС. Содержание трития в жидких сбросах при нормальной работе АЭС намного превосходит по абсолютному значению содержание всех остальных нуклидов.

Исследовались концентрации трития в объектах природной среды в формах: НТО (несвязанная вода), TFWT (водная форма трития связанной в организме или ином живом веществе) и ОБТ (органически связанный тритий).

По результатам измерений следует вывод о том, что удельная активность трития в организме в связанных формах, как правило, выше (Сг примерно от 1 до 20), чем удельная активность водной фазы в свободной форме в окружающей организм среде. Наши результаты согласуются с результатами исследований удельной активности трития различных химических форм, которые проводятся в Канаде и Франции в отношении образцов природной среды. В Таблице показан пример параметров вероятностного логарифмически-нормального распределения (с учетом порога регистрации) удельной активности трития в пробах овощных продуктов исследованных регионов (показаны параметры распределения – среднее и стандартное отклонение)

Регион (число измерений)	Объемная актив- ность ³ H в воде, Бк/л	Удельная активность ³ H в пробе (TFWT), сырого веса	Удельная актив- ность ³ H (ОБТ), на сырой вес
	Bq per kg	Bq per kg	Bq per kg
BaltNPP (9)	3.005 ± 2.28	5.251 ± 5.26	11.499 ± 5.65
LNPP (22)	4.010 ± 2.24	8.579 ± 8.64	23.286 ± 45.23
Hanhikivi (2)	2.673 ± 2.25	7.775 ± 3.66	28.500 ± 0.50

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о наличии эффекта биоаккумуляции трития биотой. Удельная активность трития в связанных формах (TFWT и ОБТ) примерно в 1.5-4 (TFWT) и 5-20 (ОБТ) раз выше, чем удельная активность вод региона обитания, при расчете на исходный (т.е. влажный) вес пробы.

ПОВЕДЕНИЕ НЕПТУНИЯ И УРАНА В УСЛОВИЯХ ЗАКАЧКИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ В ПЛАСТЫ-КОЛЛЕКТОРЫ ПОЛИГОНОВ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ

Егорова Т.Б., Власова И.Э., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, 1–3
tolganay@mail.ru*

Захоронение жидких радиоактивных отходов в глубинные геологические слои проводится в России с начала 60-х годов прошлого столетия. Удаление жидких радиоактивных отходов (ЖРО) путем нагнетания в проницаемые горизонты (пласты-коллекторы) проводится на полигонах глубинного захоронения (ПГЗ ЖРО), расположенных в границах горных отводов недр предприятий, являющихся источниками отходов (таких как Сибирский химический комбинат или Горно-химический комбинат). Одним из основных условий безопасности данных объектов является изолированность пластов-коллекторов, что достигается благодаря наличию подстилающих и вышележащих слабопроницаемых водоупоров.

Оценка безопасности ПГЗ ЖРО происходит путем регулярного контроля состояния недр и прогнозирования миграции радионуклидов с применением различных программных модулей. Важной задачей является определение основных процессов, протекающих при взаимодействии компонентов ЖРО с вмещающими породами и последующее моделирование их распространения в окружающей среде. Целью данной работы было определение механизмов взаимодействия высокоподвижных радионуклидов Np(V) и U(VI) в условиях ПГЗ ЖРО в России.

В данной работе проводилось исследование сорбционного поведения как с реальной породой пласта-коллектора, так и с основными индивидуальными компонентами, её составляющими. Было изучено влияние повышенных температур (75°C и 150°C) на сорбционные свойства породы по отношению к нептунью. Показано, что повышение температуры существенно увеличивает сорбцию. Было также установлено, что в условиях, имитирующих цикл закачки ЖРО в пласт-коллектор, сорбция нептуния характеризуется достаточно низкими значениями, вплоть до $\text{pH } 5$. Наибольший вклад в удерживание нептуния на породе вносят слоистые алюмосиликаты, в то время как кварц (преобладающий минерал пород) показывает относительно низкие сорбционные свойства по отношению к Np(V) . Также существенно важным фактором, определяющим связывание нептуния с породами, является наличие железосодержащих компонентов. Устойчивость полученных форм была изучена методами последовательного и кислотного выщелачивания. Выявлено, что большая часть сорбированного нептуния может переходить в подвижные формы. Только около 10–30% нептуния оказывается необратимо связано с твердой фазой.

В случае U(VI) было определено влияние pH и присутствия карбоната на его сорбцию на основных компонентах вмещающих пород в условиях, моделирующих закачку в пласт-коллектор. Определены условия его высокой подвижности, что представляется необходимым учитывать при прогнозах безопасности действующих ПГЗ ЖРО.

Работа выполнялась в рамках проекта, поддержанного Российским научным фондом (№ 19-73-20051).

СКОРОСТЬ СОРБЦИИ ^{237}Np НА ДОННЫХ ОСАДКАХ ЯПОНСКОГО МОРЯ И ОЗЕРА ХАНКА

Железнова А.О., Рожкова А.К., Петров В.Г., Кузьменкова Н.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Химический факультет

Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

anastasiia.zheleznova@chemistry.msu.ru

Вопрос сорбционного поведения актинидов в донных осадках пресных и морских экосистем является актуальным из-за большого количества накопленных радиоактивных отходов в водных акваториях. Нептуний является одним из самых малоизученных актинидов из-за его ультра-низких концентраций в природных объектах и трудности определения. Для понимания механизмов сорбции нептуния на реальных донных осадках морских и пресных экосистем, был проведен сорбционный эксперимент по определению кинетики сорбции ^{237}Np . Объектами исследования являются озеро Ханка и залив Петра Великого, расположенные на Дальнем Востоке РФ. Донные осадки были отобраны авторами в результате полевых работ 2021 года. Осадки были предварительно высушены. В результате минералогического анализа определено, что осадки Японского моря, в основном, состоят из кварца, карбонат кальция и альбита. Осадки озера Ханка – из кварца и альбита. В донных осадках Японского моря в три раза выше содержание железа в сравнении с донными осадками озера Ханка. Однако содержание других тяжелых металлов (марганец, цирконий, медь, рубидий) на порядок выше в донных осадках пресного водоема.

Для сорбционных экспериментов брались различные горизонты моря и озера массой $\approx 0,1$ грамм, добавлялась дистиллированная вода для установления отношения твёрдая/жидкая фаза 1/20. Во все флаконы добавляли 200 мкл ^{237}Np активностью 240 Бк. Процент сорбции ^{237}Np определяли с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Quantulus-1220 с использованием режима альфа- и бета-дискриминации для отделения от дочернего ^{233}Pa .

Определено различное поведение ^{237}Np на морских и пресных донных отложениях. Установлено, что сорбция ^{237}Np на морских осадках достигает максимума 40-60%, в то время как на пресных осадках – 97% за первые минуты эксперимента. Осадки, отобранные с разных глубин, показали различное сорбционное поведение ^{237}Np на них. На поверхностном горизонте Японского моря (0-1 см) сорбция ^{237}Np происходит медленнее, чем для образцов, взятых с других глубин. Для пресноводных осадков такой зависимости не установлено. Также для морских и пресных осадков отмечается десорбция после недели эксперимента.

Различие в сорбционном поведении ^{237}Np на донных отложениях морских и пресных водоемов можно объяснить различным элементным и минералогическим составом донных осадков, а также растворением карбонатов. Что приводит к формированию карбонатных комплексов нептуния в растворе и к мобилизации нептуния в среде морской экосистемы.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 21-43-00025

ОЦЕНКА АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БЕНТОНИТОВ КОМПЛЕКСОМ МЕТОДОВ

Закусин С.В.^{а,б}, Покидко Б.В.^в, Толпешта И.И.^б, Закусина О.В.^а, Крупская В.В.^{а,б}

^а ИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный переулок 35

zakusinsergey@gmail.com

^б МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1

^в РТУ МИРЭА, МИТХТ, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86, стр. 8

Одной из актуальных прикладных проблем современной экологической геологии является проектирование и обоснование системы инженерных барьеров безопасности для геологического захоронения радиоактивных отходов. В качестве одного из компонентов системы многие проекты в разных странах рассматривают буфер из уплотненного бентонита. Способность бентонита к набуханию и сорбции благоприятны для создания слабопроницаемого барьера который может обеспечить подавление миграции многих радионуклидов. Основным компонент бентонитовых глин, определяющий их свойства – монтмориллонит – минерал группы смектита. Его характерной особенностью является способность к внутрикристаллическому набуханию за счет лабильности межслоевого пространства, а также большая удельная поверхность и высокая емкость катионного обмена.

Работа проведена на шести образцах из различных месторождений: Динозавровое и Таганское (Казахстан), Дашковское (Московская область, Россия), Зырянское (Курган, Россия), 10-й Хутор (Республика Хакасия, Российская Федерация), Даш-Салахлинское (Азербайджан). Состав образцов исследовали методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного химического анализа.

Для оценки адсорбционных свойств определяли значения емкости катионного обмена (ЕКО) методом титрования катионным красителем метиленовым голубым (МГ) и методом адсорбции комплекса меди $[\text{Cu}(\text{Trien})]^{2+}$. Определение ЕКО проводили для валовых проб бентонитов, их Na-форм, а также их глинистых фракций. Опыты по адсорбции Cs^+ и Sr^{2+} проводили в статических условиях. Определение концентраций катионов в равновесных растворах проводили методом масс-спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. На основании полученных данных были построены изотермы адсорбции. Форма изотерм удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра, что позволило получить константы адсорбции из линейной формы уравнения адсорбции. Опыты по адсорбции радиоактивных Sr-90 и Cs-137 проводились также на валовых пробах и глинистых фракциях. Наконец, величину заряда слоя смектитов оценивали методом насыщения алкилзамещенными аминами с разной длиной алкильного радикала по G. Lagaly и методом, предложенным A. Kuligiewicz и A. Derkowski, основанным на адсорбции дейтерия и ИК-спектроскопии.

В целом, значения ЕКО, полученные разными методами, хорошо согласуются, метод $[\text{Cu}(\text{Trien})]^{2+}$ дает более высокие значения для всех образцов. Оба метода определения заряда слоя показывают разные значения, однако тенденции схожи. Однако значения ЕКО и адсорбционная емкость по Cs^+ и Sr^{2+} не находятся в явном соответствии с зарядом слоя.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-17-00252).

ИММОБИЛИЗАЦИЯ Cs, Sr, U, Pu АЛЬГОПЛАНКТОНОМ Р.УПА, НАХОДЯЩЕЙСЯ В ЗОНЕ ПОРАЖЕНИЯ ЧАЭС

Зеленина Д.А.^а, Сафонов А.В.^а, Кузьменкова Н.В.^{б,в}, Соболев Д.А.^г

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4
zelenina_darya_soboleva@mail.ru

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

^вИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской Академии наук, 119334, Москва, ул. Косыгина, 19

^гИнститут проблем безопасного развития атомной энергетики, 115191, Москва, ул. Большая Тульская, 52

Радиоактивные металлы с длительным периодом полураспада (U, Pu, Np, Am) и среднеживущие радионуклиды (Sr, Cs,) являются наиболее распространёнными и опасными поллютантами в водоемах при радиационных авариях и сбросах радиоактивных отходов.

Интенсивно развивающиеся организмы (высшие растения, зеленые водоросли, цианобактерии) способны накапливать металлы и радионуклиды и удалять их из толщи воды, переводя 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.

Целью данной работы было моделирование иммобилизации радионуклидов фитопланктоном р. Упа, пострадавшей после аварии на Чернобыльской АЭС (в том числе в результате активации развития фитопланктона биофильными элементами) и подбор условий их прочного фиксирования в донных отложениях за счет биогеохимических процессов.

Спустя 8 дней после добавления в пробу речной воды минеральных растворов, содержащих соединения азота и фосфора, наблюдалось развитие планктонной фототрофной биомассы, где доминировали цианобактерии рода *Planktothrix*. Отмечена высокая степень очистки воды в течение месяца от плутония урана и стронция за счет их перехода в ил. Добавление сульфата и аммофоса привело к активации в иле сульфатовосстанавливающих и железовосстанавливающих бактерий родов (*Desulfobacterota*, *Desulfotomaculum*, *Desulfosporomusa*, *Desulfosporosinus*, *Thermodesulfobium*, *Thiomonas*, *Thiobacillus*, *Sulfuritalea*, *Pseudomonas*), образующих в анаэробных донных отложениях сульфидные железистые осадки, такие как пирит, вюрцит и гидротроиллит и др.

Таким образом, стимулирование микробных процессов за счёт добавления источниками азота и фосфора и серы может привести к ускорению самоочистки водоема от радионуклидов и прочной иммобилизации в донных отложениях.

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ТЕРРИТОРИИ В РАЙОНЕ ХРАНЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАО АНГАРСКОГО ЭЛЕКТРОЛИЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

**Зозуль Ю.Н.^а, Шлыгин В.В.^а, Лашенова Т.Н.^{а,б}, Ахромеев С.В.^а, Гимадова Т.И.^а, Малахова А.Н.^а,
Соловьева Д.А.^{а,б}, Киселев С.М.^а**

^аФГБУ «Государственный научный центр Российской Федерации – Федеральный медицинский
биофизический центр имени А.И. Бурназяна» ФМБА России
123098, Москва, ул. Живописная 46
julnik@list.ru

^бРоссийский университет дружбы народов,
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

В настоящее время начинаются работы по выводу из эксплуатации подземных пунктов хранения твердых радиоактивных отходов (ПХ ТРО) сублиматного производства АО «Ангарский электролизный химический комбинат» (АЭХК). С 1961 года в ПХ ТРО размещали отработанные источники ионизирующих излучений, технологические ТРО (в том числе: пластикат, шлам, шлак, зола), содержащие ²³⁴U, ²³⁵U, ²³⁸U, ²⁴¹Am, ²³⁹Pu, ²³⁷Np, ¹³⁷Cs. Вывод из эксплуатации будет производиться по варианту «ликвидация».

Цель работы – гигиеническая оценка состояния окружающей среды в районе расположения ПХ ТРО АЭХК до осуществления работ по выводу из эксплуатации.

Измерения, отбор проб и анализ радиационных и химических параметров проб провели в соответствии со стандартными методиками аккредитованного испытательного лабораторного центра ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна (аттестат RA.RU.21БУ01).

Мощность AMBIENTного эквивалента дозы (МАЭД) по периметру АЭХК изменяется от 0,10 до 0,20 мкЗв/ч, что соответствует уровню естественного радиационного фона. На поверхности ПХ ТРО, покрытых слоем почвы, МАЭД находится на уровне 0,10 мкЗв/ч. Повышение до 0,37 мкЗв/ч отмечено в месте снятия грунта у кирпичной кладки ПХ ТРО.

Удельная активность природных радионуклидов в почве района размещения АЭХК и ПХ ТРО (табл.) соответствует значениям в фоновом районе (район лагеря Олимпийского резерва). В отдельных пробах отмечено превышение фонового значения ²³⁵U в два раза. По содержанию токсичных металлов отмечено незначительное превышение ПДК Zn и Pb (I класс опасности) в пробах, отобранных по периметру АЭХК. Значение суммарного показателя загрязнения почвы ($Z_c < 8$) соответствует категории загрязнения «допустимое».

Таблица. Удельная активность природных радионуклидов в почве, Бк/кг

Радионуклид	Фон	Периметр АЭХК		ПХ ТРО	
		Медиана*	Максимум	Медиана*	Максимум
²³⁵ U	1,7	2,1 (1,6-2,7)	3,0	1,2 (0,9-1,5)	3,6
²¹⁰ Po	54	34 (24-44)	53	16 (9-24)	65
²¹⁰ Pb	53	30 (28-42)	55	39 (10-55)	65
²³² Th	21	19 (15-23)	25	21 (17-25)	26
²²⁶ Ra	17	16 (14-19)	22	13 (10-15)	15

* в скобках - границы доверительного интервала при P=0,95

В воде наблюдательных скважин в районе расположения ПХ ТРО выявлено присутствие U (I класс опасности) в содержаниях от 0,15 до 4,2 мкг/л, что ниже ПДК для питьевой воды. Содержание Ni (II класс опасности) – до 3 ПДК, Al и Mn (III класс опасности) – на уровне ПДК с максимальным значением 4 ПДК и 5 ПДК соответственно. Удельные активности изотопов ²³⁸U, ²³⁵U, ²³⁴U на 2-3 порядка ниже уровня вмешательства для питьевой воды.

Проведенные исследования позволили охарактеризовать состояние территории в районе расположения АЭХК до начала работ по выводу из эксплуатации ПХ ТРО.

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАДИАЦИОННОГО МОНИТОРИНГА АЭРОЗОЛЕЙ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В ФГУП «НИТИ ИМ. А.П. АЛЕКСАНДРОВА»

Борисова К.Г., Итыгина Д.Р., Панкина Е.Б., Глухова М.П.

*ФГУП «Научно-Исследовательский Технологический Институт им. А.П. Александрова»,
Копорское ш., д.72., г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., 188540
onishchenkokristina55@mail.ru*

В составе автоматизированной системы контроля радиационной обстановки (АСКРО) на территории предприятия работают четыре поста радиационного мониторинга воздушной среды. Они обеспечивают непрерывное накопление аэрозолей атмосферного воздуха, измерение объема прокаченного воздуха, прямые измерения мощности амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения от аэрозолей, накопленных на фильтре, и сбор атмосферных выпадений. Лабораторными методами анализа проводятся измерение и оценка радиационного состояния воздушной среды.

Сочетание непрерывного накопления аэрозолей на постах АСКРО и последующих лабораторных измерений позволяет надежно идентифицировать радионуклиды в воздушной среде за счет высокой производительности фильтрующих установок (ВФУ)-порядка 800 м³/час. Непрерывные отборы проб аэрозолей атмосферного воздуха осуществляются на ткань Петрянова, натянутую на сетчатую основу ВФУ. После необходимой экспозиции ткань с накопленными аэрозолями доставляют в лабораторию для радиохимического анализа. В лаборатории фильтры прессуют до формы таблетки и передают на гамма-спектрометрический анализ для определения активности летучих радионуклидов. Измерения проводят на гамма-спектрометре типа «ГАММА-1П». Измерение гамма-спектра радионуклидов в счетных образцах основано на их идентификации по пикам полного поглощения (ППП) энергии гамма-излучения, расчете активности радионуклидов по площади ППП с учетом выхода гамма-квантов и эффективности их регистрации детектором. Эффективность регистрации определяется с помощью объемных мер активности специального назначения. После измерения активности летучих нуклидов таблетки с аэрозолями озоляют и повторно направляют на гамма-спектрометрический анализ для повышения эффективности регистрации гамма-излучения и детализации радионуклидного состава.

После гамма-спектрометрических измерений зольные остатки пробы передаются на радиохимический анализ ⁹⁰Sr. Подготовка счетного образца выполняется методом кислотного (HCl) выщелачивания ⁹⁰Sr совместно со стабильным носителем с последующим проведением нескольких стадий радиохимической очистки стронция от мешающих примесей. После установления радиоактивного равновесия между материнским (⁹⁰Sr) и дочерним (⁹⁰Y) радионуклидами следует последовательное выделение ⁹⁰Y в виде гидроксида, оксалата и его прокалывание до Y₂O₃. Выход стронция в каждой пробе контролируется методом атомно-абсорбционной спектроскопии, иттрия – весовым методом. Активность ⁹⁰Y в счетном образце соответствует активности ⁹⁰Sr на момент его отделения от ⁹⁰Y.

В настоящее время ведется отработка методики радиохимического анализа изотопов плутония в аэрозолях атмосферного воздуха. Рассматриваются два варианта подготовки счетных образцов: электроосаждение и выделение с носителем на ядерный мембранный фильтр. Пробоподготовка проводится полным вскрытием матрицы золы, переводом плутония в 4⁺-валентное состояние с последующим выделением и очисткой его азотнокислого комплекса [Pu(NO₃)₆]²⁻ на анионите. Выход плутония контролируется по индикатору – ²⁴²Pu. Измерение объемной активности плутония проводят альфа-спектрометрическим методом.

ХИТИН-ХИТОЗАН – СОРБЕНТ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ УТЕЧКИ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ АВАРИЙНОМ ЗАТОПЛЕНИИ

Казаковская Т.В., Щербаков В.М., Горячев Э.Ю., Горелов А.М.

*РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия, 607200, г. Саров, пр.Мира, 37
e-mail TVKazakovskaya@vniief.ru*

Как известно, при аварийном затоплении возможна разгерметизация узлов и утечка радиоактивных веществ в окружающую среду. Одним из вариантов решения проблемы сохранения безопасности окружающей среды и предотвращения опасных ситуаций является использование сорбентов для иммобилизации радиоактивных веществ, в частности, натурального сорбента – биополимера на основе хитин-хитозана.

Цель настоящей работы состояла в изучении структуры и физической стабильности материалов на основе хитин-хитозана, исследовании их сорбирующей способности по отношению к различным акти-нидам, а также прочности фиксации в условиях, имитирующих глубоководное затопление.

Исследования проводили на порошкообразном хитин-хитозане пяти видов и на двух видах хитин-хитозана в виде гелей. В ходе экспериментов измеряли удельную массу, микротвердость, степень набухания в различных растворах, определяли элементный состав, проводили дисперсионный анализ. Имитацию хранения хитин-хитозана в условиях, приближенным к условиям глубоководного затопления, и изучение сорбционных свойств материала по отношению к радиоактивным изотопам при давлении, проводили на лабораторной установке в морской воде при температуре -1°C и давлении 170 атм. Концентрации радиоактивных изотопов в морской воде определяли с помощью масс-спектрометрического метода с использованием метода изотопного разбавления.

Получено, что содержание радиоактивных изотопов в растворе морской воды при комнатной температуре в присутствии геля хитин-хитозана существенно уменьшается в диапазоне рН 5,6-8,6. Показано, что хитин-хитозан действует избирательно по отношению к различным радиоактивным изотопам. Это можно объяснить тем, что при уменьшении температуры раствора некоторые радиоактивные металлы переходят в раствор в виде карбонатов, что существенно снижает эффективность использования хитин-хитозана в качестве сорбента при аварийном затоплении.

Кроме того, были исследованы локализирующие свойства хитин-хитозана. Изучение проводили на четырех видах образцов. Десорбционные эксперименты продемонстрировали, что слой композита толщиной 10 мм надежно удерживает радиоактивные вещества в течение не менее 120 часов.

Представляется целесообразным использовать хитин-хитозан для концентрирования и радиохимической очистки трансурановых элементов, а также для повышения надёжности изоляции могильников радиоактивных отходов.

Литература

1. В. В. Громов. Растворение интерметаллида плутония в морской воде. *Радиохимия*, т.38, вып.3, 1996.
2. В.В.Громов и др. Техногенная радиоактивность Мирового океана. М, Энергоатомиздат, 1985.

ОБСЛЕДОВАНИЕ ДЕТСКИХ УЧРЕЖДЕНИЙ ПЯТИГОРСКА НА СОДЕРЖАНИЕ РАДОНА В ПОМЕЩЕНИЯХ

Кайгородов Е.И.,^{а,б} Губанова Ю.К.,^{а,б} Мнацаканян М.Р.^{а,б}, Карл Л.Э.^{а,б}

^аРоссийский университет дружбы народов (РУДН), 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая

^бФГУП «Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены» ФМБА России, 123182, г. Москва, ул. Щукинская, д. 40
egorja116@yandex.ru

Наибольший вклад в суммарную годовую эффективную дозу облучения населения (СГЭД) вносят природные источники ионизирующего излучения, основным из которых является радиоактивный газ радон (^{222}Rn) и его дочерние продукты распада (ДПР). Вклад ^{222}Rn и его ДПР в СГЭД облучения населения может достигать 90%. Критической группой населения при облучении ^{222}Rn является детское население. Поэтому контроль содержания ^{222}Rn в воздухе помещений детских образовательных учреждений является важной и актуальной задачей.

Целью настоящей работы является измерение интегральным трековым методом среднегодовой эквивалентной равновесной объёмной активности ^{222}Rn (ЭРОА_{Rn}) в помещениях детских учреждений Пятигорска и выявление помещений со значением ЭРОА_{Rn} более $200\text{Бк}/\text{м}^3$.

Измерение проводили комплектом аппаратуры ТРЕК-РЭИ-1М на протяжении двух месяцев в летний и отопительный период. Расчет ЭРОА_{Rn} производили согласно методическим указаниям МУ 2.6.1.037-2015. Результаты подлежали статистической обработке и представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты обследования помещений зданий детских образовательных учреждений г. Пятигорск

Период	N	СА	СГ	СО	Медиана и границы её доверительного интервала	СГЭД	Мин	Макс	Превышения	
									Шт.	%
ТП	469	106	58	241	50 (28-72)	3,04	10	4141	48	10
ОП	720	100	64	118	61 (52-70)	3,68	10	999	89	12
Всего	1189	102	61	177	53 (43-63)	3,21	-	-	137	11,5

ТП – тёплый период; ОП – отопительный период; СА – среднее арифметическое; СГ – среднее геометрическое; СО – стандартное отклонение. * - при $P = 0,95$; интервал: левая граница – правая граница.

Все значения СГ, СА и медианы не превышают норму в $200\text{Бк}/\text{м}^3$. Границы доверительного интервала между ТП и ОП пересекаются, следовательно, различие ЭРОА_{Rn} между периодами не имеет статистической значимости. Всего было зафиксировано 137 значений, превышающих нормативно допустимые. Наибольшее значение ОА_{Rn} в летний период составило $4141\text{Бк}/\text{м}^3$ (в 20 раз выше нормы), а в отопительный $999\text{Бк}/\text{м}^3$ (5 раз выше нормы).

Исходя из полученных данных, были рассчитаны индивидуальные дозовые нагрузки на население г. Пятигорск за счет ^{222}Rn и его ДПР. Индивидуальная среднегодовая эффективная доза облучения населения исследованных зданий составила $3,21\text{мЗв}/\text{год}$, что, в свою очередь, не превышает установленное НРБ-99/2009 ограничение для населения в $5\text{мЗв}/\text{год}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СВЯЗЫВАНИЯ Cs-137 И Am-241 С ГРУППАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВАХ ЧЕРНОБЫЛЬСКОЙ ЗОНЫ ОТЧУЖДЕНИЯ

Кангина О.А.^а, Чуприкова О.В.^б, Кузьменкова Н.В.^{а,в}

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1,
olalkangina@yandex.ru

^бСГТУ им. Ю.А. Гагарина, 410054, Саратов, Политехническая, 77

^вГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, Москва, 119991, Косыгина, 19

В отложениях и почвах органика содержит, в основном, сложный полимерный материал, известный как гуминовые вещества и, в меньшей степени, другие продукты, такие как углеводы, белки, пептиды, аминокислоты, жиры, воски и смолы. В условиях окисления этот органический материал имеет тенденцию к деструкции, что приводит к высвобождению сорбированных химических элементов, в том числе радионуклидов. Радионуклиды могут быть включены во многие формы органического вещества, включая живые организмы, органические покрытия на неорганических частицах и биотическом детрите. Эксперимент проводили по методике Павлоцкой [1] (ГЕОХИ РАН), которая позволяет детально изучить распределение радионуклидов в органической фракции. Существует два способа, характеризующих связь с органическими веществами: вымывание кальциевых соединений в вытяжки слабосерной кислоты (способ 1) и без (способ 2). Способ 1 состоит из пяти фракций: декальцинат, связанная с группами гуминовых и фульвовых кислот, гуминовых кислот, фульвовых кислот и нерастворимый остаток. В способе 2 отсутствует фракция декальцинат.

В результате эксперимента для образцов почв Чернобыльской зоны отчуждения во фракция декальцинат было обнаружено 17,3 % Am и 2,1 % Cs. Возможно, в образцах почв присутствует значительное количество фульво- и низкомолекулярные кислот, которые не образуют доступных комплексов с кальцием и цезием в матрице, но характерно для америция. Получается, фракция декальцинат показывает, что Am будет более подвижен и биодоступен в почвах, чем Cs, а разрушение кальциевых соединений, предположительно, помогает достичь большей доступности радионуклидов.

В общей фракции гуминовых и фульвовых кислот обнаружено 8-9% как Am, так и Cs. Возможно, это связано с разрушением оставшихся соединений, связанных с Ca, Fe и Al. Во фракции, связанной с фульвокислотами, по 1 способу выделено 16,7 % Am и 32,1 % Cs, а по 2 – для америция 19,5% и 2,3% для цезия. Можно предположить, что щелочь вымывает и разрушает свободные и связанные с различными группами гуминовых и фульвовых кислот. Во фракции, связанной с гуминовыми веществами, процентное содержание по 1 способу составило для Am (3,3 %) и Cs (5,5 %), а по 2 способу – Am (5,7 %) и Cs (5,1 %). Можно предположить, что для америция и цезия практически не характерно образование комплексов с высокомолекулярными формами. В нерастворимом остатке, возможно, присутствуют прочносвязанные формы Cs и Am с гумусовыми кислотами, а также адсорбированные на гидроксидах железа и алюминия.

Таким образом, основным механизмом связывания с органическими соединениями для Cs – образование комплексов с фульвовыми кислотами, а для Am – с фульвовыми кислотами и кальцием.

Литература

1. Novikov A.P. *Geochemistry Int.*, 2010, **48**, 1263–1387

МОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЯ ПРИРОДНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ НА ТЕРРИТОРИЯХ ВБЛИЗИ УРАНОБЫВАЮЩИХ ОБЪЕКТОВ

Карл Л.Э.^{а,б}, Лашенова Т.Н.^{а,в}, Микляев П.С.^{б,г}, Петрова Т.Б.^д, Герцен Г.П.^б

^а *Российский университет дружбы народов (РУДН), 117198, Москва, Миклухо-Маклая, lidiakarl@yandex.ru*

^б *ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА России, 123103, Москва, Щукинская, д. 40*

^в *ФГБУ ГНЦ РФ Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна ФМБА России, 123098, Москва, Живописная, д. 46*

^г *Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН, Москва, 101000, Москва, Уланский переулок, дом 13, строение 2*

^д *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра радиохимии, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 10*

На территории в районе г. Лермонтов Ставропольского края находится объект наследия, на котором проводилась добыча и переработка урановых руд подземным способом из Бештаугорского месторождения. Эта территория является потенциально радоноопасной за счет повышенного содержания естественных радионуклидов (ЕРН) в хвостохранилищах, штольнях, отвалах, реабилитация которых не доведена до конца.

Целью работы является мониторинг содержания ЕРН на территории зоны вблизи объекта ЛПО «Алмаз».

Радиационное обследование территории проводили по мощности AMBIENTНОГО эквивалента дозы гамма-излучения (МАЭД ГИ). На открытой местности измеряли плотность потока ²²²Rn с поверхности грунта (ППР), удельную активность ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K в горных породах. Статистическая обработка показала логнормальное распределение всех параметров контроля, для характеристики средней тенденции использовали медиану. Оценку значений провели по ОСПОРБ-99/2010 для участков жилищного строительства. Результаты представлены в таблице.

Таблица. Медианное значение МАЭД ГИ на территории обследования, ППР на открытой местности, удельной активности ЕРН в горных породах на территории жилой зоны и в зоне г. Бештау, в районе отвала 32 штольни

Территория	Удельная активность ЕРН в породах, Бк/кг				МАЭД ГИ, мкЗв/ч	ППР, мБк/м ² с
	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	A _{эфф}		
Жилая зона	63	43	643	179	0,20	203
Зона г. Бештау	156	132	1134	490	0,37	930
Зона отвала	117	63	791	369	0,27	1010
Нормируемый показатель	-	-	-	370	0,3	80
Объём исследования, шт	120				165	119

Выявили, что МАЭД ГИ меняется от 0,20 до 0,37 мкЗв/ч, превышение на территории обследования незначительное. Содержание ЕРН характеризуется по A_{эфф}, как нормальное для жилой зоны и повышенное – на остальной территории. ППР на открытой местности существенно превышает 80 мБк/м²с на всей территории обследования. Такие потоки ²²²Rn обусловлены широким развитием кислых щелочных интрузивов и криптоэффузивных образований, обогащенных ЕРН, пронизывающих осадочный комплекс. В связи с этим практически вся территория города является потенциально радоноопасной и нуждается в проведении противорадоновых мероприятий, контроле ²²²Rn в жилых и общественных зданиях.

РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРРИТОРИИ, ПРИЛЕГАЮЩЕЙ К РАДИАЦИОННО-ОПАСНОМУ ОБЪЕКТУ

Клочкова Н.В., Глазунов А.Л., Герасимова Н.А.

*АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва,
Zelentchev@mail.ru*

Госкорпорация «Росатом» планирует построить в Челябинской области атомную электростанцию (АЭС) малой мощности. Пока конкретные сроки строительства мини-АЭС в Челябинской области не озвучены, но в «Росатоме» планируют запустить этот перспективный проект уже в ближайшее время. Один из рассматриваемых вариантов применения мини-АЭС — на Суроямском месторождении титано-магнетито-апатитовых железных руд, расположенном в Нязепетровском районе. Для начала реализации проекта строительства мини-АЭС необходимо провести комплексную радиоэкологическую оценку качества почв, природных вод, рыбы и растений. Полученные результаты лягут в основу первых фоновых точек для дальнейшего мониторинга площадки в процессе как строительства, так и функционирования мини-АЭС.

Для испытаний было представлено 4 образца рыб различного вида и размера от 8 до 35 см, общим весом от 500 до 1100 г каждый. Для приготовления счетных образцов тушки мелких рыб полностью использовались в процессе пробоподготовки счетных образцов. У крупных тушек рыб предварительно удаляли голову, хребет и кости. Полученные результаты испытаний затем были приведены к массе сырой рыбы. Природная вода была представлена образцами проб, отобранных в реках Ураим, Суроям, Ключевская и Кормовишенская, а также из скважин с глубины 15 и 20 м. Образцы проб почвы представлены с глубины отбора 0,0-0,2 м и донными отложениями всех четырех рек. Образцы проб растений включали пробы трав, хвойные и листопадные породы деревьев. Результаты измерений удельной активности радионуклидов приведены для высушенных образцов проб травы и опилок хвойных и листопадных пород деревьев до постоянного веса при комнатной температуре. Образцы проб травы поступили в лабораторию в сухом состоянии.

В ходе выполнения работы по определению удельной активности техногенных радионуклидов Pu-238, Cs-137 и Sr-90 во всех образцах проб не определены на уровне меньше минимально детектируемой активности, применяемой МВИ.

Естественные радионуклиды (U-235, U-238, U-234, Ra-226) во всех испытанных образцах проб находятся в диапазоне их природного содержания.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ РАДИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Козловская О.Н.,^{а,б} Шибецкая Ю.Г.,^{а,б} Довгий И.И.,^а Бежин Н.А.^{а,б}

^аМорской гидрофизический институт Российской Академии Наук,
299011, Севастополь, ул. Капитанская, 2
o.n.kozlovska@gmail.com

^бСевастопольский государственный университет,
299053, Севастополь, ул. Университетская, 33

Радиевый квартет (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra) в последнее время широко используется в качестве трассера для изучения океанологических процессов различного пространственно-временного масштаба. В частности, в зоне смешения морских и пресных вод (субмаринная разгрузка подземных вод), которые оказывают большое влияние на прибрежный баланс различных компонентов, включая биогенные элементы.

Для концентрирования изотопов радия использовали сорбент на основе полиакрилонитрильного волокна, импрегнированного диоксидом марганца (MnO_2 -ПАН). Сорбент MnO_2 -ПАН получали нагреванием ПАН в 0,5 М растворе KMnO_4 , затем отмывали дистиллированной водой, сушили и распушали для увеличения площади поверхности. Содержание MnO_2 в образцах сорбента около 15-20 %.

Извлечение изотопов радия проводили двухколоночным методом из проб морской воды до 200 л со скоростью пропускания до 0,25 л/мин. через навеску сорбента массой по 5 г в каждой колонке. Наблюдались высокие степени извлечения радия (более 90%).

В настоящее время данный сорбент успешно использовался для изучения распределения изотопов радия в Черном море в 4 экспедициях на НИС «Профессор Водяницкий» (106, 113, 116 и 121 рейс) и 6 прибрежных экспедициях. Так, в ходе прибрежных экспедиций (рис. 1) были оценены потоки субмаринной разгрузки подземных вод в районе м. Айя в разные сезоны, потоки биогенных элементов с ними, а также факторы, определяющие их изменчивость. Показаны значительные различия в значениях потоков подземных вод изучаемого района (от 4100 до 13900 м³/сут), максимальные значения приходятся на зимний и летний периоды, а минимальные – на осенний и весенний.

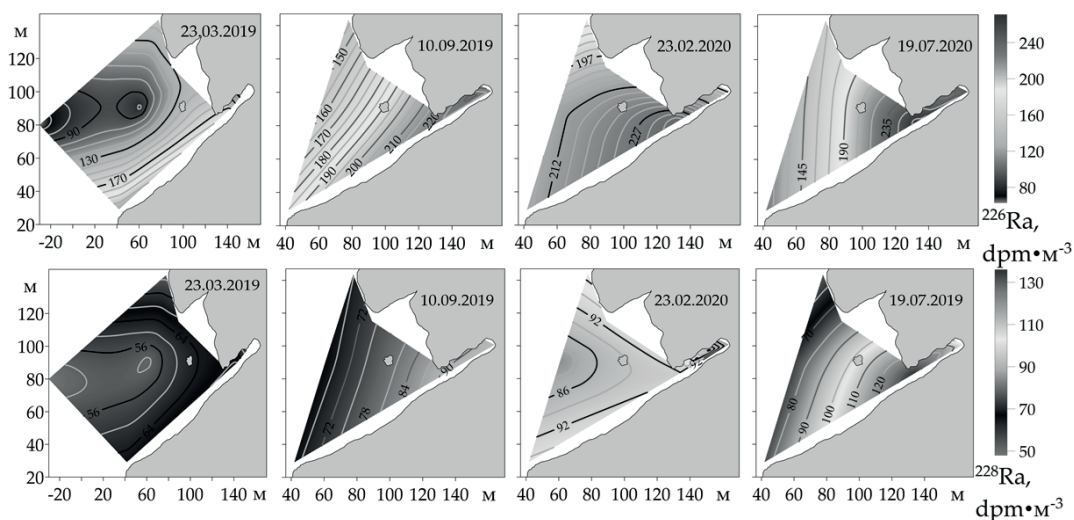


Рисунок 1. Концентрации ^{226}Ra , ^{228}Ra в карстовой полости и прилегающих станциях

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Океанологические процессы» № 0555-2022-0004), при финансовой поддержке Севастопольского государственного университета в рамках проекта 42-01-09/169/2021-7.

ОЦЕНКА ВТОРИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ ПО НАЛИЧИЮ УРАНА – 238

Колотков Г.А.

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской Академии Наук,
г. Томск, Россия, 634055, Россия, г. Томск, площадь Академика Зуева, 1
kolotkov@iao.ru*

Незаменимость редкоземельных элементов для глобальных рынков сложно переоценить. Применение редкоземельных металлов встречается в любом высокотехнологичном производстве. Большинство месторождений редкоземельных металлов являются открытыми. Оставшаяся же часть представляет из себя россыпи или находятся в недоступных для разработки местах. Содержание радионуклидов земного происхождения в почве определяется как активностью исходных горных пород, так и характером процессов почвообразования. По известным литературным данным, энергия гамма-излучения не превышает 2,6 МэВ, и поэтому оно частично поглощается почвой. Основной вклад в дозу излучения на поверхность Земли вносят радионуклиды, содержащиеся в 30 см слое почвы.

В работе [1] рассматривался процесс образования вторичного излучения по бета-излучению калия-40. Урану-238 и тории-232 преимущественно соответствует альфа-распад, что рассматривается в рамках данной модели. Следует отметить, что высокое содержание радиоактивных изотопов ряда урана и тория в почвах необходимо отделять от воздействия открытых хвостохранилищ и накопленного фонового воздействия АЭС [2].

Размер радиоактивного «следа» порядка 500 метров на 500 метров. Мощность линии излучения атомарного водорода при одном акте радиационного перехода составляет $2,824 \cdot 10^{-37}$ Вт. Удельная активность урана-238 составляет 12,3 кБк на один грамм вещества. Усредненные значения по почвам Сибири 2 г/тонну [3]. Итого, фоновое излучение атомарного водорода получается порядка 10^{-24} Вт с поверхности земли 500 на 500 метров. Пороговое значение существующего радиометра составляет величину порядка 10^{-19} Вт.

Повышенную радиоактивность поверхности земли, обусловленную только одним ураном-238, можно зарегистрировать существующим радиометром с планарной антенной на площади 500 на 500 метров, если превышение мощности излучения на частоте 1,4 – 1,7 ГГц будет на пять и более порядков величины. Результаты исследований предоставят возможность провести картографирование локальных изменений радиационного фона земной поверхности на основе измерения слабых электромагнитных излучений в частотном диапазоне 1,4 - 1,7 ГГц.

Литература

1. Колотков Г.А. *Материалы XXVII Международного симпозиума Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы*, 2021, Москва, **D**, D523-D525.
2. Абдуллаев С. Ф., Маслов В. А., Назаров Б. И., Кодирова Х. И., Кариева Р. А., Джураев А. М., Давлатшоев Т. *Оптика атмосферы и океана*, 2018, Т. **31**, № **02**, С. 114–120.
3. Страховенко В.Д., Маликова И.Н., Рихванов Л.П., Щербов Б.Л., Сухоруков Ф.В., Барановская Н.В., Агурова В.П. *Международная научно-практическая конференция «Радиоэкология XXI века»*, 2012, Красноярск, 352.

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТУПЛЕНИЯ ТРИТИЯ В РАСТИТЕЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ ПО МЕХАНИЗМУ «ВОЗДУХ-РАСТЕНИЕ»

Лукашенко С.Н., [Краснопеев С.А.](#), Эдомская М.А., Томсон А.В.

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский радиологии и агроэкологии»,
249032, Россия, г. Обнинск, Киевское шоссе, 109 км
krasnopееvser@gmail.com

Целью данной работы является исследование поступления трития в растительные объекты по механизму «воздух-растение».

Для достижения поставленной цели был проведен вегетационный эксперимент, в ходе которого растения выращивались в теплицах, в атмосфере которых поддерживалась определенная концентрация трития. Для изучения использовались несколько видов растений: огурцы, томаты, свекла, редис, картофель, кукуруза, петрушка, перец, салат, укроп и бобы. В процессе эксперимента отбирались образцы растений. Из образцов отжимался сок, из которого посредством перегонки получали аналитический образец, в котором тритий определялся жидкосцинтилляционным методом.

При средней концентрации трития в водяных парах воздуха 810 Бк/л была определена следующая концентрация трития в свободной воде растений (СВ): огурцы – 140-730 Бк/л, томаты – 150-630 Бк/л, свекла – 200-540 Бк/л, редис – 410 Бк/л, картофель – 80-240 Бк/л, кукуруза – 110-310 Бк/л, петрушка – 150-240 Бк/л, перец – 110-560 Бк/л, салат – 180-750 Бк/л, укроп – 170-460 Бк/л, бобы – 540 Бк/л; а также концентрация органически связанного трития (ОСТ): огурцы – 15-155 Бк/кг, томаты – 25-200 Бк/кг, свекла – 60-145 Бк/кг, картофель – 40-130 Бк/кг, перец – 100-290 Бк/кг. Среднее соотношение СВ/ОСТ (данные приведены к Бк на грамм водорода) соответствует следующим значениям: огурцы – 2, томаты – 1,95, свекла – 2,2, картофель – 1,28, перец – 1,34. Следует отметить, что концентрация трития в различных вегетативных органах отличается. У огурцов концентрация трития в листьях и плодах превышает его концентрацию в стеблях в среднем в 1,5-2 раза по СВ, а по ОСТ концентрация в плодах превышает в 2 раза другие концентрации. Средняя концентрация в листьях огурцов – 380 Бк/л (СВ) и 75 Бк/кг (ОСТ), в плодах – 340 Бк/л (СВ) и 130 Бк/кг (ОСТ), в стеблях – 210 Бк/л (СВ) и 65 Бк/кг (ОСТ). У томатов концентрация в стеблях и плодах практически равна, тогда как концентрация в листьях почти в 2 раза больше по СВ, а по ОСТ все три концентрации находятся практически на одном уровне. Средняя концентрация в листьях томатов – 530 Бк/л (СВ) и 92 Бк/кг (ОСТ), в плодах – 280 Бк/л (СВ) и 100 Бк/кг (ОСТ), в стеблях – 280 Бк/л (СВ) и 100 Бк/кг (ОСТ).

Также было проведено исследование влияние влажности почвы (в диапазоне от 30% до 50% влажности) и ее состава (отличалась доля органического вещества в почве) на поступление трития по механизму «воздух-растение». Результаты показали, что данное влияние отсутствует в обоих случаях.

Комплекс полученных результатов позволяет сделать вывод о чрезвычайной важности механизма миграции трития по пути «воздух-растение» и необходимости учета его вклада при оценке радиоэкологической ситуации на потенциально радиационно-опасных объектах.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Исследовать процессы миграции радионуклидов и тяжелых металлов в агроландшафтах...» №FGNE-2021-0002.

СКОРОСТЬ ВЫМЫВАНИЯ БЕРИЛЛИЯ-7 (${}^7\text{Be}$) ИЗ АТМОСФЕРЫ ОСАДКАМИ

Кременчуцкий Д.А., Батраков Г.Ф.

*Морской гидрофизический институт РАН, 299001, Севастополь, ул. Капитанская 2,
d.kremenchutskii@mhi-ras.ru*

Бериллий-7 – радионуклид космогенного происхождения, который образуется в атмосфере. После образования он быстро адсорбируется на атмосферном аэрозоле с субмикронным размером частиц. Относительно небольшой период полураспада этого радионуклида (около 53 суток) и простота определения его активности в атмосфере и в атмосферных выпадениях делают этот радионуклид полезным трассером в исследовании процессов, протекающих в атмосфере и влияющих на изменчивость концентрации аэрозоля на масштабах времени от синоптического до сезонного.

Скорость вымывания – параметр, который связывает поток вещества из атмосферы в результате выпадения осадков с концентрацией этого вещества в атмосфере. Вещества, имеющие схожее распределение содержания по размерам аэрозольных частиц, характеризуются одинаковой скоростью вымывания. Многие радионуклиды природного и техногенного происхождения обнаруживаются на аэрозолях с субмикронным размером частиц. В этой связи бериллий-7 может выступать в роли трассера для оценки скорости вымывания этих аэрозолей и веществ, содержащихся на них, а также для исследования влияния характеристик осадков на величину скорости их вымывания. Цель настоящего исследования заключается в получении количественных оценок влияния характеристик осадков (количество, интенсивность и продолжительность) на величину скорости вымывания бериллия-7.

Натурные данные о временной изменчивости суточных величин концентрации бериллия-7 на атмосферном аэрозоле и суточных величин потока этого радионуклида с атмосферными выпадениями были получены на станции, расположенной в г. Севастополь. В исследовании используются данные 194 определений потока бериллия-7 и соответствующие им среднесуточные величины концентрации бериллия-7 в атмосфере накануне выпадения осадков.

По результатам оценок было установлено, что скорость вымывания изменяется от 0,2 до 24,7 см/с и составляет, в среднем, $5,0 \pm 4,2$ см/с. Показано, что рост количества, интенсивности или продолжительности осадков приводит к повышению величины скорости вымывания с коэффициентами корреляции 0,88, 0,41 и 0,55, соответственно. По результатам исследований была предложена параметризация, позволяющая оценить величину скорости вымывания по данным о количестве выпавших осадков. Результаты валидации модели потока бериллия-7, использующей данную параметризацию, показали, что модель воспроизводит 88% натурных данных о временной изменчивости суточных величин потока бериллия-7. Средняя погрешность получаемых оценок потока бериллия-7 составляет 33%.

Данные для исследования были получены в рамках государственного задания Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации (№ 0555-2021-0004). Анализ данных был проведен в рамках гранта, выданного Российским научным фондом (№ 20-77-00024).

ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ОТРАСЛЕВОЙ СИСТЕМЫ МОНИТОРИНГА РАДИАЦИОННОЙ ОБСТАНОВКИ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

Кузнецов А.Ю.^а, Бочаров К.Г.,^б Мамакина Н.В.,^а Дьяченко В.И.,^а Голубцова И.Ю.^а

^а ЧУ «СГИК Росатома», 119180, Москва, Старомонетный пер., д.26

A_Quznetsov@mail.ru

^б Госкорпорация «Росатом», 119017, Москва, ул. Б.Ордынка, д. 24

Отраслевая система мониторинга радиационной обстановки Госкорпорации «Росатом» (ОСМРО) имеет своей целью осуществление регулярных наблюдений за радиационной обстановкой в районах размещения ОИАЭ, своевременное выявление ее изменений, прогноз и минимизация возможных негативных последствий радиационного воздействия для населения и окружающей среды.

На ОСМРО возложены следующие основные задачи:

систематические долгосрочные наблюдения и сбор информации о радиационной обстановке в СЗЗ и ЗН ОИАЭ;

анализ и прогноз радиационной обстановки в СЗЗ и ЗН ОИАЭ в условиях нормальной эксплуатации, с учетом последствий ранее происшедших на отдельных объектах радиационных аварий и инцидентов;

оценка уровней содержания радионуклидов в компонентах окружающей природной среды в СЗЗ и ЗН ОИАЭ и их соответствия контрольным значениям.

Локальный уровень ОСМРО функционирует в 30 организациях I и II категории потенциальной радиационной опасности и обеспечивает получение информации о состоянии радиационной обстановки в районах размещения ОИАЭ, ее обработку, хранение и передачу в Ведомственный информационно-аналитический центр (корпоративный уровень ОСМРО). На локальном уровне для осуществления мониторинга радиационной обстановки в 2021г были задействованы:

- 1415 скважин ОМСН;
- 1124 постов мониторинга мощности экспозиционной дозы (мощности амбиэнтной экспозиционной дозы) (далее – МЭД (МАЭД)) γ -излучения, не входящих в ОАСКРО;
- 506 постов мониторинга поверхностных водных объектов;
- 394 поста мониторинга почвы;
- 384 поста мониторинга поглощенной дозы;
- 373 поста мониторинга наземной растительности;
- 311 постов мониторинга снежного покрова;
- 291 стационарный пост ОАСКРО;
- 222 поста мониторинга атмосферного воздуха;
- 185 постов мониторинга атмосферных выпадений;
- 183 поста мониторинга продуктов питания;
- 150 постов мониторинга донных отложений;
- 83 поста мониторинга водорослей и гидробионтов;
- 78 постов мониторинга поверхностной загрязненности α -, β - частицами;
- 63 маршрута мониторинга на которых измеряется МЭД (МАЭД) γ -излучения, загрязненность α -, β - частицами.

В 2021 году локальными системами мониторинга радиационной обстановки проведено 194013 измерений (без учета данных ОАСКРО, поступающих в автоматизированном режиме), случаев превышения контрольных уровней содержания радионуклидов в компонентах природной среды на территории СЗЗ и ЗН организаций Корпорации зафиксировано не было.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МОНИТОРИНГА РАДИАЦИОННОЙ ОБСТАНОВКИ В ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

Кузнецов А.Ю.^а, Бочаров К.Г.,^б Мамакина Н.В.^а

^а ЧУ «СГИК Росатома», 119180, Москва, Старомонетный пер., д.26
A_Quznetsov@mail.ru

^б Госкорпорация «Росатом», 119017, Москва, ул. Б.Ордынка, д. 24

Среди множества направлений современного этапа развития атомной энергетики особо выделяется необходимость обеспечения безопасного использования атомной энергии. Минимизация негативных последствий для населения и окружающей среды является ключевым условием общественной приемлемости атомных проектов. Одним из инструментов контроля в системе обеспечения безопасности ОИАЭ Госкорпорации «Росатом» является мониторинг радиационной обстановки в районах их расположения, который осуществляется в рамках функционирования отраслевой системы мониторинга радиационной обстановки (ОСМРО) Госкорпорации «Росатом».

ОСМРО выполняет функции подсистемы мониторинга радиационной обстановки в составе Единой государственной автоматизированной системы мониторинга радиационной обстановки (ЕГАСМРО) на территории Российской Федерации. В рамках реализации функций подсистемы ЕГАСМРО получаемая в ОСМРО информация о радиационной обстановке на особых территориях (СЗЗ, ЗН) предприятий и организаций Госкорпорации «Росатом» в районах размещения ОИАЭ представляется в ЕГАСМРО и используется для информирования органов государственного регулирования безопасности при использовании атомной энергии, органов государственной власти и общественности.

Основной целью ОСМРО Госкорпорации «Росатом» являются регулярные наблюдения за радиационной обстановкой в районах размещения ОИАЭ, своевременное выявление ее изменений, прогноз и минимизация возможных негативных последствий радиационного воздействия для населения и окружающей среды.

Результаты мониторинга радиационной обстановки позволяют сделать вывод об отсутствии значимого влияния ОИАЭ на радиационную обстановку при их штатной эксплуатации.

В 2020 г Госкорпорацией «Росатом» утверждена Программа развития отраслевой системы мониторинга радиационной обстановки Госкорпорации «Росатом» на 2021-2030 гг. Программа определяет направления развития и мероприятия по совершенствованию ОСМРО, включает 58 мероприятий, реализующихся по 8 направлениям.

ПРОДУКТЫ ДЕЛЕНИЯ (Тс, I) И ИХ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ В ПРЕСНОЙ И МОРСКОЙ ВОДЕ НА ДАЛЬНЕМ ВОСТОКЕ

Кузьменкова Н.В.^а, Рожкова А.К.^а, Петров В.Г.^а, Егорин А.М.^б, Токарь Э.А.^б,
Калмыков С.Н.^а

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1,
kuzmenkovanv@my.msu.ru

^бИнститут Химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159

Мониторинг содержания радионуклидов в природных образцах является важной задачей для оценки экологической безопасности и изучения последствий испытаний ядерного оружия и аварий на атомных электростанциях. Особенное внимание уделяют долгоживущим изотопам, которые позволяют отследить пути миграции радионуклидов, а также служат метками для анализа движения водных масс. Наибольший интерес представляют изотопы урана, плутония, а также продукты деления – йод и технеций, которые удается обнаружить в окружающей среде, но являются труднодетектируемыми – содержатся в малом количестве даже в больших объемах природных вод.

Пробы воды объемом 100 литров были отобраны зимой 2021 и 2022 гг. на различных точках озера Ханка и заливах Петра Великого. После отбора пробы были отфильтрованы последовательно через полипропиленовые фильтры с размерами пор 1-5 мкм и 0-1 мкм и подкислены с помощью азотной кислоты для pH4. Химический состав воды был охарактеризован методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Для определения ¹²⁹I использовалась ускорительная масс-спектрометрия. Для определения ⁹⁹Tc была применена методика соосаждения с гидроксидом железа (II) с последующим выделением на экстракционно-хроматографической смоле TEVA. Для точного определения количества ⁹⁹Tc в воде была добавлена метка химического выхода – ^{99m}Tc. Выходы после процедуры соосаждения и радиохимического выделения составили 40-50%.

Элементный анализ показал, что морская вода содержит на два порядка больше таких элементов, как Na, K, Mg, на три порядка больше Cl и сульфат ионов. Количество редкоземельных элементов, так же, как и тория, немного больше в озерной воде, при этом изотопов урана на порядок больше в морской. Результаты ускорительной масс-спектрометрии установили уровни стабильного изотопа ¹²⁷I в пресной воде на уровне (4-9) мкг/л, а в морской воде – (38-44) мкг/л. Количество ¹²⁹I примерно одинаково и составляет $(2,5-5,1) \cdot 10^8$ атомов/л. Таким образом, установлены соотношения стабильного и радиоактивного изотопов йода. Для пресной воды они составляют $(1,3-1,7) \cdot 10^{-9}$; а для морской – $(3-6,5) \cdot 10^{-12}$. Известно, что среднее отношение концентраций в речной воде на территории Китая составляет $1,6 \cdot 10^{-9}$, а значит, источник радиоактивного йода в озере Ханка – глобальные выпадения. Среднее отношение концентраций в Японском море $(1-6) \cdot 10^{-11}$. Наши исследования установили уровень на порядок меньше. Количество ⁹⁹Tc в морской и пресной воде также отличается на порядок. В морской воде установлен уровень 1-5 мБк/л, а в пресной 0,3-0,5 мБк/л. Интересно, что средние уровни содержания технеция в Японском море составляют 1-10 мкБк/л, и полученные авторами значения больше соответствуют значениям в Британском канале. Таким образом, высокие значения ⁹⁹Tc в заливе Петра Великого могли быть результатом аварии на станции Фукусима-1 в 2011 году. Так как при аэрационном переносе этот радионуклид был бы зафиксирован также в озере Ханка.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 21-43-00025

КОМПЛЕКСНЫЙ МОНИТОРИНГ НА ТЕРРИТОРИЯХ В РАЙОНЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ УРАНОДОБЫВАЮЩИХ ОБЪЕКТОВ

Лашенова Т.Н. ^{а,б}, Карл Л.Э. ^{а,в}, Зозуль Ю.Н. ^б, Коренков И.П. ^б

^а *Институт экологии Российского университета дружбы народов,
117198, г. Москва, Подольское шоссе д. 8, корп.5*

tlaschenova@yandex.ru

^б *ФГБУ ГНЦ РФ Федеральный медицинский биофизический центр
имени А.И. Бурназяна ФМБА России, 123098, Москва, Живописная, д. 46*

^в *ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности
и гигиены ФМБА России, 123103, Москва, Щукинская, д. 40*

Территории и объекты наследия по добыче и переработке урановых руд, эксплуатируемые и выведенные из эксплуатации, имеют ряд проблем, которые требуют своего решения. Международное сообщество в лице МАГАТЭ, ВОЗ, МКРЗ уделяет огромное внимание существующим проблемам и инициирует исследования в разных странах мира.

Деятельность уранодобывающих предприятий приводит к значительным изменениям ландшафта, водного баланса, качества поверхностных и подземных вод; выносу на поверхность земли с подземными водами и воздушными потоками ЕРН; образованию шахтных вод, которые вместе с поверхностным стоком формируют водоемы и т.д. После окончания разработки месторождений урана проводится реабилитация территории, но часто остаются незакрытые хвостохранилища, отвалы, реабилитация которых проводилась, но не закончилась, или реабилитация проводилась давно, но сейчас данный объект не поддерживает созданную инфраструктуру в рабочем состоянии. Эти проблемы создают техногенную нагрузку на персонал и население.

На таких территориях наибольший вклад в суммарную годовую эффективную дозу облучения вносят природные источники ионизирующего излучения. Эти территории являются потенциально радоноопасными за счет повышенного содержания изотопов урана, ^{226}Ra и ^{232}Th во всех объектах окружающей природной среды, и являются источниками поступления радиоактивного газа радон (^{222}Rn) и дочерних продуктов распада (ДПР), которые формирует вклад в облучение персонала и населения, достигая 90%.

В России проводится оценка уровней облучения населения природными радионуклидами за счет организации мониторинга на территориях разными ведомствами и организациями, в том числе и организациями ФМБА России. Такие исследования позволили обследовать потенциально радоноопасные территории, которые расположены в разных регионах России. Эти исследования выявили, что основная дозовая нагрузка на таких территориях формируется за счет газа ^{222}Rn .

При организации комплексного мониторинга на таких территориях имеются проблемы, предложения по решению которых будут рассмотрены в докладе по следующим направлениям: унификации методических документов по организации работ в районе расположения уранодобывающих объектов, с учетом всех факторов воздействия, которые формируют СГЭД на персонал и население; формирования подходов по обращению с отходами с повышенным содержанием природных радионуклидов; интегрирование в единую информационную систему накопленного массива данных; оптимизации измерительной базы. Это позволит защитить персонал и население, сократить техногенную нагрузку на таких территориях.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЛУТОНИЯ В ПОЧВАХ ТЕРРИТОРИИ, ПРИЛЕГАЮЩЕЙ К ХРАНИЛИЩУ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Г. ОБНИНСК

Эдомская М.А., Лукашенко С.Н., Братухин Н.О., Шупик А.А., Шаповалов С.Г.,
Краснопеев С.А.

Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии, г. Обнинск

Одним из возможных источников поступления радионуклидов в окружающую среду являются хранилища радиоактивных отходов (РАО). В рамках настоящей работы исследовано распределение концентраций плутония в почво-грунтах территории, прилегающей к хранилищу радиоактивных отходов г. Обнинск.

Анализ образцов почвы проводили методом альфа-спектрометрии с предварительным радиохимическим выделением с полным разложением образцов почвы. Отбор проб почвы был выполнен в 2020-2021 гг. на расстоянии до 25 м к югу границей самого хранилища и 200 м к востоку.

Диапазон содержания $^{239+240}\text{Pu}$ в поверхностном слое почвы (5 см) составил $<0,15-9,6$ Бк/кг. В некоторых образцах наблюдаются значимые количества ^{238}Pu , относительное содержание которых составляет 10-50% от содержания $^{239+240}\text{Pu}$, что существенно превышает значение его относительного содержания, характерного для плутония глобальных выпадений, в 2-5%.

Исследовано распределение изотопов плутония по глубине почвенного горизонта. Установлено, что в точках отбора на расстоянии до 25 м юго-восточной границы самого хранилища наблюдаются значимые концентрации плутония до глубины 95 см. Определенной зависимости распределения изотопов плутония по вертикальному профилю почв не выявлено. Хаотическое распределение плутония по глубине почвенного горизонта указывает на его поступление с грунтовыми водами. В точках отбора на расстоянии 170 м и более к востоку от хранилища концентрация изотопов плутония находится ниже предела обнаружения 0,15 Бк/кг.

Повышенные концентрации изотопов плутония в поверхностном слое почвы, его значимые концентрации до метровой глубины свидетельствуют о том, что загрязнение территории является следствием утечки изотопов плутония из хранилища радиоактивных отходов г. Обнинск. При этом ареал загрязнения плутонием к востоку ограничен ~170 м. Для более объективной оценки масштабов распространения и степени загрязнения плутонием окружающей среды для рассматриваемой территории необходимо дальнейшее исследование в южном направлении.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИТИЯ ПО КОМПОНЕНТАМ ЭКОСИСТЕМЫ С ПОДЗЕМНЫМ ИСТОЧНИКОМ ТРИТИЯ

Лукашенко С.Н., Томсон А.В., Курбаков Д.Н., Эдомская М.А.

Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии, г. Обнинск

В рамках представленной работы исследованы концентрации трития в различных компонентах экосистемы, включающей лесную и луговую компоненту. Исследованный участок расположен в пойме реки Протва. Источником трития на данной территории являются подземные воды, загрязненные тритием в результате разгерметизации рядом расположенного (до 1 км) старого хранилища радиоактивных отходов. Зона загрязнения выявлена на основе исследования содержания трития в снежном и растительном покрове, а также содержания органически-связанного трития в прибрежной растительности реки Протва.

Концентрация трития в почвогрунтах зоны загрязнения нарастает с глубиной, достигая максимума (6000 Бк/л) на глубине 1.5 м, при этом вид зависимости «концентрация трития в грунте-глубина залегания грунта» имеет специфический вид для каждой из трех исследованных точек.

Содержание трития в водяных парах воздуха достигает 3% от максимальной концентрации трития в свободной воде почвогрунтов. Выявлена существенная зависимость концентрации трития в водяных парах воздуха от времени суток. Кривая зависимости «концентрация трития в водяных парах воздуха-время» имеет минимум в районе 12 часов дня и два максимума в районе 8 часов утра и 10 часов вечера, при этом значение концентрации трития в максимуме превышает его концентрацию в минимуме до 7 раз. Сделан вывод о существенном влиянии биологической активности растений на содержание трития в водяных парах воздуха для экосистем подобного типа.

Содержание трития в свободной воде растений достигало значений, равных ~0.5 от максимальной концентрации трития в свободной воде почвогрунтов. Соотношение ОСТ к содержанию трития в свободной воде растений лежит в диапазоне 0.25-1.5, что, вероятно, связано с вариативностью концентрации трития в свободной воде почвогрунтов и разной вегетационной активностью растений. Отмечены существенные различия в содержании органически-связанного трития (ОСТ) в различных вегетативных органах растений: содержание ОСТ в листьях древесных растений (черемуха, вяз, ива, ольха) в 1.2-3.4 раза ниже, чем в 1-6-летних побегах и сучьях.

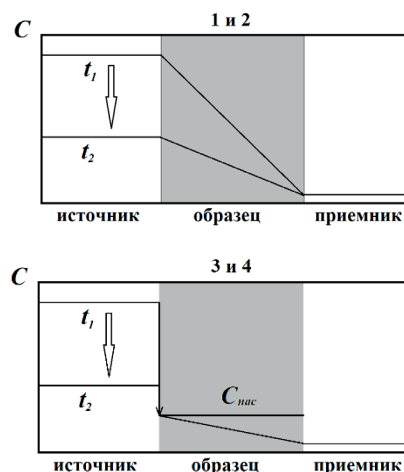
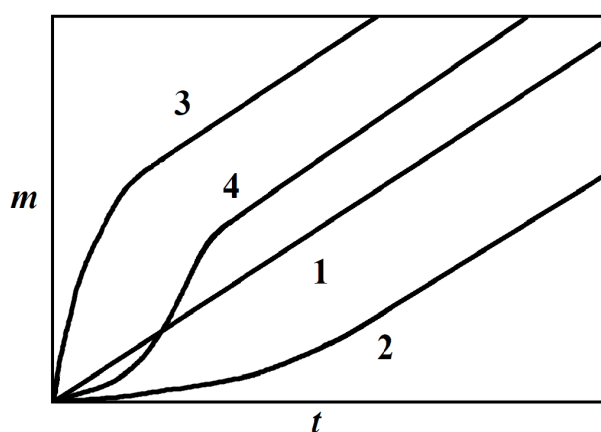
РОЛЬ ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ПРИ ДИФФУЗИОННОМ ПЕРЕНОСЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОРОВОМ РАСТВОРЕ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мартынов К.В., Захарова Е.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4, mark0s@mail.ru

Проведены эксперименты по изучению поровой диффузии элементов-имитаторов радионуклидов (Se, Mo, Cs, U) в уплотненном бентоните Камалинского месторождения (Красноярский край), который является типичным глинистым материалом для инженерного барьера безопасности при глубинном захоронении РАО. Диффузия осуществлялась из двух разных по фоновому составу растворов-источников. Один из них представлял собой модельную подземную воду с добавлением элементов-имитаторов РАО (ПВ). Другой – являлся выщелатом модельного алюмофосфатного стекла (АФС). Раствором-приемником диффундировавших элементов в обоих случаях была модельная подземная вода. При каждом отборе проб раствор в приемнике обновлялся.

В процессе экспериментов анализировалось изменение во времени концентраций элементов в источнике и приемнике, суммарной массы элементов в растворах источника и приемника, а также приведенных масс выхода элементов в приемник (кривых выхода). При диффузии из раствора ПВ кривые выхода имели обычный вид для несорбирующихся (кривая 1 на левом рисунке) и сорбирующихся (кривая 2) элементов. Диффузия некоторых элементов (Se, U) из выщелата АФС с течением времени затухала, и только после этого приобретала стационарный характер (кривые 3 и 4 на левом рисунке). Одновременно наблюдалось неадекватное сорбционному эффекту понижение суммарной массы этих элементов в источнике и приемнике.



Вся совокупность отклонений экспериментальных показателей при диффузии элементов из выщелата АФС от обычного вида (как для раствора ПВ) была связана с эффектом их осаждения в поровом растворе бентонита, выполнявшем роль геохимического барьера. Помимо практической важности этого эффекта, его необходимо учитывать при расчете диффузионных характеристик из экспериментальных результатов. Так, градиент концентрации элемента в образце корректно рассчитывать не как разницу в источнике и приемнике (верхний рисунок справа), а как разницу концентрации насыщения в поровом растворе и концентрации в приемнике (нижний рисунок справа). Оценка концентрации насыщения в поровом растворе и сорбционных эффектов при диффузии с учетом осаждения на геохимическом барьере (кривая 4), а также перемещение самого фронта осаждения представляют собой не вполне решенную сегодня методическую задачу.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ПРИРОДНО- ТЕХНОГЕННОЙ СИСТЕМЕ ХВОСТОХРАНИЛИЩА ПАО «НОВОСИБИРСКИЙ ЗАВОД ХИМИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ»

Машкова Д.М., ^{а, б} Гаськова О.Л., ^{а, б} Шварцева О.С., ^а Богуславский А.Е.^а

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

^бНГУ, 630090, г. Новосибирск, улица Пирогова, 1,
mashkovadm@igm.nsc.ru

Для исследования форм нахождения урана в системе НЗХК были отобраны пробы вод и грунтов как на территории предприятия, так и на прилегающем участке.

Геохимические расчёты проводились в программе «НCh» [1] при 25° С и общем давлении 1 бар. Моделировалась гетерогенная 23-компонентная система. Растворённые и твёрдые фазы U были включены в модель с использованием базы данных Unitherm, а также литературных данных. Для термодинамического моделирования в расчётах использовались концентрации элементов, полученные по результатам химического анализа вод и грунтов в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Таблица 1 Формы нахождения урана по результатам термодинамического моделирования, мг/л

Параметр		Поверхностные воды			Подземные воды		
		Дамба	Болото	Качимовский пруд	Скв.15	Скв.13 (фон)	
pH			7,19	7,22	7,87	7,38	7,62
Eh			0,212	0,21	0,172	0,053	-0,006
Формы миграции	$\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$		1,09	1,03	0,13	0,05	0,001
	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$		0,96	0,91	0,11	0,047	0,0009
	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$		0,75	0,79	0,076	0,15	0,0004
	Суммарное содержание подвижного урана		2,84	2,76	0,32	0,25	0,002
Формы осаждения	$\text{b-UO}_{2,25}$		-	-	-	2,8	-
	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{HSiO}_4]_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$		0,83	-	-	-	-
	$\text{NaAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		0,89	-	-	-	-

По результатам термодинамического моделирования в водных потоках уран мигрирует в виде дикарбонатуранила, трикарбонатуранила и трикарбонатуранила с кальцием. Из пересыщенных ураном растворов будут выпадать различные оксиды: бета оксид урана в условиях грунтовых вод, оксид урана с натрием и мышьяком, уранофан в условиях поверхностных вод (табл. 1).

Литература

1. Shvarov Y. V. NCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows // Geochemistry International. – 2008. – Т. 46. – №. 8. – С. 834.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-05-00602 А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕСТЕСТВЕННОЙ РАДИОАКТИВНОСТИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ЕКАТЕРИНБУРГА И СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Насонова Ю.И., Семенищев В.С., Воронина А.В., Титова С.М.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Мира 21
july.nasonova@yandex.ru*

Несмотря на развитие централизованных систем водоснабжения, родники остаются важным источником питьевой воды. Однако такие нецентрализованные источники питьевой воды должны подлежать контролю, поскольку вода может содержать различные токсичные и радиоактивные вещества. В данной работе было проведено исследование воды из 25 родников Екатеринбурга и Свердловской области на содержание природных радионуклидов. Активность Rn-222 в пробах измеряли на сцинтилляционном гамма-бета-спектрометре «Атомтех МКС-1315 АТ» по линии равновесного дочернего гамма-излучающего изотопа Bi-214 ($E = 609$ кэВ) в стандартной геометрии Маринелли (1 л), после чего пересчитывали активность на момент отбора пробы. Активности U-238 и Th-232 рассчитывали по концентрациям урана и тория, которые измеряли на масс-спектрометре NexION 350 (Perkin Elmer, США). Полученные результаты показали, что в 7 родниках было обнаружено превышение уровня вмешательства по Rn-222 (60 Бк/л), при этом максимальная активность составила порядка 180 Бк/л (3 УВ). Превышение активностей урана и тория в данных родниках не присутствует. В то же время удельные активности урана и тория не превышали установленных норм во всех родниках. Максимальная активность U-238 составила 0,012 Бк/л (0,4% от УВ), а Th-232 – 0,0006 Бк/л (0,1% от УВ).

Для семи родников с превышением уровня вмешательства по Rn-222 был осуществлен долговременный мониторинг колебаний активности радона в период с сентября 2020 по май 2022 года с ежемесячным отбором проб. Для большинства родников сезонность существенно влияла на активность радона. Для четырех родников наблюдалось заметное повышение удельной активности радона в зимне-весенний период. Наиболее сильные колебания активности радона отмечены в роднике Северский – от 50 до 154 Бк/л, т. е. разница между максимальным и минимальным значениями составила 3,1 раза, что связано с особенностями данного родника – низким дебетом и наличием застойной зоны. Таким образом, для более надежного принятия решения о пригодности использования воды из того или иного родника для питьевых целей целесообразно проводить хотя бы несколько измерений в различное время года.

В 20 родниках были определены удельные активности Ra-226. Установлено, что только в четырех родниках активность Ra-226 статистически достоверно отличалась от нуля, тогда как в большинстве случаев она была ниже предела обнаружения (0,2–0,3 мБк/л). Наибольшая активность Ra-226 составила $1,03 \pm 0,27$ мБк/л. Рассчитано, что доза внутреннего облучения за счет ежедневного употребления такой воды составит $0,21 \pm 0,05$ мкЗв/год. В целом, можно констатировать, что радиационный риск от природных радионуклидов в родниковых водах существует только в связи с Rn-222, тогда как риск, связанный с присутствием U-238, Th-232 и Ra-226, можно считать пренебрежимо малым.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660055.

СОРБЦИЯ ИОНОВ Sr(II) ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Иошин А.А., Волков И.В., [Поляков Е.В.](#)

*ИХТТ УрО РАН, 620108, Екатеринбург, ул. Первомайская 91,
polyakov@ihim.uran.ru*

Сорбционные материалы, выпускаемые российскими предприятиями в промышленном масштабе для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) низкого и среднего уровня активности от стронция, представлены фосфатами титана, циркония [(1)]. Потенциально пригодными для дезактивации являются материалы группы слаборастворимых фосфатов кальция, выпускаемые в промышленных масштабах [(2), (3)]. Доклад посвящён теоретической и экспериментальной проверке данного положения на примере β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, (трикальцийфосфат, ТСР). По показателям химической устойчивости и растворимости фосфатов кальция в водных растворах в присутствии гуминовых кислот (ГК) ТСР занимает промежуточное положение между гидроксилapatитами $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (ОНАр) и другими фосфатами кальция [(4)]. Моделирование растворимости ТСР (программа SCH Chemistry 8) с учётом всех вероятных ионных частиц $\text{Ca}(\text{II})$ и фаз известных фосфатов кальция показало, что ТСР является потенциально перспективным сорбентом по отношению к ионам $\text{Sr}(\text{II})$, но в водных растворах в условиях равновесия частично переходит в фазы CaHPO_4 (DCPD) при $\text{pH} < 7$ и ОНАр при $\text{pH} > 8$. Ионный состав раствора зависит от присутствия трёх фаз – DCPD – ОНАр – ТСР, отношение (Ca/P) в растворе изменяется от 1.00 до 1.33. Экспериментально полученные изотермы растворимости ТСР в растворах с фоновым электролитом NaNO_3 в зависимости от pH, концентрации гуминовых кислот (ГК) показали, что в области pH 3-11 отношение (Ca/P) в растворе с определяют два соединения (DCPD) – (ОНАр). Согласно данным ЯМР (^{31}P), рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии исходного ТСР и экспонированного двое и более суток в водном растворе материала, фазовый и химический состав соответствует β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и не обнаруживает продуктов адсорбции ГК. При этом, отношение (Ca/P) в равновесном растворе зависит от pH и изменяется от 1.0 ($\text{pH} < 7$) до 1.6 ($\text{pH} > 8$). Это согласуется с результатами термодинамического моделирования в системе фаз DCPD – ОНАр – ТСР. Изотермы сорбции $\text{Sr}(\text{II})$ фосфатом при pH 7-9 представляет два последовательных процесса: 1 – перенос в фазы DCPD – ОНАр ($K_d(\text{Sr}) \sim 2 \cdot 10^3$ мл/г), 2 – перенос в ТСР ($K_d(\text{Sr}) \sim 2 \cdot 10^2$ мл/г). Процесс протекает в поверхностном слое зёрен ТСР. Экспериментально установлено, что ТСР является эффективным сорбентом микроколичеств $\text{Sr}(\text{II})$, коэффициент распределения в природных растворах $K_d(\text{Sr})$ составляет $2 \cdot 10^3$ мл/г в диапазоне pH 7-11 и не зависит от концентрации ГК в диапазоне 0-150 мг/л.

Литература

1. В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, В. О. Каптаков. //Радиоактивные отходы. 2020 г., Т. 4, 13, стр. 80-89.
2. Л.Н. Щегров. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев: Наукова Думка, 1987.
3. Yu. Nishiyama et.al. //J Radioanal Nucl Chem. 2016. V. 307, P.1279–1285.
4. Tung, M.S. Calcium phosphates: structure, composition, solubility, and stability. Z. Amjad (Editor). Calcium phosphates in biological and industrial systems. Kluwer Academic Publisher, 1998. 5. I.L. Shashkova, A.I. Ivanets, N.V. Kitikova, M. Sillanpää. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017 г., Т. 80, стр. 787–796.

Работа выполнена по плану Минобрнауки России, тема АААА-А19-119031890028-0.

«ГОРЯЧИЕ» ЧЕРНОБЫЛЬСКИЕ ЧАСТИЦЫ СЕВЕРНОГО СЛЕДА: УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ

Полякова Т.Р.,^а Власова И.Э.,^а Япаскурт В.О.,^а Ханеманн П.,^б ван Ээртен, Д.,^б Вальтер К.,^б Никитин А.Н.^в

^аМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, 1с10, Ленинские Горы, Москва, Россия, 119991
poliakova.radiochem@mail.ru

^бУниверситет Лейбница, Ганновер, Германия

^вИнститут радиобиологии Национальной академии наук Республики Беларусь

Чернобыльская авария привела к выбросу топлива и продуктов его выгорания в окружающую среду в различных направлениях и формах. Одной из наиболее значительных форм являются «горячие» частицы – мелкие радиоактивные частицы, активность которых значительно выше фоновой. Морфология частицы и характер миграции радионуклидов в ней напрямую зависят от ее состава.

Отбор торфяной почвы проходил в районе Масаны, Полесский государственный радиационно-экологический заповедник, Беларусь – в 12 км к северу от Чернобыльской АЭС. Поиск и выделение «горячих» частиц из почвенной пробы включали следующие этапы: цифровая радиография с запаасающими пластинами, альфа-трековая радиография с твердотельным трековым пластиковым детектором, анализ РЭМ-РСМА (рис.1) и извлечение микроманипулятором, встроенным в РЭМ, для некоторых частиц.

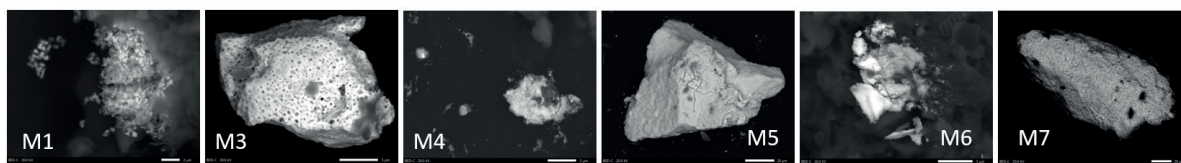


Рисунок 1. РЭМ изображения урановых «горячих» частиц.

После извлечения одной из «горячих» частиц микроманипулятором были определены отношения изотопов урана и плутония методами ВИМС и РИМС. Выгорание топлива частицы составило 15,1 МВт-сут/кг(U). Это значение коррелирует с данными для наиболее распространенных значений выгорания топлива в Чернобыле, оно является высоким для топлива в данном типе реакторов.

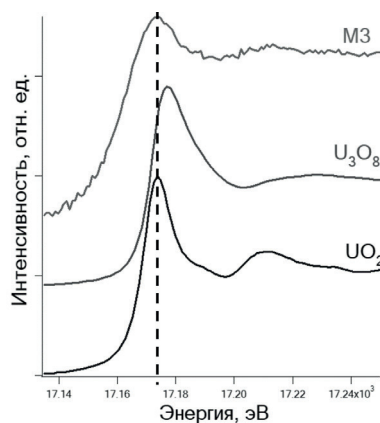


Рисунок 2. XANES спектр частицы М3, сопоставленный со спектрами стандартных образцов оксидов урана.

Частицы северного чернобыльского следа могут быть достаточно стабильными морфологически и химически после 35 лет пребывания в окружающей среде. Это доказывают результаты анализа тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (рис.2), где положение максимума спектра частиц М3 соответствует положению максимума диоксида урана, что говорит об отсутствии окисления в течение всего времени нахождения в условиях окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-20051) и Министерства образования и науки (грант № 075-15-2019-1891).

ОКСИДЫ УРАНА КАК ПРОСТЕЙШИЕ МОДЕЛИ ТОПЛИВНЫХ «ГОРЯЧИХ» ЧАСТИЦ: РАСТВОРЕНИЕ В ИМИТАНТАХ ЖИДКОСТЕЙ ОРГАНИЗМА И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Полякова Т.Р.,^а Власова И.Э.,^а Тригуб А.Л.,^б Япаскерт В.О.,^а Аверин А.А.,^б Калмыков С.Н.^а

^аМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, 1с10, Ленинские Горы, Москва, Россия, 119991
poliakova.radiochem@mail.ru

^бНИЦ «Курчатовский институт»

^вИнститут физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

Одной из основных долгосрочных опасностей для человека от последствий ядерных взрывов, аварий на атомных электростанциях и использования обедненного урана в боеприпасах являются так называемые «горячие» частицы – в значительной степени радиоактивные микронные и субмикронные частицы. Влияние на организм человека и животного таких частиц при попадании в дыхательную или пищеварительную систему зависит от радиоактивности частицы, ее состава и кинетической стабильности. Реальные «горячие» частицы урана затруднительно исследовать в лабораторных условиях из-за сложности их поиска в почве и содержания в них большого количества продуктов деления и трансурановых элементов. Поэтому лучший способ изучить их поведение в различных условиях – проводить исследования растворимости оксидных моделей «горячих» частиц в имитантах жидкостей организма и окружающей среды.

С использованием различных методик были синтезированы оксиды урана в основных и промежуточных степенях окисления: UO_2 , $UO_{2.05}$, U_4O_9 , U_3O_7 , U_3O_8 , UO_3 . Полученные оксиды выдерживались в различных жидкостях на протяжении времени, соответствующего реальному времени нахождения такого рода частиц в той или иной среде: в имитаторе желудочной жидкости 2 часа, кишечной – 4 часа, легочной – 1 месяц и в имитаторе дождевой воды – 2 месяца. В результате были проведены исследования методами XANES- и EXAFS-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния для определения изменений, произошедших в локальном окружении, и степени окисления урана в оксидах при нахождении в жидкостях.

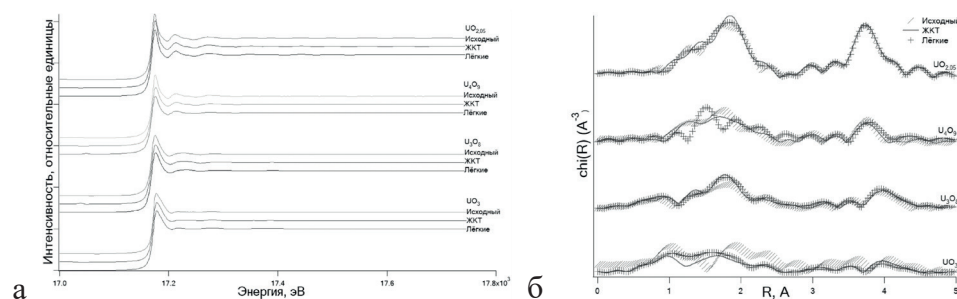


Рисунок 1. (а) XANES, (б) EXAFS спектры некоторых оксидов урана до и после растворения

По результатам анализа XANES спектров изменений обнаружено не было, при этом на EXAFS спектрах наблюдаются значительные изменения в первой кислородной сфере на расстоянии 1-2 Å и небольшие сдвиги в связи U-U на расстоянии около 4 Å (рис.1). При этом в легочной жидкости происходят наиболее значительные изменения. Таким образом, оксиды урана в разных степенях окисления неустойчивы к воздействию имитантов жидкостей организма и окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-20051) и Министерства образования и науки (грант № 075-15-2019-1891).

Авторы выражают глубокую благодарность д.ф.-м.н. проф. Кристине Квашниной и к.г.-м.н. Елене Базаркиной за неоценимую помощь в получении спектров XAFS.

БИОАККУМУЛЯЦИЯ АМЕРИЦИЯ БАКТЕРИЕЙ *SHEWANELLA XIAMENENSIS* DCB 2-1

Попова Н.М., Сафонов А.В., Бессонов А.А., Федосеев А.М.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.
missis_96@mail.ru

Радиационные аварии и хранение радиоактивных отходов в хранилищах без использования современных требований к безопасности являются причиной попадания долгоживущих радионуклидов в окружающую среду. На сегодняшний день одной из перспективных технологий иммобилизации радионуклидов на загрязненных территориях является биоремедиация с использованием физиологических возможностей растений, грибов, микроорганизмов. Для эффективной очистки загрязненных территорий необходимо понимание фундаментальных основ биохимических и биогеохимических процессов иммобилизации и удаления радионуклидов, с учетом химических и физико-химических особенностей каждого радионуклида. Если для биоремедиации урана накоплен большой объем фундаментальных и практических знаний, то одним из наиболее малоизученных актинидов является америций [1], который может оказывать серьезный радиотоксический эффект на живые организмы.

Целью данной работы являлась оценка радиотоксического эффекта Am-241 для бактерий *Shewanella xiamenensis* DCB 2-1, а также оценка особенностей биопреципитации этого радионуклида в клетках. В нашей работе была использована чистая культура *Shewanella xiamenensis* DCB 2-1, выделенная из подземных вод в районе законсервированного поверхностного хранилища жидких радиоактивных отходов (г. Северск, Томская обл.).

В рамках данной работы была проведена оценка толерантности клеток *Shewanella xiamenensis* DCB 2-1 к Am-241. Предельная концентрации Am-241, при которых прекращается жизнедеятельность клеток *S. xiamenensis* DCB 2-1, составила $3,66 \cdot 10^{-4}$ М/л. Установлено, что при добавлении Am к биомассе происходит его количественное удаление из раствора. 85-99% америция находилось в малорастворимом осадке в зависимости от исходной концентрации. С использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) микротомированных клеток *S. xiamenensis* DCB 2-1 обнаружены агрегации металла на поверхности клетки, при этом в цитоплазму металл не попадал. Также обнаружено комплексообразование америция в растворе с продуктами жизнедеятельности микроорганизмов. Механизм взаимодействия с полисахаридом *S. xiamenensis* DCB 2-1 рассмотрен на примере неодима, химического аналога Am методом ИК-спектроскопии.

Литература

1. Ferreira R.V., et al. Influence of americium-241 on the microbial population and biodegradation of organic waste. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, **9**, pp. 209-216. 10.1007/s10311-009-0266-2.

ПОДХОД К ОБОСНОВАНИЮ АЭРОЗОЛЬНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ В АТОМНОЙ ОТРАСЛИ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

Припачкин Д.А. ^{а,б}

^а ЧУ «Наука и инновации», г. Москва, ул. Большая Ордынка, д. 24

^б НИЯУ «МИФИ», г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

DmAlPripachkin@rosatom.ru

В докладе представлен модельно-измерительный подход (МИП) для обоснования аэрозольной безопасности, т.е. состояния защищенности жизнедеятельности человека, окружающей среды и технологических процессов от воздействия аэрозолей, в том числе и для инновационных ядерных технологий в атомной отрасли. В целом предлагаемый модельно-измерительный подход к обеспечению аэрозольной безопасности состоит из 3 основных блоков: 1) объекты (предприятия), 2) окружающая среда (атмосфера), 3) зона дыхания человека (персонал и население) (Рис.1).



Рисунок 1 МИП (общая схема)

Такой подход должен включать как уже имеющиеся измерительные и расчетные возможности, так и дополненные элементы, необходимые для эффективного мониторинга и прогнозирования поведения физико-химических параметров радиоактивных аэрозолей. В докладе будут подробно описаны дополнительные новые элементы подхода в существующих системах мониторинга в гидродинамических потоках технологических пространств, в атмосфере и зоне дыхания человека, что позволит получить данные о спектре размеров частиц радиоактивного аэрозоля. На примерах будет показана реализация предложенного подхода на практике.

Полномасштабное внедрение инновационных ядерных технологий, являющихся источниками радиоактивных аэрозолей с новыми характеристиками, невозможно без обоснования аэрозольной безопасности, которую способен обеспечивать предложенный модельно-измерительный подход, ориентированный на сопряжение современных моделей поведения аэрозолей и средств измерений, в том числе, на основе использования цифровых технологий в области моделирования и проектирования средств измерений аэрозолей.

Предложенный подход отличается принципом аддитивности и может быть распространен на другие отрасли промышленности, в которых технологические процессы сопровождаются образованием аэрозолей.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ ПОСЛЕ ИХ СОРБЦИИ НА ГОРИЗОНТАХ ПОЧВ ИЗВЕСТНОГО СОСТАВА 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,
rzhevskaja.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_{IHg} , 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. Rzhavskaja 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 Междисциплинарная научно-образовательная школа Московского университета «Планета будущего и глобальные изменения окружающей среды».

СОРБЦИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ НА МИНЕРАЛАХ ТРЕЩИНОВАТЫХ ПОРОД НИЖНЕКАНСКОГО ГРАНИТОИДНОГО МАССИВА В УСЛОВИЯХ ПГЗРО

Родионова А.А.,^{а,б} Власова И.Э.^б, Япаскурт В.О.^б, Неволин Ю.М.^б, Петров В.Г.^б

^а ГЕОХИ РАН, 119991, Москва, Косыгина, д. 19
skigirla@mail.ru

^б МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

В настоящее время в России реализуется проект по созданию пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) 1-ого и 2-ого класса на участке «Енисейский» в зоне экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива на территории Красноярского края. Одним из наиболее значимых факторов, влияющих на безопасность захоронения радиоактивных отходов в кристаллических породах, является наличие в них трещиноватых зон, которые могут быть как основными путями миграции радионуклидов, в случае их проницаемости, так и содержать тонкодисперсные вторичные минералы, преимущественно удерживающие радионуклиды. Установление вклада отдельных минералов в сорбцию радионуклидов вмещающей породой поможет проводить более детальное моделирование миграции радионуклидов в районе будущего захоронения.

Сорбционные свойства трещиноватых образцов пород участка «Енисейский» были изучены по отношению к ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{241}Am в растворах, имитирующих состав подземных вод в районе будущего ПГЗРО. Образцы пород были представлены цельными плашками/дисками, полученными из керновых материалов скважин Р-10 и Р-11 участка «Енисейский», и характеризовались сложным минеральным составом с наличием жил, заполненных вторичными минералами – кальцит, хлорит, цеолит. Минеральные фазы образцов были определены методами рентгено-спектрального микроанализа и рентгеновской флуоресценции с микронным разрешением.

В результате сорбционных экспериментов были получены коэффициенты распределения (K_a , мл/см²), рассчитанные на площадь поверхности исследуемых образцов. Было показано, что сорбционная способность образца породы скважины Р-11 по отношению к радионуклидам увеличивается в ряду $^{90}\text{Sr} < ^{137}\text{Cs} < ^{241}\text{Am}$, где америций является наиболее удерживаемым радионуклидом на данном образце. Данные по микрораспределению радионуклидов на поверхности образца Р-11, полученные методом цифровой радиографии, показали, что сорбция цезия и стронция преимущественно контролируется минералом хлоритом, в то время как америций равномерно сорбируется на все минеральные фазы поверхности образца.

Вклад вторичных минералов в удержание радионуклидов также был отмечен при изучении влияния температуры среды на сорбционные свойства трещиноватого образца породы из скважины Р-10. Было показано, что в интервале температур 25-90 °С цезий и стронций преимущественно сорбируется в трещинах, заполненных Са(Sr) – цеолитом и хлоритом.

Количественная оценка сорбционной эффективности отдельных минеральных фаз трещиноватых образцов была проведена с использованием метода, основанного на проведении сравнительного анализа радиограммы, характеризующей микрораспределение радионуклидов по поверхности образца породы, с РЭМ-изображением, на котором были выделены определенные минеральные фазы.

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

РАДИОЕМКОСТЬ ЭКОСИСТЕМ ВОДОЕМОВ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ «МАЯК» ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ

Рожкова А.К.^а, Кузьменкова Н.В.^а, Власова И.Э.^а, Пряхин Е.А.^б, Калмыков С.Н.^а

^аМГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра радиохимии,
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1 с.10,
rozhkovaak@gmail.com

^бФГБУН Уральский научно-практический центр радиационной медицины ФМБА России,
454076, г. Челябинск, ул. Воровского, 68а

Актиниды попали в окружающую среду после испытания ядерного оружия и ядерных аварий, также они присутствуют в стоках с ядерных установок при нормальной эксплуатации. Изучение возможных путей миграции актинидов, в том числе их распределение в абиотических и биотических компонентах пресноводных экосистем, является важным и обязательным компонентом оценки экологического риска радиоактивного загрязнения окружающей среды. Для консервации и успешной реабилитации таких водоемов необходима информация о физико-химических формах радионуклидов, что определяет их миграционное поведение. Задачами работы было определение форм нахождения актинидов, значений отношения концентраций (ОК) и коэффициентов распределения (Kd), усовершенствование модели и понятия радиоемкости, а также расчет значений мощности поглощенной дозы для биотических компонентов водоемов В-17 и В-4 ПО «Маяк».

Исследуемые водоёмы являются уникальными по количеству и составу радионуклидов. С помощью альфа-спектрометрии был установлен актинидный состав ($^{234,238}\text{U}$, $^{238, 239, 240}\text{Pu}$, $^{241, 243}\text{Am}$, ^{244}Cm , ^{237}Np) в следующих образцах: вода, донные осадки, зообентос, тростник южный, зоо- и фитопланктон из водоема В-17 и В-4, а также беззубка, щука и плотва, представленные только в водоеме В-4. Для контроля выхода использовали метки ^{236}Pu , ^{232}U . Были проведены неразрушающие методы анализа, которые доказали, что основной вклад в удельную активность организмов водоемов вносят налипшие частицы донного осадка: цифровая компьютерная и α -трековая радиография, оптическая и растровая электронная микроскопия.

На этапе экспериментальной части адаптирована и доработана методика выделения и разделения актинидов из проб любой матрицы: кислотное вскрытие проб (HNO_3 , HF , $\text{HCl}+\text{H}_3\text{BO}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2+\text{HNO}_3$), со-осаждение с $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, разделение с помощью экстракционно хроматографических смол (TEVA-TRU Resins). Определены показатели расширенной неопределенности, воспроизводимости, правильности и повторяемости.

Установлено пространственное распределение актинидов по водоемам В-17 и В-4. Поведение актинидов – нахождение в физико-химически умеренно и трудно мобилизуемой формах в двух исследуемых водоемах отличается из-за содержания органического вещества, с которым связывается до 50% Am и до 60% Pu (в В-4). Проведена радиоэкологическая оценка водоемов: определены значения отношения концентраций (ОК) и коэффициенты распределения (Kd) для актинидов двух водоемов. Проведено сравнение полученных результатов с базой данных МАГАТЭ. Из-за неоднородного распределения изотопов Pu в В-17 параметр Kd определен с погрешностью до 10^1 . На основании содержания актинидов в биотических компонентах водоемов рассчитаны значения мощности поглощенной дозы для В-17 (18-280 Гр/год) и В-4 (0,2 – 25 Гр/год). Усовершенствована модель и понятие радиоемкости, получены количественные характеристики водоемов, учитывающие особенности водоемов и физико-химические формы актинидов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 19-73-20051.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛУТОНИЯ И ЕГО АНАЛОГОВ ПРИ СОРБЦИИ НА МИНЕРАЛАХ

Романчук А.Ю.,^а Плахова Т.В.,^а Тригуб А.Л.,^{а,б} Светогоров Р.Д.,^б Калмыков С.Н.^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,

Москва, Россия

romanchukay@my.msu.ru

Миграционное поведение радионуклидов контролируется их физико-химическими свойствами в условиях окружающей среды, где реакции с природными компонентами (неорганические минералы и природные органические вещества) имеют первостепенное значение. Плутоний является одним из основных элементов, химическое поведение которого остается плохо прогнозируемым ввиду сложностей его химических свойств. Отсутствие единой термодинамической модели, описывающей поведение плутония, ограничивает успешное прогнозирование его миграции в окружающей среде. Предыдущие эксперименты показали протекание окислительно-восстановительных реакций и реакций образования наночастиц диоксида плутония при взаимодействии с природными системами. Поэтому для термодинамического описания необходим учет одновременно реакций хемосорбции, окислительно-восстановительных реакций и реакций образования наночастиц диоксида плутония. Церий является нерадиоактивным и более простым химическим аналогом плутония. Для церия характерны две степени окисления: Ce(III) и Ce(IV). Исследование процессов сорбции церия на минералах может помочь в определении закономерностей сорбции плутония и построить более общие закономерности.

В рамках данной работы были исследованы закономерности сорбции Ce(III) на редокс-активных и неактивных минералах: гетите (α -FeOOH), рутиле (TiO₂) и бернессите (MnO₂), а также сорбция Pu(VI) в окислительных условиях. Для экспериментов по сорбции церия в исходный раствор нитрата церия (III) была добавлена метка радиоактивного церия ($T_{1/2} (^{139}\text{Ce}) = 137,64$ д). Были проведены эксперименты по установлению зависимостей сорбции от времени и значения pH. Физико-химические формы были охарактеризованы с использованием спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS, HERFD-XANES)

Было установлено, что поверхность минерала бернессита инициирует процесс окисления церия, в отличие от α -FeOOH и TiO₂, что подтверждается результатами спектроскопии рентгеновского поглощения и характером сорбционного поведения. Реакция окисления церия сопровождается образованием наночастиц CeO₂ на поверхности твердой фазы, аналогично случаю с плутонием. При этом образование этих наночастиц зависит от значения pH и общей концентрации церия в системе.

В случае сорбции Pu(VI) при окислительных значениях потенциала удалось стабилизировать шестивалентные формы плутония на поверхности гетита. Полученные данные были сопоставлены с ранее полученными сведениями и предложено их термодинамическое описание.

Литература

1. Romanchuk A.Yu. et al., *Radiochim. Acta*, 2016,104(12), 843-851
2. Romanchuk A.Y. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, 121, 29-40.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-20083.

МИКРОБНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ БОЛОТ С НИТРАТНЫМ И УРАНОВЫМ ЗАГРЯЗНЕНИЕМ ДЛЯ IN SITU БИОРЕМЕДИАЦИИ

Сафонов А.В.^а, Богуславский А.Е.^б, Шварцева О.С.^б, Артемьев Г.Д.^а, Попова Н.М.^а, Зеленина Д.А.^а, Машкова Д.М.^б

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, alexeysafonof@gmail.com

^бИнститут геологии и минералогии имени В.С. Соболева Российской академии наук 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3

Загрязнение болот вблизи химических предприятий Сибири является серьезной проблемой, поскольку низкая биологическая продуктивность подобных экосистем ввиду анаэробных условий и тенденции к закислению приводит к замедлению процесса их самоочистки. Еще одной проблемой является их глубокое промерзание в условиях Сибири, что приводит к значительному снижению интенсивности процессов в осенне-зимне-весенний период. В данной работе приведена биогеохимическая характеристика двух природно-техногенных болотных систем, приведены данные о микробном составе вод, находящихся в зоне воздействия шламохранилищ низкорadioактивных отходов ОАО «НЗХК» (Новосибирская обл.) и АО «ЭХЗ» (Зеленогорск, Красноярский край). Длительная инфильтрация растворимых компонентов отходов через подземные воды привела к загрязнению болот высокоминерализованными сульфатно-нитратными растворами и ураном. В болотных водах обнаружено метаболически разнообразное микробное сообщество, включающее микроорганизмы цикла железа, азота и серы. Обнаружена высокая численность анаэробных микроорганизмов восстановительной ветви цикла серы, азота и железа. В пробах из болота ЭХЗ доминировали бактерии цикла серы рода *Acidithiobacillus*, в пробах из болота НЗХК доминировали нитрат- и железовосстанавливающие бактерии рода *Pseudomonas* и органотрофные бактерии, способные разлагать сложные органические вещества. Классические бактерии цикла серы обнаружены не были.

Для болотных систем одним из способов биоремедиации может быть создание проницаемого фильтрационного барьера, в котором будут создаваться оптимальные условия для развития микроорганизмов, удаляющих соединения азота и восстанавливающих серу с образованием сульфидных минералов. Снижение Eh, в свою очередь, будет способствовать восстановлению UO_2^{2-} до UO^{2-} с последующим его осаждением в виде гидрооксидов. Носителем для развития микроорганизмов могут являться недорогие высокопроницаемые материалы, среди которых керамзит, перлит, цеолит и др. В условиях болота НЗХК проведена серия натуральных экспериментов, моделирующих проницаемый барьер, основой которого служил керамзит с различными добавками. Источником легкоусвояемого для микроорганизмов органического вещества служил крахмал. Удалось создать несколько локальных зон с активными микробными процессами, способствующими иммобилизации урана. В ходе эксперимента происходит формирование мелкокристаллической сульфидной фазы железа с высоким содержанием урана, до первых процентов. Показано, что стимуляция микробного сообщества позволит создавать комплексные биогеохимические барьеры и существенно усилить иммобилизующий потенциал таких систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 20-05-00602 А)

ПОВЕДЕНИЕ УРАНА ПРИ БИОРЕМЕДИАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С НИТРАТНЫМ И АММОНИЙНЫМ ЗАГРЯЗНЕНИЕМ

Сафонов А.В.^а, Артемьев Г.Д.^а, Попова Н.М.^а, Бандурин А.Д.^а, Болдырев К.А.^б

^а*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, alexeysafonof@gmail.com*

^б*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук 115191, г. Москва, Большая Тульская ул., д. 52*

Функционирование поверхностных шламохранилищ и хранилищ радиоактивных отходов, сооруженных в середине XX века, привело к локальному загрязнению подземных вод растворимыми макро- и микрокомпонентами отходов за счет процессов инфильтрации через стенки и сезонных переливов. Значительные превышения значений ПДК на ряде предприятий наблюдаются для нитратов, сульфатов, аммония и урана. Согласно современным требованиям к безопасности, разрабатываются и проводятся мероприятия по консервации подобных объектов и ремедиации близлежащих территорий. Одним из перспективных методов ремедиации подземных вод является биоремедиация с использованием метаболического потенциала аборигенных микробных сообществ, способных эффективно удалить азотные загрязнения и снижать редокс-потенциал системы, что способствует осаждению урана в малорастворимых формах.

В данной работе на основе результатов лабораторных и полевых исследований приводятся данные по поведению урана в процессе биоремедиации участка вблизи шламохранилищ ОАО «ЧМЗ» (Глазов, Удмуртия) и хранилища РАО ОАО «СХК (Томская область). В результате однократного нагнетания в верхний водоносный горизонт смеси сложных и простых субстратов (сахар, меласса, молочная сыворотка, ацетат), а также фосфатов, произошла активация микробного сообщества, что привело к значительному снижению концентраций нитрат-ионов и заметному удалению ионов аммония. Во всех пробах зафиксировано снижение редокс-потенциала системы в восстановительную область, что влияет на уменьшение миграционной активности урана за счет его восстановления. В результате комплексного микробного воздействия зафиксировано восстановительное растворение железа и осаждение сульфатов в виде сульфидных фаз. Наблюдался выход аморфных гидроксидно-алюминиевых и кремниевых фаз, являющихся продуктами биогенного растворения глинистых минералов. Состав осадка после микробного стимулирования состоял из фаз, содержащих фосфор, кальций, железо и серу, составляющих основу биогеохимического барьера для урана *in situ*. Установлено, что образование микробных метаболитов приводит к снижению риска коллоидного и псевдоколлоидного транспорта урана за счет коагуляции глинистых и железистых частиц. Отмечена важная роль микробного обрастания и биогенного преобразования состава пород водоносного горизонта в иммобилизации урана на органических биопленках и новообразованных минеральных фазах. Термодинамическое моделирование описанных геохимических процессов с использованием нескольких термодинамических баз данных позволило получить представление об основных минеральных фазах (железистых, урановых, фосфатных и др.) сформировавшегося биогеохимического барьера и рассчитать условия его устойчивости в изменяющихся условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Грант № 22-24-00701)

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СОРБЦИЮ РАДИОНУКЛИДОВ НА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ

Семенкова А.С.^а, Кадакина А.В.^а, Тонян И.Р.^а, Крупская В.В.^б, Романчук А.Ю.^а, Калмыков С.Н.^а

^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 10
semenkova.radiochem@gmail.com*

^б *ИГЕМ РАН 119017, Москва, Старомонетный переулок, 35 строение 2*

С развитием единой государственной системы обращения с радиоактивными отходами (РАО) и реализацией большого числа проектов консервации и захоронения РАО стала очевидной важная роль в обеспечении долгосрочной безопасности специальных глинистых материалов для создания и восстановления инженерных барьеров. Для оценки способности различных глин удерживать радионуклиды необходима информация о механизмах химических реакций на границе раздела минерал / вода, протекающих в широком диапазоне условий окружающей среды, и физико-химических формах радионуклидов. Сложность изучения данной системы обусловлена, в том числе, неоднородностью и многокомпонентностью как природных глин, так и водного раствора. В работе рассмотрены закономерности сорбции компонентов РАО, характеризующихся высокой миграционной способностью и радиотоксичностью, на перспективных материалах барьеров безопасности – бентонитовых глинах и каолините месторождений РФ и СНГ, а также их смесях.

Были рассмотрены и обобщены основные факторы, определяющие сорбцию – строение основного глинистого минерала (1:1 или 2:1), присутствие примесных минералов (иллита, оксидов железа), соотношение т:ж и состав раствора на сорбцию. Обнаружено существенное влияние на связывание радионуклидов повышение концентрации катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} в растворе при взаимодействии с образцами глин.

Показано, что поведение Cs(I) значительно определяется структурой [1] и распределением заряда по алюмосиликатным слоям образца, и сильно снижается в присутствии конкурирующих катионов в растворе [2]. Сорбция Np(V) слабо зависит от структуры глины, но большое значение на сорбцию актинида оказывает присутствие примесей оксигидроксидов железа. Механизм сорбции Eu(III) сильно зависит от ионной силы раствора, и при высокой ионной силе (выше 0,1М) и присутствии оксидов железа, и структура глинистого минерала оказывают значительное влияние на связывание [3]. В случае сорбции U(VI) существенной разницы между изученными образцами обнаружено не было, большее влияние оказывает состав и pH раствора [1].

Проведено термодинамическое моделирование сорбции Cs(I), Eu(III), Np(V), U(VI) на глинах в широком диапазоне экспериментальных условий. Предложенный подход может быть применен для прогнозного моделирования миграции радионуклидов на загрязненных территориях.

Литература

1. Семенкова, А.С. Ильина О.А., Крупская В.В., Закусин С.В., Доржиева О.В., Покидько Б.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Вестник МГУ, 2021, **1**, 4–10.
2. Semenikova A., Seregina I., Bolshov M., Krupskaya V., Romanchuk A., Kalmykov S. *Applied Clay Science*, 2018, **166**, 88–93.
3. Verma P., Semenikova A., Krupskaya V., Zakusin S., Mohapatra P., Romanchuk A., Kalmykov S., *Applied Clay Science*, 2019, **175**, 22–29.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 20-73-00135)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СОРБЦИИ НЕПТУНИЯ НА ПОЧВАХ ИЗВЕСТНОГО СОСТАВА

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

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

Актуальной проблемой ядерной энергетики является изолирование от окружающей среды радиоактивных отходов (РАО) различного состава. В долгосрочной перспективе основными дозообразующими компонентами РАО будут долгоживущие радионуклиды, к которым относится ^{237}Np [1]. При этом Np(V) обладает высокой мобильностью ввиду присутствия его в форме диоксокатиона NpO_2^+ . Для прогнозирования миграции нептуния в окружающей среде важно понимание и численное описание его взаимодействия с основными природными средами. Целью данной работы стало определение механизмов взаимодействия Np(V) с различными горизонтами почв известного состава.

В данной работе в качестве источников получения информации о механизмах сорбции $^{237}\text{Np(V)}$ использовались зависимости сорбции от pH, времени, ионной силы раствора, данные спектроскопических методов характеристики (спектроскопия рентгеновского поглощения), а также метод последовательного выщелачивания, заключающийся в проведении последовательных обработок образца в порядке усиления агрессивности условий воздействия для получения распределения активности элемента по фракциям почвы. В качестве используемой методики 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 охарактеризованных горизонтах почв Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника. Выявлено, что для нижних горизонтов сорбция реализуется по механизму комплексообразования. Сорбция Np(V) зависит от значения pH, увеличиваясь в диапазоне от 2 до 8. Для образцов верхнего горизонта почвы, богатых природным органическим веществом, наблюдалось отличное от других горизонтов сложное сорбционное поведение: медленное увеличение сорбции во всем исследуемом диапазоне значений pH. Предполагаемым объяснением такого поведения является восстановление Np(V) до Np(IV) . Получено распределение активности нептуния по фракциям почвенного горизонта, свидетельствующее о разных формах нахождения радионуклида на различных горизонтах. Показано, что, хотя предпочтительной фракцией для всех горизонтов является недоступная, в случае верхнего горизонта почвы заметно повышена доля нептуния во фракции, связанной с органическим веществом. Проведено термодинамическое моделирование сорбции нептуния на индивидуальных компонентах почв и учет их совместного присутствия.

Литература

1. Zhao P. et al. *J. Environ. Rad.*, 2014, **137**, 163–172.
2. Tessier P.A., Campbell P.G.C. *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 7.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

СИНТЕЗ ОКСИДОВ УРАНА КАК ПРОСТЕЙШИХ МОДЕЛЕЙ ТОПЛИВНЫХ УРАНОВЫХ «ГОРЯЧИХ» ЧАСТИЦ

Смирнова А.Д.,^а Полякова Т.Р.,^а Неволин Ю.М.,^б Тригуб А.Л.,^в Аверин А.А.,^б Власова И.Э.^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1,
e-mail: salexa2807@mail.ru

^бИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31

^вНИЦ Курчатовский институт, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

«Горячие» частицы возникают в окружающей среде из-за атмосферных и наземных ядерных испытаний или в результате аварий на атомных электростанциях. Такие частицы обладают способностью легко распространяться в воздушной и водной средах, как в поверхностных, так и в грунтовых водах. Топливные «горячие» частицы, которые возникают в результате аварий с разрушением активной зоны реактора, в случае уран-диоксидного топлива состоят преимущественно, из оксидов урана, причем уран находится в них в различном окислительном состоянии. Важной научной задачей является исследование поведения урановых «горячих» частиц в различных средах для предсказания их миграционного поведения в окружающей среде и растворимости в жидкостях организма человека. Поскольку «горячие» частицы являются уникальными объектами, значительную трудность представляет получение их широкой выборки для проведения модельных экспериментов. Именно поэтому целью данной работы стал синтез ряда оксидов урана с его различными степенями окисления, как простейших моделей «горячих» частиц, для дальнейшего исследования миграционного поведения разных оксидов урана в различных средах.

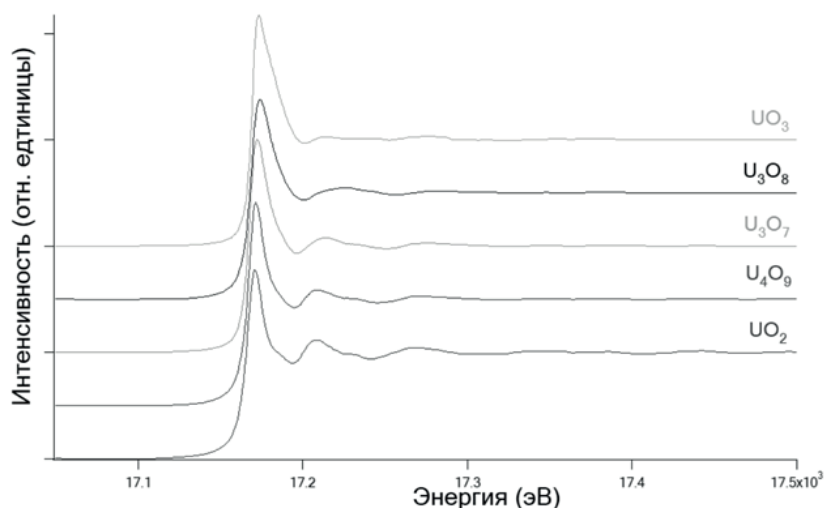


Рисунок 1. XANES-спектроскопия полученных оксидов урана

В работе были рассмотрены следующие оксиды: U_3O_7 , U_3O_8 , $\alpha-UO_3$. Все оксиды были получены методами термического разложения. Каждый из оксидов был охарактеризован с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, порошковой рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и анализа тонкой структуры спектра рентгеновского поглощения (XANES-спектроскопия). Было показано, что оксиды вписываются в линейку стандартных оксидов (рис.1), что видно по сдвигу пиков U_3O_7 , U_3O_8 и UO_3 в области более высоких энергий по сравнению со стандартными образцами UO_2 и U_4O_9 . С помощью рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния была подтверждена структура полученных оксидов, размер их частиц определен методом растровой электронной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки (грант № 075-15-2019-1891).

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАДИОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ ИЗОТОПОВ ПЛУТОНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РАДИАЦИОННОГО МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ФГУП «ПО «МАЯК»

Смирнова Е.В., Мурашова Е.Л., Крючкова К.А.

ФГУП «ПО «Маяк», Россия, 456780, г. Озерск, пр. Ленина, д. 31,
тел. (351-30) 3-71-26, факс (351-30) 3-74-45, cpl@po-mayak.ru

Подготовка проб к анализу – важная часть радиохимического выделения радионуклидов при радиационном мониторинге окружающей среды. Она вносит существенный вклад в достоверность и бюджет неопределенности конечных результатов измерений. Методы подготовки, основанные на прокаливании (или озолении) пробы и последующей обработке концентрированными кислотами, во многих случаях не приводят к полному вскрытию матрицы анализируемых проб. С целью совершенствования аналитического контроля изотопов плутония в пробах окружающей среды, в методику измерений, применяемую на ФГУП «ПО «Маяк» [1], ввели стадию микроволнового разложения проб.

Микроволновое разложение проб проводили с помощью системы Speedwave XPERT [1], выбрав программу «Soil DINEN 13346». В работе применяли смесь соляной и азотной кислот («царскую водку»), температура вскрытия составляла 180 °С, давление не превышало 35 бар.

Выбранные условия позволяют вскрывать одновременно (с использованием восьми автоклавов) пробу почвы массой 20 г, пробу растительности массой 30 г, обеспечивая определение удельной активности плутония на уровне 2,0 Бк/кг для почвы и 1,4 Бк/кг для растительности. Необходимо предварительное прокалывание проб.

Проведено сравнение методов микроволнового разложения и кислотного выщелачивания при вскрытии ряда проб почвы, растительности и приземных аэрозолей с последующим ионообменным выделением изотопов плутония. Показано, что микроволновое разложение проб не сокращает время пробоподготовки, но позволяет добиться более полного вскрытия матрицы проб. Достоверность результатов анализа плутония в почве, полученных с микроволновым разложением проб, подтвердили результаты межлабораторных сличений, в которых участвовали три независимых лаборатории.

Литература:

1. Плутоний. Методика измерений удельной и объемной активности, поверхностной активности выпадений и активности приземных аэрозолей в объектах окружающей среды с предварительным ионообменным выделением [Текст]: инструкция И.ЦЗЛ.МИ.329-2020 /ФГУП «ПО «Маяк»; Исполн.: Е.В. Смирнова. Озерск, 2020, с.- 43.
2. Авторское право BERGHOF Prodeucts + Instruments GmbH, «Speedwave XPERT. Микроволновая система разложения» - 2015 – С.-114.

ПРОЯВЛЕННОСТЬ ЯДЕРНОГО ТЕХНОГЕНЕЗА ПО ДАННЫМ ВЕРТИКАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ВЕРХОВОМ ТОРФЕ

Торопов А.С.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Москва, 119234, Ленинские горы, 1
torop990@gmail.com*

В результате аварии на Сибирском химическом комбинате (СХК), Томская область, в 1993 году, по разным оценкам в атмосферу было выброшено порядка 6,3 ГБк плутония-239 и 13-15 ТБк бета-излучающих радионуклидов, большинство из которых оказались короткоживущими. Была опробована торфяная залежь Петропавловский Рям, которая находилась на следе выпадения радиоактивных осадков, сразу после аварии. Особенностью торфяных отложений является их удобство, как стратифицированного образования, для исследований изменения геохимического состава биосистем и их мониторинга. В болотах верхового типа питание осуществляется, в основном, за счет атмосферных выпадений, что снижает количество факторов, влияющих на перераспределение элементов, и позволяет ретроспективно оценивать трансформацию окружающей среды с определенной степени надежности.

По удельной активности свинца-210 проведена датировка торфяной залежи на основе модели CRS (constant rate of supply), учитывающей как аэральное поступление свинца-210, так и привнос свинца-210, как продукта распада радона-222, поступающего из подстилающих пород. Скорость осадконакопления торфяной залежи была принята за 5 мм в год. Экспериментальные данные хорошо согласуются с данной кривой. Таким образом, слой 12-14 см будет соответствовать 1993 году, когда произошла авария на СХК, а слой 25-28 см – охватывает 1963 год, когда были остановлены наземные испытания ядерного оружия, и активность цезия-137 в глобальных выпадениях была максимальной. Распределение техногенных радионуклидов показывает, что максимальная активность цезия приурочена к слою торфа 20-30 см, который охватывает период наземных испытаний. Совершенно иное распределение наблюдалось для америция и плутония и их соотношения. Максимальная активность плутония-(239+240) в исследованном торфе составляет 120 Бк/кг сухого вещества и приурочена к слою торфа, соответствующему временному промежутку 1980-2000 гг.

Преобладающими формами нахождения цезия-137 при разделении группового состава органической массы торфа являются группы легкогидролизуемых и водорастворимых веществ, а также гуминовые вещества. Изотопы плутония примерно в одинаковых пропорциях распределились между лигнин-целлюлозной фракцией, гуминовыми веществами, легкогидролизуемыми и водорастворимыми соединениями.

По полученным данным можно говорить о том, что авария на СХК действительно четко проявлена в указанной торфяной залежи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-33-60030.

ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЕ ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ РАО

Трофимова Ю.В., Бамборин М.Ю., Тугушева Д.И.

*ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами»,
119017, Москва, ул. Пятницкая, д. 49а, стр. 2,
yvtrofimova@noraо.ru*

Обеспечение безопасности захоронения радиоактивных отходов является основной задачей, стоящей перед Национальным оператором по обращению с радиоактивными отходами (ФГУП «НО РАО»).

Захоронение радиоактивных отходов (далее – РАО) в пунктах глубинного захоронения является эффективным и безопасным способом финальной изоляции РАО. Формируемая при финальной изоляции РАО система захоронения состоит из природного геологического образования, сооружений пункта захоронения и размещенных в них РАО¹.

Определение радиационного воздействия размещаемых в пунктах захоронения РАО на население и окружающую среду осуществляется в рамках разработки обоснования безопасности, включающего оценку долговременной безопасности. Как правило, оценка долговременной безопасности выполняется путем проведения прогнозных численных расчетов.

Численные расчеты осуществляются в специализированных программных средствах, которые позволяют реализовывать взаимодействие составных частей системы захоронения в цепочке: «радиоактивные отходы – подземные воды – горные породы».

Методы гидрогеологического моделирования (геофилтрационного и геомиграционного) являются одним из основных инструментов определения влияния захораниваемых отходов на подземные воды, прогнозирования их распространения в эксплуатационных горизонтах, формирования рекомендации по оптимизации системы мониторинга, а также обоснования отдельных параметров критериев приемлемости РАО (химического и радионуклидного состава, удельной активности отходов, допустимого содержания долгоживущих радионуклидов и др.) для захоронения в конкретном пункте финальной изоляции.

На примере пункта глубинного захоронения в Ульяновской области показано применение гидрогеологического моделирования распространения компонентов РАО в геологической среде в рамках разработки обоснования безопасности и представлены результаты прогнозных расчетов.

Литература

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности» (НП-055-14).
2. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Требования к составу и содержанию отчета по обоснованию безопасности пунктов захоронения радиоактивных отходов» (НП-100-17).

ПОВЕДЕНИЕ ПЛУТОНИЯ В СИСТЕМЕ ГЕТИТ-ПРИРОДНОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Фаддеева А.С., Ржевская А.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
annafaddeeva@yandex.ru*

С начала атомной эры перед человечеством остро встал вопрос о предотвращении загрязнения окружающей среды радионуклидами. Поэтому одной из самых актуальных и современных задач является изучение миграционного поведения радионуклидов в загрязненных объектах окружающей среды. В России эксплуатируются бассейны-хранилища жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Ввиду специфики эксплуатации, в них создаются особые геохимические условия, которые определяют возможные пути миграции радионуклидов из них. При этом важно обеспечить безопасность таких объектов на весь срок их эксплуатации, а также продумать меры по дальнейшей реабилитации этих объектов и территории вокруг них.

Плутоний – один из наиболее токсичных техногенных радионуклидов, при этом обладает крайне сложными химическими свойствами. В окружающей среде основными реакциями, определяющими поведение плутония, являются реакции сорбции, комплексообразования и окислительно-восстановительные реакции. Целью данной работы стало исследование поведения в системе Pu(V)-гетит-природное органическое вещество, в том числе в условиях эксплуатации бассейнов-хранилищ ЖРО.

В работе в качестве материалов были использованы синтезированный и охарактеризованный образец гетита (α -FeOOH) и стандартные образцы гуминовых (гумат калия (Powhumus, Humintech) и фульвокислот (Fulvagra, Humintech). В ходе работы было исследовано влияние времени и значения pH на сорбцию Pu(V) в индивидуальных и тройных системах. Эксперименты проводили в диапазоне pH от 2,0 до 11,5 в растворе 0,05M NaNO₃.

Для изучения коллоидных свойств систем было проведено измерение ζ -потенциала в диапазоне pH от 2,0 до 11,5. В результате этого эксперимента было выявлено, что коллоидная система гумат калия – гетит устойчива при значениях pH от 4 и выше, система гумат калия устойчива при pH выше 9, система гетита устойчива при pH ниже 3 и выше 8. Для контроля растворения природных органических веществ была использована спектрофотометрия. Для фульвокислоты не было выявлено зависимости растворимости от pH, однако для гумата калия наблюдается увеличение растворения с увеличением значения pH.

В результате работы были получены зависимости сорбции Pu(V) в двойных и тройных системах, содержащих гуминовые и фульвокислоты и коллоидные частицы гетита. Было установлено изменение величины сорбции со временем, что свидетельствует о протекании в системе окислительно-восстановительных реакций. Также удалось установить, что присутствие природных органических веществ сильно влияет на сорбцию Pu(V) и агрегативную устойчивость коллоидной системы. Результаты последовательного выщелачивания показали, что формы нахождения плутония в тройной системе схожи с формами нахождения в бассейне-хранилище ЖРО.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-73-20083.

ОСОБЕННОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА ОБЪЕКТАХ ЯДЕРНОГО НАСЛЕДИЯ

Киселев С.М.^а, [Шлыгин В.В.](#)^а, Зозуль Ю.Н.^а, Лашенова Т.Н.^{а,б}, Ахромеев С.В.^а, Шашкова О.Б.^а,
Болотник Н.Ф.^а, Соловьева Д.А.^{а,б}

*^аФГБУ «Государственный научный центр Российской Федерации –
Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна» ФМБА России
123098, Москва, ул. Живописная 46
sergbio@gmail.com*

*^бРоссийский университет дружбы народов,
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6*

В рамках реализации Федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2030 года» осуществляется вывод из эксплуатации и реабилитация бывших береговых технических баз Военно-морского флота (БТБ), расположенных на Северо-Западе и Дальнем Востоке России. Учитывая характер деятельности, связанной с обращением с радиоактивными отходами (РАО) и отработавшим ядерным топливом (ОЯТ), программы экологического мониторинга ориентированы, главным образом, на оценку радиационного воздействия. Проведенные нами исследования загрязнения окружающей среды на этих объектах ядерного наследия выявили загрязнение подземных вод веществами радиационной и нерадиационной природы.

Измерения, отбор проб и анализ радиационных и химических параметров проб проведены в соответствии со стандартными методиками аккредитованного испытательного лабораторного центра ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна (аттестат RA.RU.21BY01). Определение искусственных радионуклидов в пробах воды выполнено спектрометрическим методом с применением радиохимического выделения изотопов. Содержание токсичных металлов определено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Результаты исследований показали, что в воде наблюдательных скважин БТБ в значимых количествах присутствуют искусственные радионуклиды ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs. Удельная активность ¹³⁷Cs не превышает уровень вмешательства (УВ) для питьевой воды. В воде неглубоких скважин (7-10 м) удельная активность ¹³⁷Cs выше, по сравнению с более глубокими (25-30 м). Обратная картина отмечена по ⁹⁰Sr. Удельная активность ⁹⁰Sr достигает значений, превышающих УВ для питьевой воды в десять раз.

Наряду с присутствием отдельных искусственных радионуклидов, в воде скважин отмечен широкий спектр токсичных металлов, содержание которых превышает ПДК. Среди них As, Tl и Be – загрязнители I класса опасности. Загрязнение металлами носит локальный характер, их концентрация в воде скважин не превышает 5 ПДК. Среди химических загрязнителей II класса опасности выявлены Cd, Ni, Pb, обладающие мутагенным эффектом. Они широко распространены в окружающей среде. Превышение ПДК для Cd в некоторых скважинах достигает 1000 раз. Полученные результаты показывают устойчивую тенденцию увеличения содержания Cd в воде скважин с глубиной, по сравнению с другими загрязнителями (Ni, Be и Pb), что согласуется с подвижностью элементов в почве. Наиболее распространенными загрязнителями III класса опасности являются Fe, Mn, Al (до 100 ПДК), в отдельных скважинах обнаружено повышенное содержание Mg, Cu и Zn (до 10 ПДК).

Результаты исследования показывают необходимость совершенствования программ экологического мониторинга на объектах ядерного наследия и расширения перечня загрязнителей в подземных и поверхностных водах. Полученные данные являются основой для оценки воздействия на окружающую среду при выводе из эксплуатации БТБ Военно-морского флота.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИАБЕЛЬНОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА НАКОПЛЕНИЯ ПЛУТОНИЯ ВНУТРИ ОДНОГО СОРТА С/Х КУЛЬТУРЫ

Эдомская М.А., Лукашенко С.Н., Шупик А.А., Шаповалов С.Г., Братухин Н.О., Краснопеев С.А.

Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии, г. Обнинск

Литературные данные по коэффициентам накопления (Кн) плутония растительностью отличаются высокой вариативностью значений – до 4 порядков. Возможно, это связано с тем, что Кн представлены для объединённых групп различных видов растений, а также получены в различных почвенно-климатических условиях. В настоящей работе исследована вариабельность Кн плутония внутри одного сорта с/х культуры.

Объектом исследования были бобы сорта «Янтарные». В качестве грунта использовали дерново-подзолистую супесчаную окультуренную почву. Эксперимент проводили в соответствии со стандартными методиками проведения вегетационных опытов в агрохимии. Проведено два вегетационных опыта по выращиванию рассматриваемой с/х культуры в разных климатических условиях:

Период выращивания 42 суток. Диапазон температур: 15-41°C, при среднем значении 27°C. Диапазон влажности воздуха: 16,5-50%, при среднем значении 43%.

Период вегетации 46 суток. Диапазон температур: 13-33°C, при среднем значении 21°C. Диапазон влажности воздуха: 33-95%, при среднем значении 62%.

Результаты анализа показали, что среднее значение Кн для бобов в первом опыте составило 0,15, в то время как во втором 0,039. Распределение частоты встречаемости Кн, обусловленное индивидуальными особенностями для бобов, во втором опыте представлено на рисунке 1.

Таким образом установлено, что вариабельность Кн внутри одного сорта с/х культуры, обусловленная климатическими факторами, достигает 3,5 раз, в то время как обусловленная индивидуальными особенностями – 75 раз.

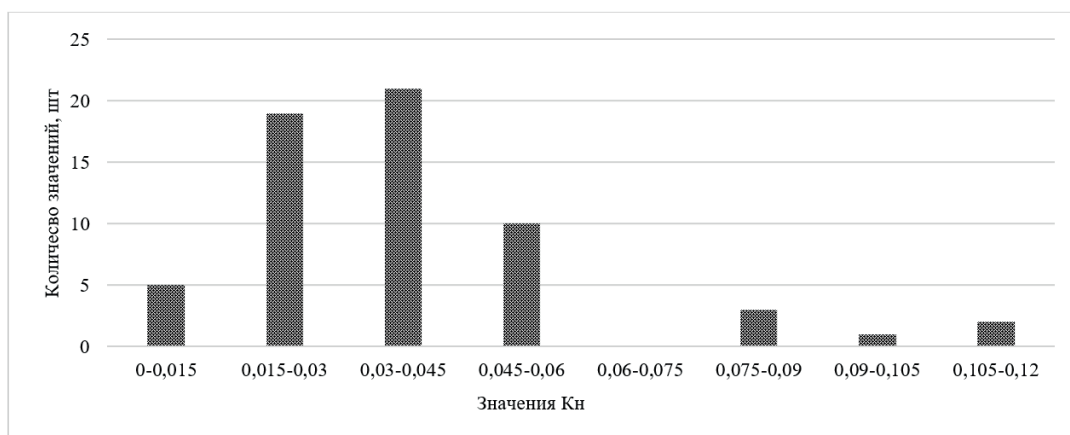


Рисунок 1. Распределение частоты встречаемости Кн $^{239+240}\text{Pu}$

АНОМАЛИИ В ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ В ПРИДОННЫХ ВОДАХ КАК ИНДИКАТОРЫ ЗАЛЕЖЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Якубович О.В.^{а,б}, Андреева А.А.^{а,б}, Смирнов И.В.^{а,б}

^аАО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», 194021, Россия, Санкт-Петербург,
2-й Муринский проспект, 28
olga.yakubovich@khlopin.ru

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

На арктическом шельфе Российской Федерации есть перспективы на открытие крупных месторождений углеводородов. Площадь арктического шельфа России — более четырех миллионов квадратных километров. Выделить на такой территории зоны, наиболее перспективные для поиска залежей, является сложной научно-практической задачей, особенно учитывая стоимость таких работ: бурение одной поисковой скважины стоит не менее пяти миллиардов рублей, а таких скважин нужны десятки и сотни. Поэтому требуется развитие новых методов и подходов для их поиска.

Благородные газы зарекомендовали себя, как отличный инструмент для решения ряда геологических задач. В настоящее время они используются для изучения динамики природных систем, определения источников вещества, реконструкции условий и скоростей миграции газов и вод, взаимодействия системы океан-атмосфера. За последние десятилетия в мировой литературе накопилось большое количество данных об изотопном составе благородных газов в различных резервуарах. Показано, что для них характерен контрастный изотопный состав (Ballentine, Burnard, 2002; Porcelli et al., 2004). Благородные газы, связанные с месторождениями углеводородов, как правило, сильно обогащены радиогенными изотопами (^4He , ^{21}Ne). В докладе будут обобщены данные по вариациям изотопного состава в различных земных резервуарах, а также будут представлены методические и технологические подходы для регистрации такого рода аномалий.

Регистрация изотопных аномалий благородных газов в придонных водах позволит составить карту развития полей углеводородов. Предложенный подход может быть использован для изучения арктического шельфа РФ и в перспективе может помочь выделить зоны, наиболее перспективные на обнаружение крупных залежей углеводородов.

Литература

1. Porcelli, D. P., Ballentine, C. J., Wieler, R. (Eds.). (2018). Noble Gases: in Geochemistry and Cosmochemistry (Vol. 47). Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
2. Ballentine, C. J., Burnard, P. G. (2002). Production, release and transport of noble gases in the continental crust. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 47(1), 481-538.

Работа выполнена в рамках аванпроекта ГК «Росатом», проект АП-22-004

ИЗОТОПНЫЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА УСТОЙЧИВОСТИ САМОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ В ТЕЧЕНИЕ МИЛЛИОНОВ ЛЕТ

Якубович О.В.^а, Ф. Стюарт^б

^а*Санкт-Петербургский Государственный университет, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб. 7/9
olya.v.yakubovich@gmail.com*

^б*SUERC, G75 0QF, Великобритания, East Kilbride, Rankine Avenue*

Захоронение радиоактивных отходов предполагает прогнозирование устойчивости хранилища и материалов, из которого оно сделано, в течение длительного времени. К настоящему моменту времени накоплено большое количество данных об устойчивости силикатов и оксидов в ходе различных геологических процессов. Намного меньше известно об устойчивости самородных металлов в приповерхностных и поверхностных условиях.

Для того чтобы оценить, как долго самородные металлы могут быть устойчивы на поверхности земли, мы определили концентрации космогенного ^3He в самородках Au, Pt₃Fe, OsIr, Cu, Ag из различных россыпных месторождений. Космогенный ^3He образуется в них при ядерном взаимодействии с космическими лучами (протоны и нейтроны) в верхних метрах земной коры.

Концентрации космогенного ^3He были измерены в более чем сотне зернах (1–3 мг) из россыпей Дальнего Востока России, Урала, Сибири, а также Канады, Австралии, Бразилии, Эквадора и Марокко. Измерения были выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения Helix SFT в SUERC. Концентрации гелия в этих металлах были пересчитаны в минимальную экспозицию зерен на поверхности Земли, исходя из скорости накопления гелия в них по методике, описанной в Yakubovich et al., 2019.

Результаты проведенных нами исследований говорят о крайне длительном пребывании некоторых зерен на поверхности Земли. Так, для некоторых россыпей платины на Урале минимальное время пребывания металла на поверхности оценивается в 30 млн лет, Дальнего Востока – в 10 млн лет, и т.д. Это позволяет, с одной стороны, предположить очень высокую устойчивость этих минералов к процессам выветривания. Но также свидетельствует о том, что антропогенное загрязнение устойчивыми металлами для определенных геологических обстановок (равнины) будет «сосредоточено» в приповерхностном слое в течении миллионов лет. Иными словами, у природы нет механизмов, которые бы позволили транспортировать и закапывать тяжелые химически устойчивые соединения, в отличие от более легких силикатных минералов.

Литература

1. Yakubovich, O. V., Stuart, F. M., Nesterenok, A. V., Carracedo, A. (2019). Cosmogenic ^3He in alluvial metal and alloy grains: Assessing the potential for quantifying sediment transport times. *Chemical Geology*, 517, 22-33.



СЕКЦИЯ 5
РАДИОХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УНОСОВ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВАО ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМОЙ ТОДГА-ФЗ

Виданов В.Л., [Алекберов З.М.](#), Кощев А.М., Котов А.Л.

*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
имени академика А.А. Бочвара», 123060 Москва ул.Рогова 5А
ZaMAlekberov@bochvar.ru*

Новые ядерные топливные циклы включают снижение долгосрочной радиотоксичности ядерных отходов путем разделения и трансмутации долгоживущих трансплутониевых элементов. Поэтому избирательное извлечение трансураниевых элементов, особенно актинидов (III) – америция и кюрия, из высокоуровневых радиоактивных отходов, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива, является актуальной проблемой. Работы по созданию процессов, позволяющих выделить америций (III) из ВАО, проводились и продолжают проводиться в Европе, США, Японии, России и других странах. Среди методов, используемых в радиохимии для разделения и концентрирования радионуклидов, особое место занимает жидкостная экстракция. Для экстракционного выделения америция и кюрия в рамках проекта «ПРОРЫВ» была предложена смесь N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид (ТОДГА) – метанитробензотрифторид (Ф-3).

Основной целью работы являлось проведение ресурсных испытаний технологической схемы и оборудования фракционирования на экстракционном стенде для определения гидродинамической стабильности и уносов органической фазы с водными потоками.

Для проведения динамических испытаний экстракционных систем в АО «ВНИИНМ» смонтирован экстракционный стенд, состоящий из аппаратов типа ЭЦ-33 производства АО «НИКИМТ-Атомстрой», общим количеством 42 ступени.

Время работы экстракционного стенда составило 31 час. За время работы стенда не наблюдалось образования осадков, устойчивых эмульсий, что говорит о высокой гидродинамической стабильности системы, а также не наблюдалось сбоев в работе оборудования.

В результате проведения работы определены уносы органической фазы с водными потоками, которые составили 44,8 г, или около 1,6 % от общего объема органической фазы в системе. При этом с рафинатом – 25,4 г (56,7 % от общего количества потерь), с реэкстрактом азотной кислоты – 1,7 г (3,8 % от общего количества потерь), с реэкстрактом ТПЭ – 8,5 г (19,0 % от общего количества потерь), с реэкстрактом РЗЭ – 9,2 г (20,5% от общего количества потерь).

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КЕРАМИКИ $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ -40%Mo

Алексеева Л.С.^а, Юнин П.А.^б, Болдин М.С.^а, Воронин А.В.^а, Орлова А.И.^а, Скуратов В.А.^в,
Исатов А.Т.^{в,г,д}, Сахаров Н.В.^а

^а Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23,
golovkina_lyudmila@mail.ru

^б Институт физики микроструктур РАН, 603087, Нижний Новгород, ул. Академическая, 7

^в Лаборатория ядерных реакций им. Флерова Объединенного института ядерных исследований,
141980, Дубна, ул. Жолио Кюри, 13

^г Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилёва,
010000, Казахстан, Нур-Султан, ул. Кажымукана, 11

^д Институт ядерной физики, 050032, Казахстан, Алматы, Алматы, ул. Ибрагимова, 1

Одним из возможных вариантов обращения с минор-актинидами (МА), накопленными в ядерном топливе в процессе его эксплуатации, является их трансмутация. Выбор инертных матриц с МА-топливом (ИТМ) обусловлен их теплопроводностью, температурой плавления, совместимостью с реакторным теплоносителем и радиационной стойкостью. В качестве таких матриц изучаются соединения со структурой граната, благодаря ее возможности к широкому изоморфизму, а также высокой радиационной стойкости. Однако весомым недостатком таких соединений является их низкая теплопроводность, для повышения которой возможен ввод дополнительных компонентов, в частности, металлов.

Целью данной работы являлось изучение радиационной устойчивости композитных керамик $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ -40об.%Mo.

Оксид $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ (YAG:Nd) со структурой граната получали методом соосаждения. Конечная температура отжига составляла 1000°C. Для получения композитного порошка YAG:Nd-40%Mo порошок YAG:Nd помещали в водный раствор, содержащий $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Полученную смесь высушивали при постоянном перемешивании при температуре 100 °C на воздухе. Сухой остаток сначала отжигали при 500°C на воздухе, а затем подвергали восстановительному отжигу в атмосфере водорода при температуре 1000 °C в течение 3 ч. Контроль фазового состава проводили методом РФА (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000).

На основе исследуемого композитного порошка получили керамику методом электроимпульсного плазменного спекания (установка DR. SINTER Model ЭИПС-625) при $T \approx 1300^\circ\text{C}$, $P = 70$ МПа, $V_{\text{нагрева}} = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Изотермическая выдержка отсутствовала. Относительная плотность полученной керамики составила 99%.

Предварительно отполированные образцы керамики YAG:Nd-40%Mo облучали тяжелыми ионами Ar ($E = 46$ МэВ), Kr ($E = 107$ МэВ) и Xe ($E = 160$ МэВ) с флюенсом в интервале $6 \times 10^{11} - 1 \times 10^{13}$ см⁻², температура образцов во время облучения не превышала 50°C. Приповерхностный слой керамики до и после радиационных испытаний исследовали методом GIXRD на лабораторном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ №21-13-00308. Рентгенодифракционные исследования образцов до и после радиационных испытаний выполнялись в лаборатории диагностики радиационных дефектов в твердотельных наноструктурах ИФМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (з/з № 0030-2021-0030). Было использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН «Физика и технология микро- и наноструктур»

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА И КАРБИДА КРЕМНИЯ

Алексеева Л.С.^а, Юнин П.А.^б, Болдин М.С.^а, Воронин А.В.^а, Орлова А.И.^а, Скуратов В.А.^в,
Исатов А.Т.^{в,г,д}

^а Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23,
golovkina_lyudmila@mail.ru

^б Институт физики микроструктур РАН, 603087, Нижний Новгород, ул. Академическая, 7
^в Лаборатория ядерных реакций им. Флерова Объединенного института ядерных исследований,
141980, Дубна, ул. Жолио Кюри, 13

^г Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилёва,
010000, Казахстан, Нур-Султан, ул. Кажымукана, 11

^д Институт ядерной физики, 050032, Казахстан, Алматы, Алматы, ул. Ибрагимова, 1

Соединения со структурой граната изучаются в качестве инертных топливных матриц для трансмутации менор-актинидов, накопленных в ядерном топливе в процессе его эксплуатации. Выбор структуры граната обусловлен ее возможностью к широкому изоморфизму, высокой радиационной устойчивостью и высокой температурой плавления. Однако существенным недостатком большинства минералоподобных соединений и структуры граната, в частности, является их низкая теплопроводность. Для ее увеличения вводятся другие компоненты: металлы, карбиды и нитриды металлов и др.

Целью данной работы являлось изучение радиационной устойчивости композитных керамик $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ -40об.%SiC.

Оксид $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ (YAG:Nd) со структурой граната получали методом соосаждения. Конечная температура отжига составляла 1000°C. Для получения композитного порошка YAG:Nd-40% SiC порошок YAG:Nd и карбида кремния перемешивали в планетарной мельнице Pulverisette 6 в изопропиловом спирте в течение 2 ч со скоростью 300 об./мин. Контроль фазового состава проводили методом РФА (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000).

На основе исследуемого композитного порошка получили керамику методом электроимпульсного плазменного спекания (установка DR. SINTER Model ЭИПС-625) при $T = 1430^\circ\text{C}$, $P = 70$ МПа, $V_{\text{нагрева}} = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Изотермическая выдержка отсутствовала. Относительная плотность полученной керамики составила 99%.

Предварительно отполированные образцы керамики YAG:Nd-40% SiC облучали тяжелыми ионами Ar ($E = 46$ МэВ), Kr ($E = 107$ МэВ) и Xe ($E = 160$ МэВ) с флюенсом в интервале $6 \times 10^{11} - 1 \times 10^{13}$ см⁻², температура образцов во время облучения не превышала 50°C. Приповерхностный слой керамики до и после радиационных испытаний исследовали методом GIXRD на лабораторном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ №21-13-00308. Рентгенодифракционные исследования образцов до и после радиационных испытаний выполнялись в лаборатории диагностики радиационных дефектов в твердотельных наноструктурах ИФМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (з/з № 0030-2021-0030). Было использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН «Физика и технология микро- и наноструктур»

РАДИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА ЖСР – «СЖИГАТЕЛЯ» МИНОРНЫХ АКТИНИДОВ

Ананьев А.В.

Решение стратегической задачи – замыкания ядерного топливного цикла – невозможно без разработки технологии утилизации минорных актинидов (α -излучающих изотопов Np, Am), вносящих наибольший вклад в радиотоксичность радиоактивных отходов ввиду значительных периодов полураспада (сотни и тысячи лет) этих радионуклидов.

Реакторная установка с жидкосольевым реактором является перспективным инструментом для дожигания минорных актинидов, накапливающихся в ОЯТ энергетических реакторов.

Одной из принципиальных задач реализации технологии дожигания МА в ЖСР является разработка оптимального варианта его топливного цикла, включающего технологии подготовки стартовой загрузки и переработки облученной в ЖСР топливной соли, обращения с РАО, газообразными продуктами деления и тритием.

В докладе представлены результаты исследований по разработке технологий топливообеспечения и переработки ОЯТ ЖСР на основе расплава трифторида плутония и фторидов минорных актинидов в солевой композиции $\text{LiF} - \text{BeF}_2$ (FLiBe). Обсуждаются научные и технологические аспекты получения топливных компонентов ЖСР – фторидов ТУЭ и несущей соли на основе $\text{LiF}-\text{BeF}_2$. Рассмотрено влияние примесного состава топливной соли на её коррозионную активность по отношению к конструкционным материалам.

Представлена перспективная технологическая схема переработки ОЯТ ЖСР на основе селективной восстановительной экстракции компонентов топлива жидким висмутом.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТРИТИЯ В КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ ЖИДКОСОЛЕВОГО РЕАКТОРА

Аникин А.С.,^а Семенов А.А.,^а Забирова Н.Е.,^а Букин А.Н.,^{а,б} Крюкова А.С.,^а Лизунов А.В.,^а
Ананьев А.В.,^а Козлова Е.В.,^а Лесина И.Г.,^а Хватов Д.М.^а

^а АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
имени академика А. А. Бочвара», 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5А,
asanikin@bochvar.ru

^б Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва Миусская пл., 9

Жидкосольевой реактор (ЖСР) – это принципиально новый тип реакторной установки, целью которого является дожигание минорных актинидов из отработанного ядерного топлива. В отличие от традиционных атомных реакторов ЖСР имеет гомогенную активную зону. Топливные добавки растворяются в несущей соли, в качестве которой рассматриваются два состава фторидов металлов: LiF-BeF₂ (Flibe) или LiF-NaF-KF (Flinak). Наличие лития в несущей соли приводит к тому, что нейтронные реакции с изотопами лития являются основными путями образования радиоактивного изотопа водорода – трития.

Благодаря высокой подвижности при рабочих температурах реактора тритий способен достаточно быстро проникать за пределы защитных барьеров и может представлять угрозу для обслуживающего персонала и окружающей среды. Для эффективного предотвращения распространения трития необходимо провести моделирование его поведения, что требует получения данных о диффузионных свойствах трития в расплавах несущих солей и конструкционном материале активной зоны.

В рамках работы были определены температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии и проницаемости, а также эффективная растворимость трития в расплавах Flibe и Flinak, а также в никелевом сплаве ХН80МТЮ – основном кандидатном конструкционном материале. Результаты представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1. Диффузионные характеристики трития в кандидатных несущих солях ЖСР

Расплав соли	Эффективная растворимость трития, моль/м ³ ·Па	Эффективный коэффициент диффузии трития, м ² /с
Flinak	$S_{Flinak, T_2} = 2,30 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{34400}{RT}\right)$	$D_{Flinak, T_2} = 1,15 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right)$
Flibe	$S_{Flibe, T_2} = 4,56 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right)$	$D_{Flibe, T_2} = 7,51 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{25400}{RT}\right)$

Таблица 2. Диффузионные характеристики трития в сплаве ХН80МТЮ

Параметр	Зависимость
Эффективный коэффициент диффузии трития, м ² /с	$D_{эф} = 7,17 \cdot 10^{-7} \cdot e^{(-49570/RT)}$
Эффективный коэффициент проницаемости трития, моль/с·м·Па ^{0,5}	$P_{эф} = 2,526 \cdot 10^{-7} \cdot e^{(-63980/RT)}$
Эффективная растворимость трития, моль/м ³ ·Па ^{0,5}	$S_{эф} = 0,352 \cdot e^{(-14120/RT)}$

РЕЗУЛЬТАТЫ НИОКР ПО СОЗДАНИЮ ТЕХНОЛОГИИ И ИЗГОТОВЛЕНИЮ НА ФГУП «ГХК» ТАБЛЕТИРОВАННОГО РЕМИКС-ТОПЛИВА ДЛЯ РУ ВВЭР-1000

Апальков Г.А., Баранов О.Г., Карпенко А.А.

*ФЯО ФГУП «Горно-химический комбинат»,
662972, Железногорск, ул. Ленина 53,
sibghk@rosatom.ru*

Одним из перспективных видов рециклируемого топлива для реакторов ВВЭР является РЕМИКС-топливо, содержащее смесь выделенных при переработке ОЯТ плутония и регенерированного урана^{1,2}. Рециклирование урана и плутония, как решение проблемы накопления ОЯТ, позволит в полной мере использовать энергетический потенциал содержащихся в ОЯТ делящихся материалов в рамках создания в РФ двухкомпонентной ядерной энергетической системы с реакторами типа БН и ВВЭР в замкнутом ядерном топливном цикле.

В рамках реализации утвержденной в 2017 году программы «Реферирование РЕМИКС-топлива для организации его продвижения на зарубежные рынки» в 2020 году была сформирована кооперация для производства первой в РФ опытной партии из 6 ТВС-2М с РЕМИКС-топливом. В сформированной кооперации изготовленная на ФГУП «ГХК» партия таблеток РЕМИКС-топлива передана в сентябре 2021 года на АО «СХК» для дальнейшей фабрикации твэлов и ТВС. В ноябре 2021 года опытная партия из 6 ТВС-2М с РЕМИКС-топливом поставлена для опытно-промышленной эксплуатации на блоке № 1 Балаковской АЭС.

Ключевые результаты выполненного на ФГУП «ГХК» НИОКР.

Изготовлена партия таблеток РЕМИКС-топлива в необходимом для изготовления 6 ТВС-2М количестве (более 3 тонн).

Вновь разработаны и (до)аттестованы более 10 методик выполнения измерений (к применяемым для контроля МОКС-топлива РУ БН-800) заданных параметров таблеток РЕМИКС-топлива для РУ ВВЭР-1000.

Квалифицирована и внедрена в производство, в том числе впоследствии и для МОКС-топлива для РУ БН-800, технология изготовления оксидного уран-плутониевого топлива с применением шаровой вибромельницы³.

Подтверждена возможность массового изготовления уран-плутониевого топлива с заданными характеристиками топлива для реакторов типа ВВЭР.

Литература

1. Похитонов Ю.А. *Радиохимия*, 2017, Т 42, N 6, с. 481-487.
2. Гаврилов П.М., Крюков О.В., Иванов К.В. и др. *Патент 2702234 РФ*, 2019.
3. Баранов О.Г., Карпенко А.А., Апальков Г.А. и др. *Патент 2772886 РФ*, 2022.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РЕЖИМА РАСТВОРЕНИЯ НЕОБЛУЧЕННЫХ ТАБЛЕТОК ИЗ ДИОКСИДОВ U-Pu-Np-Am

Архипова М.А., Филимонова Е.Д., Двоеглазов К.Н.

*АО Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. ак. А.А. Бочвара, 1230987, Москва, улица Рогова, 5а
e-mail: MAArkhipova@bochvar.ru*

В данной работе проведена экспериментальная проверка режима растворения необлученных таблеток МОКС-топлива, содержащих U, Pu, Np и Am. Целью работы являлся выбор оптимального режима растворения нового вида ядерного топлива, которое позволит дожигать минорные актиниды. Таблетки изготовлены в АО «ВНИИНМ» из индивидуальных диоксидов актинидов. При изготовлении таблеток менялось давление на стадии прессования шашек: для эксперимента использовались таблетки, изготовленные под давлением 2,1 и 5,6 т/м². Расчетное содержание актинидов: U – 63,3%; Pu – 25,5%; Np – 0,7%; Am – 1,0%.

Для растворения таблетки распределили на несколько партий, масса таблеток в одной партии составила около 4-5 г. Предложены два режима растворения: 1) в концентрированной азотной кислоте ([HNO₃] = 8,0 моль/л); 2) в концентрированной азотной кислоте ([HNO₃] = 6,8 моль/л) в присутствии нитрата уранила ([U] = 110 г/л). Проведено 4 эксперимента: оба режима растворения испытывались на таблетках, изготовленных как под давлением 2,1 т/м², так и под давлением 5,6 т/м².

Растворение проводили в подогреваемой на электрической плитке конической колбе с подсоединенным к ней обратным холодильником, где в качестве охлаждающего вещества выступала проточная вода. Каждое растворение проводилось в течение 6 часов, в ходе растворения отбирали пробы раствора. Осадок после растворения не был обнаружен ни в одном эксперименте. Все отобранные пробы после окончания экспериментов разбавили в 20 раз и анализировали спектрофотометрически.

Анализ показал, что в полученных растворах нептуний находится в виде смеси валентных состояний Np(V, VI), а плутоний в виде Pu(IV, VI). Также было обнаружено, что при растворении происходит увеличение концентрации актинидов в течение первых 3 часов, далее концентрации остаются постоянными. Полнота растворения достигнута во всех экспериментах. Данные эксперименты подтверждают, что при смешении индивидуальных оксидов актинидов методом вихревого размолла и дальнейшего спекания по технологии изготовления МОКС-топлива получается гомогенный раствор диоксидов Pu, Np, Am в диоксиде урана.

Работа выполнена в рамках проектного направления «Сбалансированный ЯТЦ».

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ОТ СОСТАВА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

Белова Е.В., Объедков А.С., Калистратова В.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, город Москва, Ленинский проспект, д. 31 к. 4,
bl174@bk.ru*

Облучение двухфазных систем ТБФ в разбавителе – HNO_3 приводит к дополнительным эффектам газовыделения, обусловленным термохимическим разложением продуктов радиолиза ТБФ и разбавителя, распределяющихся между органической и водной фазами. Основные из этих эффектов проявляются в отсутствии индукционного периода, в снижении температуры начала газовыделения и разделенным по времени «залповым» выделением газообразных продуктов из водной и органической фаз. Важным является факт, что объемы газообразных продуктов, выделяющиеся из водной фазы облученных систем, соизмеримы с объемами газовыделения из органической фазы [1], так объемы газообразных продуктов, выделяющихся из облученной до дозы 1,3 МГр двухфазной системы, достаточно велики и достигают 5-7 л_г/л_ж, и более половины выделившихся газов образуются при окислении продуктов радиолиза в водной фазе.

В данной работе изучали растворы 4, 8 и 12 М HNO_3 после 30 мин. контакта с облученными до поглощенной дозы 1 МГр органическими фазами: ТБФ; ТБФ, насыщенный 4М HNO_3 ; ТБФ в Изопар-М; ТБФ в Изопар-М, насыщенный 4М HNO_3 в соотношениях фаз 1:6 и 1:1. Также изучали водную фазу, образовавшуюся при облучении раствора ТБФ в Изопар-М, насыщенную 4М HNO_3 . Полученные водные фазы, объемом 5 мкл, помещали в стальной герметичный тигель, определяли массу тигля до и после эксперимента для контроля потери массы. Нагрев проводили до 250 °С со скоростью 2 К/мин. на приборе ДСК 500 СамГТУ.

При линейном нагреве образцов без разбавителя с увеличением концентрации HNO_3 возрастает интенсивность теплового потока, при этом температуры начала экзотермических реакций (T_n) уменьшаются незначительно. В присутствии разбавителя T_n снижается на десятки градусов с увеличением концентрации азотной кислоты. Показано, что уранилнитрат не оказывает значительного влияния на термическую устойчивость азотнокислых растворов всех составов.

Методом ВЭЖХ-МС определено, что в водную фазу после контакта с облученными органическими растворами экстрагируются: ТБФ, ДБФК, гидрокси-ТБФ, неидентифицированный продукт; нитросоединения. Содержание Изопара-М мало. Методом ГХ-МС образцы проанализировать не удалось из-за высокого содержания воды. Таким образом, в водную фазу переходит практически весь ассортимент продуктов, находящийся в органических пробах.

Литература

1. Белова Е.В., Егоров Г.Ф., Тхоржницкий Г.П., Назин Е.Р. Термохимическое окисление компонентов экстракционных растворов и граничные параметры теплового взрыва. 5. Газовыделение при термоллизе двухфазных систем в открытых емкостях // Радиохимия, 2002, т.44, № 5, с.434-436.

ЭКСТРАКЦИЯ U(VI), Pu(IV), Eu(III) Am(III) ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ РАЗБАВИТЕЛЯХ

Белова М.М.^б, Костикова Г.В.^а, Бояринцев А.В.^{а,б}, Степанов С.И.^{а,б}

^аЛаборатория новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН,
117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1

^бРоссийский химико-технологический Университет имени Д.И.Менделеева
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20
email: mariabelova00@icloud.com

В последние годы активно ведется разработка нового метода переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в карбонатных средах – КАРБЭКС-процесса, одной из основных стадий которого является экстракционное отделение U и Pu от продуктов деления (ПД), в частности, Am и осколочных РЗЭ из карбонатных растворов, образующихся на стадии окислительного растворения ОЯТ. В качестве экстрагента рассматривается применение солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), в частности, карбоната триоктилметиламмония (ТОМАК), обладающего высокой радиационной стойкостью. Подробно изучена экстракция U, Pu и Am из чистых и смешанных карбонатных растворов ТОМАК при использовании в качестве разбавителя толуола, применение которого в промышленных масштабах затруднительно. В связи с этим нами была рассмотрена возможность использования ряда других разбавителей.

При экстракции ~12 г/л U(VI) из 0,25M Na₂CO₃ 50% ТОМАК в ундекане, в смеси 90% ундекана и 10% деканола-1 и в линейном алкилбензоле (ЛАБе) наблюдалось образование второй органической фазы; в 1,1,7-тригидрододекафторгептаноле ТОМАК не растворяется. При использовании в качестве растворителей деканола-1 и мета-нитротрифторметилбензола (Ф-3) экстракционные системы продемонстрировали удовлетворительные гидродинамические характеристики: быстрое расслаивание фаз, отсутствие стойких эмульсий и межфазных пленок. Для всех рассмотренных случаев степень извлечения U(VI) в экстракт составила более 98%. Таким образом, в качестве перспективных разбавителей в КАРБЭКС-процессе могут быть рассмотрены высокомолекулярные спирты и Ф-3.

Получены зависимости коэффициентов распределения U(VI) ~10 г/л, Pu(IV) ~3×10⁻³ г/л, ²⁴¹Am(III) и ¹⁵²Eu(III) от концентрации Na₂CO₃ в равновесной водной фазе при экстракции 50% ТОМАК в Ф-3. Максимальная экстрагируемость наблюдается для U(VI). Плутоний экстрагируется совместно с европием; D_{Me} падают с увеличением концентрации Na₂CO₃. Анализ полученных зависимостей в координатах lgD-lg[CO₃²⁻] показал вхождение в экстрагируемые комплексы 3-х карбонат-анионов для U(VI) и Pu(IV) и 2-х – для Eu(III) и Am(III), что соответствует образованию в органической фазе комплексных соединений: (R₄N)₄[UO₂(CO₃)₃], (R₄N)₄[PuO₂(CO₃)₃], R₄N[Eu(CO₃)₂] и R₄N[Am(CO₃)₂], что подтверждается известными литературными данными [1].

Литература

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований.-М.: ИздАТ, 2004. – 347 с.

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

ВЛИЯНИЕ НИТРАТОВ Cs, Sr И РЗЭ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Большакова И.А., Серенко Ю.В., Белова Е.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, город Москва, Ленинский проспект, д. 31 к. 4,
bl174@bk.ru*

С увеличением глубины выгорания топлива усиливается степень деградации экстракционной смеси. Поэтому поиск эффективных и безопасных способов регенерации радиационно-деградированных экстракционных систем очень актуален. Помимо самих радиационно-деградированных сред, дополнительную опасность представляют водные азотнокислые растворы (ВФ). На производстве существует вероятность попадания в них компонентов органической фазы как в виде устойчивых эмульсий, так и в растворенном состоянии, что может способствовать протеканию нежелательных экзотермических реакций.

Для приготовления азотнокислых растворов, имитирующих рафинаты с РЗЭ, была проведена экстракция водорастворимых продуктов деградации облученной до 2 МГр экстракционной смеси на основе 30% ТБФ в Исопар-М. Для концентрирования продуктов деградации ВФ была упарена на роторном испарителе в 10 раз. К ней в соотношениях: 1:2; 1:1, 2:1 добавлена смесь нитратов РЗЭ: нитраты La (2,5 г/л), Ce (4.7 г/л), Pr(2.3 г/л), Nd (8 г/л) и Sm (1.5 г/л) в 14.9 моль/л HNO_3 . Также добавлены нитраты основных продуктов деления: нитраты Cs (8.5 г/л) и Sr (8.5 г/л) с суммарной концентрацией 17 г/л.

Показано, что с уменьшением концентрации водорастворимых продуктов деградации тепловой эффект экзотермической реакции уменьшается. Так как окислитель в избытке, лимитирующим фактором в данных процессах является концентрация упаренного рафината. Так, при увеличении кратности упаривания рафината экзотермические реакции протекают интенсивнее. Для всех смесей характерно газовыделение продолжительностью не более 10 мин. при температуре 100°C. Увеличение скорости газовыделения и объема газообразных продуктов термоокисления прямо пропорционально содержанию водорастворимых продуктов деградации, определяющих реакцию способность всей смеси. Суммарные объемы газообразных продуктов составили 16, 120, 233 л_г/л_ж, что в условиях закрытого аппарата может создать избыточное давление и привести к его разрушению.

Методом ДСК установлена обратная по отношению к смесям без РЗЭ зависимость теплового эффекта от концентрации HNO_3 . В интервалах температур от 100 до 200 °С и от 200 до 300 °С наблюдались экзотермические эффекты. Количественно определить тепловые эффекты данных реакций не представляется возможным.

Таким образом, в системах с РЗЭ преобладают процессы, происходящие с макрокомпонентами, которыми и являются соли РЗЭ. Экзотермические процессы, протекающие в присутствии РЗЭ, характерны исключительно для растворов в закрытом сосуде. Выявленная зависимость скорости газовыделения и объемов выделившихся газов от времени при термолизе 100°C определяется концентрациями водорастворимых продуктов деградации и окислителем, а не концентрацией РЗЭ. Сдвиг зависимости скорости газовыделения при термоокислении рафината с РЗЭ определяется меньшей концентрацией HNO_3 , но имеет тот же наклон. Из этого можно предположить, что присутствующие в растворе соли РЗЭ не оказывают влияния на параметры газовыделения.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ БЕТОНОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ АЭС, В УСЛОВИЯХ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Фиськов А.А.^а, Магола И.А.^а, Дитц А.А.^б

^аАО «Атомэнергопроект», 197183, Санкт-Петербург, улица Савушкина, 82,

AAFiskov@atomproekt.com

^бФГАОУ ВО НИ Томский политехнический университет, 634050, Томск, проспект Ленина, 30

При реализации зарубежных проектов по сооружению АЭС с реакторами типа ВВЭР необходимо обеспечить выполнение международных требований и стандартов, в том числе и требований МАГАТЭ [1]. Одним из важных требований является требование в части управления старением как оборудования, так и материалов, применяемых при проектировании и сооружении АЭС.

В соответствии с проектом, АЭС оснащено устройством локализации расплава, которое располагается в шахте подреакторного пространства. В устройстве предусматривается использование специализированных бетонов типа ОКА, ОКА-М, ЦКС и ЦКС-М в качестве защитного и жертвенного материала, которые выполняют определенные функции при протекании запроектных аварий и ее управлению, которые должны быть обоснованы в части старения.

К данным материалам предъявляются особенные требования по составу, теплопроводности, пористости, прочности, влагопоглощению и другие свойства. При обосновании международных требований также необходимо обосновать прочностные характеристики в условиях старения и эксплуатации, а также в условиях радиационного облучения. Так как устройство локализации располагается в подреакторном пространстве, бетоны, применяемые в нем, подвергаются высокому радиационному и термическому воздействию в течение всего периода эксплуатации АЭС.

Целью работы является исследование свойств специализированных бетонов типа ОКА, ОКА-М, ЦКС и ЦКС-М в условиях радиационного облучения.

Для проведения исследования были изготовлены образцы одного объема и формы из бетонов указанных марок. После выдержки 28 суток определены их физические свойства, такие как распределение воды, водопоглощение, плотность и прочность на сжатие. Было проведено облучение указанных бетонов в «сухом» вертикальном канале ВЭК-200 с внутренним диаметром 180 мм, расположенном во внутренней тепловой сборке исследовательского реактора ИРТ-Т.

На момент окончания облучения суммарная активность радионуклидов составляет более 0,7 ГБк при суммарной экспозиционной мощности дозы на 10 см более 33 мГр/час. После выдержки образцов в течение 30 дней суммарная активность и мощность экспозиционной дозы на 10 см снижается до 0,29 ГБк и 15 мГр/час.

Для снижения мощности поглощенной дозы и снижения радиационной нагрузки на персонал облученные образцы подвергались выдержке, после чего были исследованы их прочностные характеристики.

Литература

1. Specific Safety Guide. No. SSG – 48. *Ageing Management and Development of a Programme for Long Term Operation of Nuclear Power Plants*, 2018.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА УРАНА И ПЛУТОНИЯ ОТ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ В КАРБЭКС ПРОЦЕССЕ

Франкив С.О.^а, Бояринцев А.В.^{а,б}, Костикова Г.В.^{а,б}, Степанов С.И.^{а,б}

^а*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.*

^б*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.
naton_frank@mail.ru*

КАРБЭКС процесс является альтернативным водно-химическим методом переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), в котором все технологические переделы, включая экстракционный аффинаж урана и плутония, осуществляются в карбонатных средах [1]. Достоинством карбонатных сред является высокая селективность по отношению к урану и плутонию, низкая агрессивность по отношению к реагентам и конструкционным материалам технологического оборудования, повышенная экологическая и технологическая безопасность. Очистка урана и плутония от примесей в КАРБЭКС процессе базируется на использовании метода жидкостной экстракции с применением солей четвертичных аммониевых оснований, обладающих высокой радиационной устойчивостью. Уровень очистки урана от продуктов деления, достигаемый на текущем уровне разработки экстракционной схемы в КАРБЭКС процессе, в зависимости от вида примеси составляет 10^3 - 10^6 [2].

В работе систематизированы данные по разделению урана, плутония и продуктов деления при экстракции из карбонатных растворов карбонатом метилтриоктиламмония и представлены новые результаты по оптимизации и усовершенствованию экстракционной схемы аффинажа урана и плутония из карбонатных растворов. Разработаны режимы проведения аффинажной экстракции в области насыщения органической фазы по урану, позволяющие повысить коэффициенты очистки урана от примесей на один-два порядка при достижении значений 10^5 - 10^7 .

Литература

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады Академии Наук. 2008. Т. 423. №1. С. 69-71.
2. Frankiv S.O., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I., Skuratova E.A., Chervyakov N.M. Purification of uranium(VI) from impurities of fission product surrogates by solvent extraction in the CARBEX process // RAD Conference Proceedings. 2021. V. 5. P. 57-61.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации, грант № 075-15-2020-782.

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА ИЗ КАРБОНАТНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Червяков Н.М.^{а,б}, Бояринцев А.В.^{а,б}, Чалышева Н.Д.^а, Степанов С.И.^{а,б}

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

^бОзерский технологический институт – филиал ФГАОУ ВО НИЯУ МИФИ,
456783, Озерск, пр. Победы, д. 48.
hixita@yandex.ru

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана концепция нового водно-химического метода переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) – КАРБЭКС процесса, согласно которой растворение волоксирированного ОЯТ проводят в карбонатной или щелочной среде в присутствии пероксида водорода [1]. При этом происходит образование растворимых смешанных пероксо-карбонатных и пероксо-гидроксидных комплексных соединений уранила. Для выделения урана из таких растворов предложен осадительный метод, основанный на различной растворимости и устойчивости карбонатных и смешанных комплексов уранила. Необычная гибкость химического поведения карбонатных соединений уранила, возможность изменения состава карбонатных и смешанных разнолигандных комплексов уранила за счет смещения химического равновесия и инициирования процессов лигандного обмена при изменении рН состава карбонатного раствора и концентрации пероксид-ионов позволяют, при определенных условиях, переводить уран либо в раствор, либо в осадок. Это дает возможность проводить селективное осаждение U(VI), достигать дополнительной очистки от большинства примесей высокорadioактивных и тепловыделяющих продуктов деления (ПД) и выделять уран в виде очищенного концентрата, пригодного для дальнейшей, более безопасной переработки.

В работе представлены результаты по изучению химических равновесий в щелочных, карбонатных и карбонатно-бикарбонатных системах, содержащих карбонатные, смешанные пероксо-карбонатные и пероксо-гидроксидные комплексы U(VI), установлены кинетические закономерности и определены области осаждения урана из растворов окислительного растворения октаоксида триурана в растворах карбоната натрия и гидроксида натрия.

Литература

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады Академии Наук. 2008. Т. 423. №1. С. 69-71.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-63-46006.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ДИОКСИДА УРАНА И ОКТАОКСИДА ТРИУРАНА В КАРБОНАТНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Червяков Н.М.^{а,б}, Бояринцев А.В.^{а,б}, Степанов С.И.^{а,б}

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

^бОзерский технологический институт – филиал ФГАОУ ВО НИЯУ МИФИ,
456783, Озерск, пр. Победы, д. 48.
hixita@yandex.ru

Новое направление переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в карбонатных средах, включающее растворение ОЯТ в карбонатных, карбонатно-бикарбонатных или карбонатно-щелочных растворах, рассматривается как альтернатива гидрохимическому методу переработки ОЯТ – ПУРЕКС процессу и его различным модификациям.

Для оптимизации окислительного растворения уранового оксидного ОЯТ в КАРБЭКС процессе [1], в РХТУ им. Д.И. Менделеева проводится систематическое изучение кинетики растворения оксидов урана в водных карбонатных и щелочных средах. Подходящим окислителем U(IV) в карбонатных и щелочных средах является пероксид водорода, который также принимает участие в реакциях комплексообразования с образованием растворимых смешанных пероксо-карбонатных и пероксо-гидроксидных анионных комплексов уранила.

В работе систематизированы и обсуждены результаты по изучению кинетики окислительного растворения порошков диоксида урана и октаоксида триурана в водных растворах бикарбоната натрия, карбоната натрия и гидроксида натрия в присутствии пероксида водорода в области температур 25-75°C при различных концентрациях реагентов и режимах подачи окислителя. На основании установленных общих закономерностей определены условия и разработан способ полного растворения диоксида урана и октаоксида триурана, полученного при температурах свыше 1000°C, в растворах бикарбоната натрия и карбоната натрия. Установлена принципиальная возможность и определены особенности химического поведения урана при растворении октаоксида триурана в растворах гидроксида натрия в присутствии пероксида водорода. Для всех изученных систем проведен расчет величин константы скорости и кажущейся энергии активации процесса окислительного растворения порошков UO_2 и U_3O_8 .

Литература

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады Академии Наук. 2008. Т. 423. №1. С. 69-71.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-63-46006.

ПОЛНОМАСШТАБНЫЙ МАКЕТ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ КМ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ИСП-ХТ

Будин О.Н., Каленова М.Ю., Щепин А.С., Кузнецов И.В.

*Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ»),
115524, г. Москва, ул. Электродная, д.2, стр.1, этаж/помещ.2/III ком.72
o.n.budin@gmail.com*

В рамках проектного направления «Прорыв» создан полномасштабный макет опытно промышленной установки кондиционирования конструкционных материалов (КМ) оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах, предназначенный для реализации технологического процесса индукционно-шлакового переплава с целью возврата актинидов в ядерный топливный цикл¹. Также разработка может быть использована для компактизации металлических фрагментов отработавших тепловыделяющих сборок и узлов оборудования, что позволяет добиться максимального снижения объемов радиоактивных отходов (РАО), подлежащих долговременному хранению и последующему захоронению.

Созданный макет в значительной степени адаптирован для размещения в радиационно-защитной камере. Предусмотрен единый дистанционно удаляемый узел, включающий холодный тигель, загрузочную воронку, одно большое гнездо быстроразъемного соединения (БРС) для ввода воды и гибкие отводы из 11-ти сильфонных трубок и штуцеров БРС². Такое исполнение плавильного узла обеспечивает его дистанционную замену с помощью внутрикамерных манипуляторов без использования вспомогательных инструментов. С точки зрения надежности в условиях эксплуатации в радиохимическом производстве и минимизации количества вторичных отходов индукционный плавитель с холодным тиглем является более перспективным выбором среди установок переработки металлических РАО методом плавления³.

При работе на установке, большая часть действий осуществляется с персонального компьютера. По заданию оператора проводится загрузка флюса и КМ в тигель с помощью весового дозатора и вибропитателей, подается напряжение на индуктор. После расплавления и выхода шлака на поверхность металла дно холодного тигля медленно перемещается вниз, расплав в придонной части кристаллизуется, образуя металлический слиток, входящий в зацепление с дном (паз типа «ласточкин хвост»). При этом продолжается поочередная подача в холодный тигель КМ и флюса, в результате чего происходит непрерывное образование металлического слитка заданной длины и увеличивается жидкий слой образующегося шлака.

Одним из ключевых элементов созданного макета, обеспечивающего функциональность и безопасность в различных режимах эксплуатации, является система управления и контроля. В случае возникновения аварийных ситуаций включается световая и звуковая индикация состояния неисправного узла.

Литература

1. М.Ю. Каленова и др. *Патент 2765028 РФ*, 2022
2. М.Ю. Каленова и др. *Патент 2753924 РФ*, 2021
3. В.А. Кашеев и др. *Вопросы атомной науки и техники*, 2016, 4. 125

«ГОРЯЧИЙ» ТЕСТ РАЗДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ И КЮРИЯ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Виданов В.Л. ^{а,б}, Парабин П.В. ^б, Гуров Г.Л. ^б, Широков С.С. ^б, Шадрин А.Ю. ^б

^а АО «ПРОРЫВ», 107140 Москва, ул. М. Красносельская, д. 2/8, корп. 4
vvl@proryv2020.ru

^б АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»,
123060 Москва ул.Рогова 5А

В процессе эксплуатации энергетических ядерных реакторов на быстрых нейтронах существует возможность дожигания Am, что позволяет предотвратить необходимость его захоронения и сократить объемы радиоактивных отходов, подлежащих геологической изоляции. Для выделения Am из отработавшего ядерного топлива наиболее изученным и проверенным является метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии [1, 2].

На установке АО «ВНИИНМ» в рамках работ в области фракционирования проекта «ПРОРЫВ», проведена проверка сорбционно-хроматографической технологии выделения ^{244}Cm и $^{241,243}\text{Am}$ с использованием сульфокатионита СПС SAC (8%)-50 (производства ООО «Техносорбент»).

Для проведения процесса был взят концентрат оксидов РЗЭ-ТПЭ от переработки ОЯТ ВВЭР-1000 на ФГУП «ПО «МАЯК». Масса концентрата РЗЭ и ТПЭ составила 3,45 г, массовая доля радионуклидов ^{241}Am , ^{243}Am – 41 %, массовая доля радионуклида ^{244}Cm – 3,7 %.

Для процесса хроматографического разделения использовали установку, состоящую из трёх последовательно соединённых хроматографических колонн, изготовленных из нержавеющей стали 12X18Н10Т. Рабочий объём колонн составил 158,6 мл. Колонны снабжены водяным обогревом.

Элюирование Am-Cm проводили при последовательном включении в работу колонн. Время включения в работу колонн было предварительно рассчитано математически. Процесс проводили при температуре обогревающей воды $75\pm 5^\circ\text{C}$. Скорость подачи растворов составляла 20 мл/(мин·см²). Отбор фракций осуществлялся в автоматическом режиме.

В результате работы получено 1,39 г Am с чистотой более 99,9%. Объединенная фракция Cm содержала 36,4 мг Am (около 2,6 % от исходного). Количество Am в фракциях Am-Eu и Am-Cm не превышало 4 % от его исходного количества. Использование монодисперсного сульфокатионита российского производства ООО «Техносорбент» СПС SAC (8%)-50 позволило получить высокий выход и чистоту Am фракции, при этом зоны смешения Am-Cm и Am-Eu оказались незначительные по объему.

Литература

1. Hale W.H., Love J.T.. Rapid, gram-scale separation of curium from americium and lanthanides by cation exchange chromatography.// Inorg. and Nucl. Chem. Letters. 1969.V.5 №5. P.363-368;
2. O. V. Kharitonov, L. A. Firsova, V. V. Milyutin, E. A. Kozlitin, Separation of curium and americium from spent fuel reprocessing solutions via displacement complexing chromatography on sulfocationites Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2019) 321:511–518

1 Hale W.H., Love J.T.. Rapid, gram-scale separation of curium from americium and lanthanides by cation exchange chromatography.// Inorg. and Nucl. Chem. Letters. 1969.V.5 №5. P.363-368;

2 O. V. Kharitonov, L. A. Firsova, V. V. Milyutin, E. A. Kozlitin, Separation of curium and americium from spent fuel reprocessing solutions via displacement complexing chromatography on sulfocationites Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2019) 321:511–518

ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАДИОЛЮМИНОФОРОВ

Волкова Т.С., Рудских В.В., Колецкий В.О., Татауров Е.Ю.

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк»,
456784, г. Озерск Челябинской области, пр. Ленина 31,
cpl@po-mayak.ru*

Люминофоры, благодаря своей уникальной способности преобразовывать поглощаемую энергию в световое излучение, находят широкое применение в различных областях промышленности. Отдельный интерес представляют вещества, люминесцирующие при возбуждении радиоактивными частицами – радиолюминофоры, поскольку они обладают автономным свечением на протяжении всего срока эксплуатации, определяемого распадом радиоактивного вещества. В настоящее время перечень таких соединений ограничен.

Цель настоящей работы заключалась в поиске неорганических соединений, люминесцирующих под действием бета-частиц трития. Для синтеза образцов люминофоров использованы следующие методы и подходы:

- твердофазное спекание (для получения люминофорных композиций на основе Zn_2SiO_4 , $Zn_3(PO_4)_2$, $3 ZnO : B_2O_3$, $ZnO : B_2O_3$),
- введение различных плавней (для снижения температуры синтеза Zn_2SiO_4),
- золь-гель метод для синтеза люминофорных составов на основе Zn_2SiO_4 и $Zn_3(PO_4)_2$ с различными типами катализаторов процесса гелеобразования (HNO_3 и H_3BO_3).

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии. Наличие или отсутствие свечения исследовали в зависимости от источника возбуждения:

- ультрафиолет (далее – УФ) с преобладающей длиной волны 365 нм,
- пучок электронов,
- бета-частицы трития.

По результатам комплекса выполненных экспериментальных работ разработаны технологии синтеза радиолюминофоров зеленого ($Zn_2SiO_4 : Mn$, $ZnO \cdot B_2O_3 : Mn$), красного ($Zn_3PO_4 : Mn$), оранжевого ($3 ZnO \cdot B_2O_3 : Mn$) и синего ($Zn_2SiO_4 : Ti$) цветов свечения. Натурные испытания образцов в среде трития показали, что наиболее высокую яркость люминесценции имеют образцы на основе $Zn_2SiO_4 : Mn$ и $3 ZnO \cdot B_2O_3 : Mn$.

ВАРИАНТЫ УНИВЕРСАЛЬНОЙ СХЕМЫ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

Голецкий Н.Д., Пузиков Е.А., Наумов А.А., Мамчич М.В., Кудинов А.С.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», 194021, 2-й Мушинский проспект 28,
goletsky@khlopin.ru*

Ранее нами был предложен подход к экстракционной переработке ОЯТ с использованием единого экстрагента – 50% раствора трибутилфосфата в углеводородном разбавителе. Этот подход подразумевает проведение первого цикла и фракционирования трансплутониевых и редкоземельных элементов (ТПЭ и РЗЭ) с использованием единого экстрагента. Также можно осуществлять данные процессы в едином цикле, осуществляя корректировку рафината первого цикла путём упаривания и частичной нейтрализации путем растворения в кубовом растворе металлического железа, являющегося высаливателем на стадии экстракции ТПЭ и РЗЭ. Настоящая работа является развитием данного подхода. В настоящем докладе представлены результаты экспериментальной проверки двух вариантов технологических схем переработки ОЯТ с фракционированием радионуклидов.

В первом случае – с использованием в качестве экстрагента 30% трибутилфосфата (ТБФ) в углеводородном разбавителе, а в качестве высаливателя нитрат железа (+3). В ходе проведенных испытаний по первому экстракционному циклу из исходного раствора извлечено U, Np, Pu и Tc не менее 99,9% от исходного количества. В реэкстракт Np выведено более 98% Np. В реэкстракт Pu выведено более 99,9% Pu. В реэкстракт урана выведено не менее 99,95% U. В рафинат выведено около 30 % Tc, 1% Zr, не менее 99% Eu и Am и 99,9% Mo, а также не менее 99% Fe. Принципиально подтверждена работоспособность предложенной схемы с использованием 30% ТБФ в изопаре М.

По результатам испытаний по фракционированию ТПЭ и РЗЭ выведены в реэкстракт РЗЭ. Не менее 99,9% Cs и Fe выведены в рафинат, в реэкстракт ТПЭ и РЗЭ выведено не менее 99,9% РЗЭ и ТПЭ. В итоге ТПЭ и РЗЭ были очищены от цезия более, чем в 1000 раз.

Во втором случае в качестве экстрагента использован 40% ТБФ, а в качестве исходного – раствор ОЯТ ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 47,28 ГВт*сут/кгU, выдержка ОЯТ 12,5 лет. В ходе проведенных испытаний по первому экстракционному циклу из исходного раствора извлечено U, Pu и Tc не менее 99,9% от исходного количества, и полностью реэкстрагированы с помощью ацетогидроксамовой кислоты в реэкстракт Pu, Np и Tc. При проверке фракционирования подтверждена возможность выделения фракции ТПЭ и РЗЭ с очисткой от Cs с использованием высаливателя – $Mg(NO_3)_2$.

В ходе выполненной работы

1) Разработан вариант экстракционной схемы I цикла с высаливателем и 30% ТБФ для выделения в отдельные фракции U, Pu и Np и выполнена экспериментальная проверка варианта на модельном растворе урана с имитаторами продуктов деления и с добавлением «меток» плутония и европия. Подтверждена возможность получения реэкстрактов урана с очисткой от α - γ -излучателей не менее 10^5 , плутония – от нептуния и технеция в 50 раз, от α - γ -излучателей не менее 10^3 ;

2) Подтверждена принципиальная возможность использования 40% ТБФ в изопаре М для задач I цикла технологии ОДЦ. Извлечение урана и плутония в головном экстракторе не менее 99,9%, очистка экстракта от α - γ -активных примесей не менее 10^2 ;

3) Опробованы две схемы фракционирования рафината с высаливателем ($Mg(NO_3)_2$ с 40% ТБФ и $Fe(NO_3)_3$ с 30% ТБФ) и подтверждена их работоспособность на высокоактивном растворе. При использовании 40% ТБФ и $Mg(NO_3)_2$ в качестве высаливателя извлечение ТПЭ и РЗЭ составляет не менее 99,99% с очисткой от Cs-Sr фракции не менее 10^4 ;

ВОЗМОЖНЫЕ ПОДХОДЫ К РОБОТИЗАЦИИ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Даляев И.Ю.^а, Жеребцов А.А.^б

^а ЦНИИ РТК, 194064, г. Санкт-Петербург, Тихорецкий проспект 21
igor@rtc.ru

^б АО «Прорыв», 107140, г. Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, к. 7, офис 307

Атомная промышленность использовала механические манипуляторы с самого начала для работы в «горячих» камерах, где присутствие человека было невозможно ввиду наличия высоких уровней ионизирующего излучения. С развитием промышленности вопрос интеграции робототехники и автоматизации технологических процессов в атомной отрасли становится все более актуальным [1].

Роботизация и автоматизация на классических производствах уже давно внедряется с целью ускорения производственных процессов. Применение роботизации в атомной промышленности преследует те же цели, включая снижение воздействия опасных условий труда на человека, в том числе снижение дозовых нагрузок на персонал. Основные плюсы:

- повышение производительности труда,
- обеспечение стабильности производственного процесса,
- применение более высоких стандартов по точности и скорости,
- минимизация влияния человеческого фактора,
- сокращение издержек производства.

В отличие от применяемых механических манипуляторов, достаточно устойчивых к разрушительным эффектам ионизирующего излучения, электронные компоненты современных роботов являются чувствительными к радиации. Предлагается рассмотреть различные подходы к проектированию и использованию робототехнических систем в радиохимических производствах, в частности, ориентирование на целевые задачи роботов. В условиях небольших уровней воздействия ионизирующего излучения робототехника может использоваться с интегрированными электронными системами, повышая качество и точность выполнения операций, добиваясь максимальной автоматизации процесса. Там, где уровни ионизирующего излучения средние, целесообразно использовать робототехнические системы, построенные с применением радиационно-стойких комплектующих и электроники, а также ограничивать время выполнения работ и непосредственного пребывания роботов в экстремальных условиях. В случае сверхвысоких уровней ионизирующего излучения целесообразно использование уже проверенных практикой механических манипуляторов, производя автоматизацию путем вынесения управляющей электроники и приводов за теньевую или биологическую защиту.

Роботизация технологических процессов радиохимических производств позволяет исключить человека из непосредственного ручного труда и оставить его на позиции «супервизора» или наблюдателя за выполнением задачи. Все необходимые действия будут проходить в автоматическом режиме в соответствии с регламентом технологического процесса.

Литература

1. Спасский Б.А. К вопросам применения робототехнических комплексов на объектах использования атомной энергии / Б.А. Спасский, А.В. Попов, И.Ю. Даляев // Робототехника и техническая кибернетика. – Т. 9. - №4. – Санкт-Петербург : ЦНИИ РТК. – 2021. – С. 245-251.

КОНЦЕНТРИРУЮЩАЯ РЕЭКСТРАКЦИЯ ТЕХНЕЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕПАРАТОРА

Двоглазов К.Н.^{а,б}, Подрезова Л.Н.^б, Волк В.И.^б, Зверев Д.В.^б

^а АО «Прорыв», Москва, Малая Красносельская д.2/8, 1
07140, Российская Федерация,
dkn@proryv2020.ru

^б АО «ВНИИНМ», Москва, ул. Рогова, д.5а, 123060

При экстракционной переработке ОЯТ с использованием трибутилфосфата в большинстве случаев технеций соэкстрагируется с актинидами и доходит до стадии восстановительной реэкстракции плутония. При высоких выгораниях ядерного топлива концентрация технеция в экстракте может достигать значений 100-150 мг/л, и при восстановительной реэкстракции он может выпадать в осадок из-за ограниченной растворимости его соединений в низших степенях окисления. Одним из устройств для осуществления восстановительной реэкстракции Pu является сепаратор, аппарат колонного типа с верхней камерой разделения и большой площадью границы раздела фаз. Отличительной особенностью сепаратора является возможность концентрирования компонентов в реэкстрактах в 25-30 раз. Целью настоящей работы является подтверждение работоспособности сепаратора при реэкстракции плутония и технеция раствором карбогидразида и диформилгидразина в условиях образования твердой фазы.

На первом этапе работы проводили исследования по восстановительной и концентрирующей реэкстракции технеция без добавления других актинидов. На втором этапе использовали экстракт, содержащий уран, плутоний и технологически важные имитаторы ПД.

Основные результаты исследования заключаются в следующем:

- подтверждена возможность концентрирующей реэкстракции технеция на сепараторе с верхней камерой разделения с использованием как карбогидразида, так и его смеси с диформилгидразином;
- образование осадка в ходе реэкстракции не приводит к нарушению гидродинамического режима работы сепаратора, осадок преимущественно выходит вместе с водной фазой и попадает в приемную емкость;
- для предотвращения образования/накопления технецийсодержащего осадка в приемной емкости необходимо принимать реэкстракт на кислотную подушку (8 моль/л азотной кислоты) с обязательным перемешиванием раствора;
- химический анализ выделенной твердой фазы показал наличие Tc, урана, циркония и железа в пропорциях: 1:0,68:0,038:0,019. Содержание плутония ниже предела обнаружения.

Работа выполнена в рамках реализации проектного направления «Прорыв».

УПАРИВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ВАО В ПЛЁНОЧНОМ ПРЯМОТОЧНОМ ИСПАРИТЕЛЕ

Дедов Н.А., Николаев А.Ю., Мишина Н.Е., Сатишур Н.В.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, г. Санкт-Петербург, 2-Мурицкий пр-т., 28
Deadoff@khlopin.ru*

ЖРО, образующиеся в результате гидрометаллургической переработки ОЯТ АЭС, в основном представляют собой азотнокислые солевые растворы. Их переработка заключается в концентрировании и последующем отверждении. С целью снижения стоимости операции отверждения растворы необходимо максимально упарить. Образование тяжёлых осадков нитрата бария, растворимость которого падает с ростом суммарного нитратного фона раствора, ограничивает степень концентрирования. Выпадение этих осадков приводит к забиванию труб греющей камеры и выходу оборудования из строя. Расчётное значение предельной кратности упаривания при использовании циркуляционного выпарного аппарата не превышает 4.

Анализ результатов работы [1] показывает, что при концентрировании в плёночном испарителе возможно осуществить упаривание без осадкообразования с большей кратностью за счёт снижения суммарного нитратного фона упаренного раствора.

При проведении испытаний по упариванию модельного рафината первого экстракционного цикла топлива ВВЭР-1000 при выгорании 50 ГВт*сут/т на лабораторном стенде с плёночным испарителем была достигнута кратность упаривания без осадкообразования 4,7 при концентрации азотной кислоты в кубовом растворе 1,9 моль/л. В ходе испытаний была показана возможность использования многотрубных греющих камер для увеличения производительности при незначительном росте габаритов испарителя.

Проведенные полномасштабные испытания на выпарном стенде АО «СвердНИИХиммаш» показали, что процесс можно масштабировать, и что в плёночном испарителе можно осуществить процесс концентрирования такого же модельного рафината без осадкообразования с кратностью 5. Были испытаны две греющие камеры, рассчитанные на упаривание рафината от переработки 100 и 250 т/год ОЯТ. Также было показано что процесс удовлетворяет требованиям пожаро-взрывобезопасности.

В ходе полномасштабных испытаний был предложен и отработан режим с повышенной кратностью упаривания и последующим разбавлением. При данном режиме раствор в греющей камере упаривается с большей кратностью, что позволяет отогнать больше азотной кислоты с вторичным паром и последующим разбавлением в кубовой части аппарата.

Дальнейшая оптимизация этого режима в лабораторных условиях позволили увеличить кратность упаривания до 5,5 при концентрации азотной кислоты в кубе 1,9 моль/л. Использование плёночного испарителя в данном режиме повышает безопасность процесса упаривания с точки зрения осадкообразования в случае повышения концентрации азотной кислоты в рафинате первого цикла при возникновении нештатных ситуаций на стадии экстракции.

Литература

1. Б.Я. Зильберман, М.Н. Макарычев-Михайлов, Д.В. Рябков, Особенности распределения кислот между жидкостью и паром в системах $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3\text{-HA-H}_2\text{O}$ в выпарных аппаратах //Химическая технология 2009 том 10 №12 с 755-763

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УЛЬТРОКОРОТКОЖИВУЩИХ НУКЛИДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА УСКОРИТЕЛЯХ

Дедушенко С.К.,^а Перфильев Ю.Д.^б

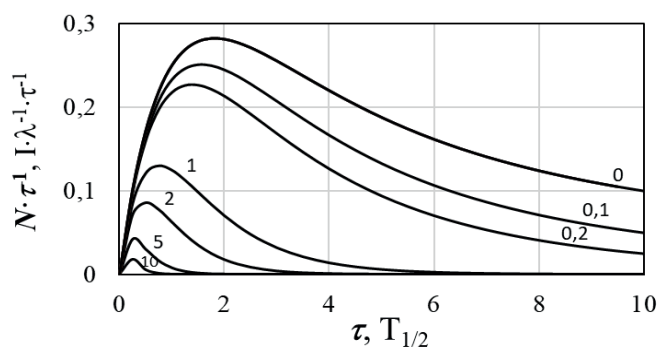
^аЛялин пер.24/26-43, 101000 Москва
dedushenko@mail.ru

^бХимический ф-т МГУ им.М.В.Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы 1-3

Накопление радионуклидов путем имплантации в мишень ионов, получаемых на ускорителях заряженных частиц, является привлекательным способом, позволяющим получить активность высокой изотопной и изобарной чистоты. Этот способ производства активности дает возможность не только исследовать химические реакции радионуклидов с периодом полураспада в десятки секунд, но применять их для решения практических задач. В частности, в медицине использование ультрокороткоживущих нуклидов, период полураспада которых сопоставим со временем полного кругооборота крови, дает возможность снизить концентрации вводимых в организм человека элементов до токсически незначимых.

Использование активности, полученной указанным способом, подразумевает ряд последовательных операций: установку мишени в пучок, накопление активности (имплантацию), извлечение мишени из пучка, снятие активности с мишени и ее переводение в требуемую химическую форму, приготовление образца для измерений (дозирование, заморозка, установка в спектрометр и т.п.), проведение измерений, утилизацию активности. Для того, чтобы предельно эффективно использовать ионный пучок, а также проводить измерения с максимальным счетом, требуется оптимизация времени каждой операции.

Суммарное число распадов за время измерения $N = \frac{I}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} (1 - e^{-\lambda t_3})$, где $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$ – постоянная распада, t_1 , t_2 и t_3 – время имплантации, приготовления образца и измерения соответственно, I – скорость имплантации (частиц/ед.времени). При непрерывной циклической работе $t_1 = t_3$. Зависимость средней скорости счета в единицах максимальной скорости счета $\frac{I}{\lambda}$, $\tau = t_1 \times T_{1/2}^{-1}$, для различных t_2 представлена на рисунке.



Видно, что оптимальное время цикла имплантации сравнимо с $T_{1/2}$. Если $T_{1/2}$ составляет несколько десятков секунд, указанное оптимальное время может быть достаточным для проведения химических реакций и пробоподготовки. Однако такое время подразумевает автоматизацию полного цикла работы, что также важно с точки зрения радиационной безопасности. Важно, что оптимальное время не зависит от I , т.е. режим работы автоматики не требует коррекции при изменении параметров ионного пучка. В настоящее время мы разрабатываем подобную установку для эмиссионной мессбауэровской спектроскопии соединений Mn-57 ($T_{1/2}=85с$).

ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЁННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Дмитриева О.С.^а, Дмитриев М.Г.^а, Двоглазов К.Н.^б, Капралов Д.А.^а, Пылаева А.А.^а

^а АО «ГНЦ НИИАР», Западное шоссе, д. 9, г. Димитровград, 433510,
e-mail:osdmitrieva@niiar.ru

^б АО «Прорыв», Москва, М.Красносельская д.2/8, корп. 7.

Проведенные ранее исследования [1] подтвердили возможность применения СВЧ-излучения в технологии переработки облучённого ядерного топлива, а именно получение порошка оксида актинилов на конечной стадии технологического процесса.

В работе показаны сравнительные преимущества и недостатки получения порошка оксида актинидов под воздействием СВЧ-излучения в восстановительной атмосфере для двух методов.

Первый способ состоит в прямой денитрации азотнокислого раствора – смешанного реэстракта урана, плутония и нептуния. Такой метод позволяет в одну стадию, то есть без осаждения, получать смешанные оксиды актинидов. Однако получаемый продукт требует проведения измельчения и дополнительного допрокаливания порошка в восстановительной атмосфере для получения диоксидов.

Данный метод опробован как на лабораторной установке, так и на макете опытно-промышленной установки [2], то есть находится на высокой стадии завершения НИОКР и внедрения в составе модуля переработки СНУП ОЯТ на опытно-демонстрационном энергокомплексе АО «СХК».

Второй способ предполагает предварительное осаждение из раствора-реэстракта с получением оксалатного или карбонат-аммониевого порошка с последующим прокаливанием под воздействием СВЧ-излучения. Применение второго метода позволяет получать порошок требуемого качества для изготовления топлива непосредственно после обработки в СВЧ-установке.

Метод получения порошка оксида актинидов из предварительно осажденной пульпы экспериментально подтвержден на оксалате уранила и уранил трикарбонате аммония. Разложение пульпы в установке СВЧ-разложения позволяет нивелировать различия в исходной форме продукта, получать порошок стабильного, воспроизводимого состава, не требующего дополнительной обработки, такой, как измельчение порошка, его допрокаливание в печи омического нагрева.

Литература

1. Дмитриев М.Г., Двоглазов К.Н., Дмитриева О.С. [и др.] Исследование режимов получения порошков оксидов актиноидов методом СВЧ-денитрации на лабораторной боксовой установке // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» (отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2018 г.). / Под общей редакцией В.В. Калыгина. – Димитровград: АО «ГНЦ НИИАР». – 2019. – С. 126-127.
2. «Принципиальные технологические решения, заложенные в основу ТЗ на МП ОДЭК» / Сочи, 28-29 октября 2021. - Отраслевая конференция «Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах»

РАЗРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕЁ ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ N,O- ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ

Домников К.С., Матвеев П.И., Новичков Д.А., Евсюнина М.В., Петров В.Г.

*Кафедра радиохимии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова,
119234, Москва, Ленинские горы 1с10,
ksdomnikov@outlook.com*

Одной из важнейших задач радиохимии и радиохимической технологии является замыкание ядерного топливного цикла. Под этим понимается, в том числе, и обращение с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) и продуктом его переработки – высокоактивными отходами (ВАО). Наибольший вклад в радиоактивность ВАО в долгосрочной перспективе вносят минорные актиниды: америций-243 ($T_{1/2} = 7430$ лет) и нептуний-237 ($T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ лет). Выделение из ВАО америция(III) – актуальная задача для дальнейшего устойчивого развития атомной энергетики.

В промышленном масштабе жидкость-жидкостная экстракция – один из оптимальных методов переработки ВАО. Для практического разделения радионуклидов целесообразно проводить эксперименты по подбору экстракционных условий при противоточной реализации жидкостной экстракции.

Разрабатываемые в нашей лаборатории N,O-донорные лиганды для селективной экстракции минорных актинидов первоначально синтезируются в малых количествах. Поэтому целью работы является проектирование прототипа каскада противоточных экстракторов с минимальным объемом. Это позволит упростить проведение динамических испытаний и уменьшит количества дорогостоящих реагентов (требуемых для проведения полноценного эксперимента определения эффективности выделения целевых компонентов).

В ходе работы разработан и напечатан на 3D-принтере прототип каскада противоточных экстракторов по типу «смеситель-отстойник», написана программа управления перемешиванием и перекачиванием двух фаз, были проведены динамические испытания в экстракционных системах: «20% раствор трибутилфосфата (ТБФ) в керосине и 3М водный раствор азотной кислоты» и «0,05М раствор модифицированного диамида 1,10-фенантролиндикарбоновой кислоты в метанитробензотрифториде (Ф-3) и раствора имитатора (ВАО) в 3М водном растворе азотной кислоты».

Литература

1. Cao S. et al. Solvent extraction of americium(III) and europium(III) with tridentate N,N-dialkyl-1,10-phenanthroline-2-amide-derived ligands: extraction, complexation and theoretical study // *New Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 40, № 12. P. 10560–10568.
2. Law J.D. et al. Oxidation and extraction of Am(VI) using a monoamidic extractant in 3D printed centrifugal contactors // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. Vol. 318, № 1. P. 35–41.
3. Miguirditchian M. et al. Complexation of lanthanides (III), americium (III), and uranium (VI) with bidentate N, O ligands: an experimental and theoretical study // *Inorganic chemistry*. 2011. Vol. 50, № 14. P. 6557–6566.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА РЕЭКСТРАКЦИИ УРАНА С УЧАСТИЕМ АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Алексеев В.Н., [Дьяченко А.С.](#), Жабин А.Ю.

ФГУП «Горно-химический комбинат»
662972 г. Железногорск Красноярского края, ул. Ленина 53;
sibghk@rosatom.ru

В промышленных схемах экстракционного аффинажа урана с применением трибутилфосфата (ТБФ) для реэкстракции используют разбавленную азотную кислоту с концентрацией в диапазоне от 3 до 6 г/л. Большой поток реэкстрагирующего раствора не позволяет получать реэкстракты с концентрацией более 100-120 г/л. Наиболее привлекательным видится реагентный способ увеличения концентрации урана в реэкстрагирующем растворе.

Целью данной работы была проверка возможности увеличения концентрации урана в реэкстракте и, тем самым, сокращения количества ступеней на операции реэкстракции с использованием азотнокислого раствора аминокислотной кислоты (АУК).

Работа выполнена в лабораторных условиях с использованием термостатированной делительной воронки и реагентов марки ХЧ и Ч. Температуру растворов 25 и 60 °С обеспечивали жидкостным термостатом.

В качестве исходного раствора использовали 30 % раствор ТБФ в додекане, который содержал (106±4) г/л экстрагированного урана. В качестве реэкстрагирующих растворов использовали 6 г/л раствор азотной кислоты с содержанием 150; 112,5; 75 и 37,5 г/л глицина. В ходе исчерпывающей реэкстракции получены изотермы распределения урана в системах ТБФ- HNO₃-АУК. Отмечено, что с ростом температуры обработки и увеличением концентрации АУК в растворе коэффициенты распределения урана уменьшаются. Установлено, что при использовании 150 г/л азотнокислого раствора АУК можно получать реэкстракты урана с концентрацией от 190 г/л при 25°С до 240 г/л при 60 °С.

На основании полученных закономерностей была создана математическая модель описания процесса реэкстракции урана растворами АУК. Можно утверждать, что за счет регулирования величины концентрации АУК в реэкстрагирующем растворе и соотношения фаз возможно получение реэкстрактов урана более 200 г/л при работе каскада экстракторов и значительное сокращение не только количества экстракционных ступеней, но и объема оборотных растворов.

В рамках продолжения работ по данному направлению рекомендована валидация математической модели с использованием противоточного экстракционного каскада и проработка вопроса обращения с глицинатными растворами.

РАСЧЕТНОЕ ОБОСНОВАНИЕ УСТАНОВКИ ДЕТРИТИЗАЦИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ БЫСТРЫХ РЕАКТОРОВ С ПОМОЩЬЮ ПК «ВИЗАРТ»

Евсюкова Ю.А., Шмидт О.В.

*АО «Прорыв», 107140, Москва, ул. Малая Красносельская 2/8 к. 7,
eua@proryv2020.ru*

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) содержит в себе некоторое количество тяжелого изотопа водорода – ^3H . Содержание трития в ОЯТ зависит от выгорания, суммарной выдержки отработавшего топлива и диффузии трития через оболочку твэла. При растворении ОЯТ, а также при отмывке конструкционных материалов твэлов, тритий переходит в водные потоки. Рецикл этих потоков с целью снижения количества вторичных радиоактивных отходов приводит к накоплению трития, что является проблемой при гидрометаллургической переработке ОЯТ. Для снижения концентрации трития в водных потоках при переработке ОЯТ в настоящий момент предлагается операция волоксидации топлива. Однако этот процесс не позволяет полностью вывести тритий из ОЯТ, и поэтому тритий необходимо периодически выводить из водной системы переработки ОЯТ. Для решения этих задач целесообразно производить разделение изотопов водорода на установке детритизации.

С помощью ПК «ВИЗАРТ» были проведены расчеты материального баланса потоков технологических схем переработки ОЯТ на модуле переработки опытно-демонстрационного энергетического комплекса (ОДЭК) и на модуле переработки промышленного энергетического комплекса (ПЭК). Была определена концентрация трития в конденсате установки упаривания потоков категории ВАО с регенерацией азотной кислоты для обоснования необходимости установки детритизации. Задачей установки является очистка конденсата от трития для уменьшения класса отхода, что позволит значительно сократить объем цементируемых радиоактивных отходов (РАО). Кроме того, становится возможным использование очищенного конденсата в качестве оборотной воды.

Согласно ОСПОРБ-99/2010, сбросные нормы по тритию в жидких отходах должны быть менее $1,0 \cdot 10^6$ Бк/кг, что соответствует классу НАО. На основе расчетов было определено, что для вариантов гидрометаллургической переработки ОЯТ МП ОДЭК и ПЭК при использовании только установки волоксидации для очистки от трития сбросные нормы по тритию в конденсате ВАО будут превышены, а для вариантов переработки с дополнительной очисткой от трития (комбинированная переработка или применение высокотемпературной отгонки) содержание трития будет в пределах сбросных норм.

РАЗРАБОТКА ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ УРАН-ЦИРКОНИЕВОГО ТОПЛИВА

**Ермолин В.С., Логунов М.В., Машкин А.Н., Лукин С.А., Ворошилов Ю.А.,
Мелентьев А.Б., Бугров К.В., Негруца В.В., Пипков Е.В., Хасанов Р.Н.,
Кадочигов К.А., Лукманов Р.Р., Шарова Н.В., Джевелло К.А.**

*ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru*

Одной из основных задач, стоящих в настоящее время перед комплексом РТ-1, является переработка отработавшего ядерного топлива, ранее регенерации не подвергавшегося и отличающегося экзотическим составом. Одним из таких видов топлива является ОЯТ транспортных и исследовательских аппаратов с топливной композицией из уран-циркониевого сплава в оболочках из нержавеющей сталей.

В конце 2018 г. завод РТ-1 приступил к переработке уран-циркониевого топлива. Для этого применяется электрохимическое, азотнофториднокислородное растворение или комбинированный вариант этих технологий. Данные способы позволяют полностью растворить топливную композицию, но при этом они обладают рядом существенных недостатков (низкая концентрация урана в получаемых растворах, их высокая коррозионная активность), поэтому исследования были продолжены.

Разработан способ, согласно которому сначала проводят термическое окисление уран-циркониевой топливной композиции при температуре от 650 °С до 750 °С, полученную смесь оксидов смешивают с натриевой щелочью, спекают при той же температуре, а итоговый спёк растворяют при нагревании в азотной кислоте.

В результате достигается полное растворение уран-циркониевой топливной композиции, концентрация урана в получаемых растворах в несколько раз превышает концентрацию урана в растворах от электрохимического растворения, а поскольку фторид-ионы в растворах щелочных спёков не содержатся, то их коррозионная активность опасности не представляет.

ПЕРЕРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЗАВОДЕ РТ-1

**Ермолин В.С., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Конников А.В., Лукин С.А., Негруца В.В.,
Пипков Е.В., Смирнов А.В., Миндеров А.В., Лукманов Р.Р.**

*ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru*

В настоящее время завод РТ-1 перерабатывает широкую номенклатуру материалов – карбиды, оксиды урана, металлический уран, сплавы урана с алюминием, бериллием, цирконием, МОКС-топливо, топливо с металлическим магнием, молибденом, молибденом и магнием, жидкофазное топливо.

Новыми материалами, поступившими на переработку, стали блоки СУБ в пеналах из нестандартных для завода сплавов алюминия, топливо из нитрида урана, а также смеси нескольких топливных композиций одновременно.

Для упомянутых материалов были разработаны процессы растворения, учитывающие особенности каждого из них. В частности, для растворения пеналов СУБ было показано, что растворение в азотной кислоте со ртутью (II) протекает с крайне низкой скоростью, добавки фторид-ионов не ускоряют процесс, а в щелочно-нитратном растворе, напротив, с высокой скоростью. Тем не менее, для промышленного применения был выбран метод азотнокислого растворения, поскольку для применения щелочно-нитратного раствора аппаратная схема требовала размещения дополнительных аппаратов. Растворение прошло количественно – выход урана в раствор составил 99,6 %.

Растворение нитридного топлива реактора БР-10 протекало без отклонений. Резка ТВС на куски производилась в атмосфере азота с концентрацией кислорода до 3 %. При приёме кислоты на загруженное в аппарат-растворитель топливо наблюдался разогрев раствора (повышение температуры раствора не превышало 10 °С). Протекание последующих стадий переработки нитридного топлива не отличалось от такового при переработке других материалов.

Для растворения материалов, содержащих одновременно карбид, нитрид урана и металлический уран разработан универсальный процесс, который пока не прошёл промышленную проверку.

В целом, проведённая работа ещё раз подтвердила универсальность технологии завода РТ-1.

РАЗРАБОТКА КРИТЕРИЕВ ПРИЕМЛЕМОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ЗАВОДА РТ-1 ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ НОВЫХ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ермолин В.С., Лукин С.А., Бугров К.В., Баринов А.Г., Черюсов А.В., Шагин В.М., Негруца В.В.,
Ворошилов Ю.А., Машкин А.Н., Белинский Л.Л., Логунов М.В.

*ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru*

Завод РТ-1 в составе ПО «Маяк» – одно из немногих действующих в мире предприятий по регенерации облучённого топлива ядерных реакторов.

До начала 2000-х годов завод РТ-1 перерабатывал топливо из штатных для технологии завода РТ-1 материалов — диоксида урана, интерметаллида урана и алюминия в оболочках из сплавов алюминия или коррозионно-стойкой стали, циркония. Переработка других видов сырья, в частности, отработавшего топлива многочисленных исследовательских или малосерийных ядерных реакторов, содержащих нестандартные для технологии завода материалы, не предусматривалась.

С началом 2000-ых в переработку стала поступать значительно более обширная номенклатура видов ОЯТ. В результате была показана возможность адаптации технологии завода РТ-1 для переработки магнийсодержащего топлива, топлива с металлическим ураном, уран-бериллиевым сплавом, стружки металлического урана.

Полученный опыт позволил сформулировать критерии приемлемости технологии для переработки ядерных материалов. Эти критерии дают возможность оценить влияние поступления новых материалов на все стадии процесса регенерации и могут быть использованы при определении направлений необходимых исследовательских работ.

Успешная апробация вариантов технологии, адаптированных для переработки новых материалов в соответствии с выработанными критериями, позволила рассматривать завод РТ-1 как универсальное производство, способное перерабатывать практически любые виды отработавшего топлива.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПО РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛУ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ РАСТВОРА HNO_3 - AgNO_3 ПРИ РАСТВОРЕНИИ ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ

Ефремов И.Г., Сиротина А.В.

ФГУП «Горно-химический комбинат»,
662972, г. Железногорск, ул. Ленина 53,
atomlink@mcc.krasnoyarsk.su

Технология фабрикации МОКС-топлива включает этапы растворения диоксида плутония с последующей экстракцией плутония из его азотнокислых растворов трибутилфосфатом (ТБФ) в разбавителе. Этап растворения PuO_2 проводят в мембранных электролизерах в среде 4М раствора HNO_3 , содержащего гомогенный катализатор (медиатор) – электрогенерируемые ионы Ag(II) , где происходит реакция электрогенерируемого Ag(II) с PuO_2 с окислением Pu^{4+} до плутонил-иона PuO_2^{2+} .

Для технологического контроля непрерывного процесса растворения PuO_2 необходима качественная проверка окислительно-восстановительной способности раствора HNO_3 - AgNO_3 . С учетом особенностей технологии выбор метода проверки крайне ограничен и является весьма актуальной задачей.

Исследования показали, что для бесконтактного качественного определения Ag(II) в азотнокислых растворах в процессе растворения PuO_2 в аппарате-растворителе целесообразно использовать электрохимический способ, который заключается в определении редокс-потенциала на рабочем электроде (платинированном титановом аноде) аппарата-растворителя в условиях отсутствия внешнего источника питания. В качестве электрода сравнения предлагается использовать платинированный титановый катод аппарата-растворителя диоксида плутония. Для фиксации потенциала можно использовать любой высокоомный прибор для измерения вольт-амперных характеристик.

Значения редокс-потенциала электрода в случае наличия или отсутствия в растворе ионов Ag(II) находятся в диапазонах 650-850 мВ и 50-100 мВ соответственно. Таким образом, измеряя потенциал рабочего электрода после наработки Ag(II) в условиях отсутствия внешнего источника питания, можно сделать вывод о наличии/отсутствии ионов двухвалентного серебра.

Измерения редокс-потенциала показали, что на окислительно-восстановительной способности раствора HNO_3 - AgNO_3 при растворении диоксида плутония отрицательно сказывается наличие ионов-восстановителей в анодном пространстве аппарата-растворителя диоксида плутония, благодаря которым происходит обратная реакция восстановления ионов серебра до одновалентного состояния. Причиной появления этих ионов-восстановителей могут быть загрязнение анолита перекисью водорода (7% об), ионами хрома (не менее 170 мг/л), а также католитом, особенно в момент опорожнения аппарата путем создания в анодной области избыточного давления.

ОСВЕТЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ОЯТ В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

Загладкин Е.О., Рябкова Н.В., Мурзин А.А.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
г. Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д.28, 194021,
zagladkin@mail.ru*

В современной радиохимии все чаще возникает необходимость очистки растворов ОЯТ от осадков молибдатов циркония, образующихся вследствие увеличения степени выгорания ОЯТ. Данный тип осадков обладает рядом негативных физико-химических свойств, что усложняет обращение с ними. К таким свойствам можно отнести следующие: размер 90 % частиц находится в ультрадиапазоне (табл.1), сильная гидратация осадков, захват ценных компонентов, высокая адгезия, липкие и мажущие свойства, склонность к образованию коллоидов.

Таблица 1. Фракционный состав твердой фазы в растворе ОЯТ ВВЭР-1000

Размер частиц, мкм	Содержание, % масс.
0÷1	50
1÷2	40
2÷5	9,9
5÷10	0,1

Выделение такого типа осадков на головных переделах существенно улучшит работу экстракционного оборудования и в целом благотворно отразится на качестве промежуточных и целевых продуктов всей цепочки переработки ОЯТ.

Самым перспективным методом очистки от подобного рода частиц является метод высокоскоростного фугования, при этом критерием достаточности качества очистки является фактор разделения (центробежный критерий Фруда):

$$Fr = \frac{\omega^2 R}{g}$$

Опытным путем доказано, что требуемая величина фактора разделения должна составлять 10000÷15000. В настоящее время максимально близко к решению данной проблемы подошли специалисты ОДЦ ФГУП «ГХК», которые испытывают сверхцентрифуги с максимальным фактором разделения, составляющим порядка 10000. Эти машины обладают рядом специфических технологических особенностей.

Исследования по осветлению проходили на модельных урановых растворах в 2-х-ступенчатом каскаде, где 1-я ступень была представлена вертикальной шнековой центрифугой грубой очистки (1500 об/мин.), а 2-я – вертикальной гравитационной сверхцентрифугой с угловой скоростью 9150 об/мин. и $Fr = 10000$. Результаты опытных операций на входе и выходе из каскада представлены в табл.2.

Таблица 2. Результаты испытаний каскада центрифуг

Исходный продукт			Конечный продукт		
Тв. фаза, г/л	U, г/л	HNO ₃ , г/л	Тв. фаза, г/л	U, г/л	HNO ₃ , г/л
5	520	100	0,096	485	91
-	-	-	0,026	511	98
-	-	-	0,03	505	95

В настоящий момент минимальная концентрация нерастворимых осадков, которой удалось достичь на выходе из каскада, составляет 26÷30 мг/л. Считаем, что будущее за этими машинами, поэтому необходимо продолжить поиск новых технических решений по их усовершенствованию. На сегодняшний день, далеко не весь потенциал, который заложен в технологии высокоскоростного фугования высоко-радиоактивных растворов ОЯТ, реализован на практике.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РАДИОЛЮМИНОФОРОВ ZnS: Cu, Br НА ИХ ЯРКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИСТОЧНИКАХ СВЕТА

Зеленина Е.В.^а, Швиндин М.А.,^{а,б} Бахметьев В.В.^б, Мякин С.В.^б Печерцева Е.А.^а

^аРадиевый институт им. В.Г.Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., 28
elena.v.zelenina@gmail.com

^бСанкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет) 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А

Твердотельные радиолюминесцентные источники света на основе трития (ТРИС) являются современной альтернативой газонаполненным источникам благодаря своей безопасности и эффективности. Для повышения яркости свечения предлагается использовать различные режимы электронно-лучевой обработки радиолуминофоров ZnS:Cu,Br. Более ранние исследования показали благотворный эффект такого воздействия, и было выдвинуто предположение, что в кристаллической решётке люминофора происходит перераспределение атомов активатора и соактиватора между объёмом и поверхностью зерна люминофора, что провоцирует возникновение точечных и ассоциативных структурных дефектов, которые могут являться центрами люминесценции [1-2].

Для проверки этой гипотезы в данной работе был проведён химический анализ серий люминофоров (немодифицированных и синтезированных из электронно-модифицированной шихты) с различным содержанием активатора на содержание меди и брома методом оптической спектрометрии на индуктивно-связанной плазме (ICP-OES). Анализ содержания меди в образцах относительно содержания меди в исходной шихте показал, что для обеих серий люминофоров доля внедрённой в кристаллическую решётку меди снижается с ростом концентрации меди в шихте, и чем меньше её содержание, тем больше её остаётся в образцах после проведения синтеза. На количество внедряемой меди также оказывают влияние условия электронно-лучевого модифицирования, такие как энергия электронов и стадия обработки.

Установленная корреляция с результатами анализа поверхности радиолуминофоров методом адсорбции кислотно-основных индикаторов показывает, что электронное модифицирование снижает количество меди на поверхности в виде брэнстедовских кислотных центров Cu_xS-H (pKa 2,5). Это объясняется тем, что электронно-лучевая обработка повышает растворимость активатора в матрице ZnS и поверхностная медь проникает глубоко внутрь зерна люминофора, поэтому больше меди остаётся в образцах после синтеза. При концентрациях активатора от 0,1 до 0,6 % масс. картина меняется на противоположную. По-видимому, это объясняется тем, что падающие на люминофор электроны, образующиеся при бета-распаде трития, фактически выступают, как восстановители, приводя к дополнительному выделению металлической меди на поверхности зёрен к уже имеющейся поверхностной. При малых концентрациях меди в шихте этим эффектом можно пренебречь.

Литература

1. V.V. Bakhmetyev, E.V. Zelenina, M.A. Shvindin // «Journal of Physics: Conference Series». – 2021. Vol. 2056 – С. 1-8.
2. E.V. Zelenina, V.V. Bakhmetyev, M.M. Sychov, M.A. Shvindin // «Materials Science Forum». – 2021. Vol. 1040. – С. 35-40.

ПОВЕДЕНИЕ УРАНА В ЭКСТРАКЦИОННОЙ СХЕМЕ ОДНОЦИКЛИЧНОГО АФФИНАЖА ПЛУТОНИЯ ЗАВОДА РТ-1

Кадочигов К.А., Зубов А.М., Ворошилов Ю.А., Конников А.В., Лукин С.А.

*ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru*

С 2016 года на заводе РТ-1 аффинажная переработка плутония осуществляется по одноциклической схеме с выводом нептуния в рафинат. Она была разработана специалистами ФГУП «ПО «Маяк» с целью оптимизации процесса переработки плутония, в частности, уменьшения объема образующихся жидких радиоактивных отходов, снижения содержания солеобразующих компонентов, упрощения способов обращения с рафинатом и сокращения эксплуатационных расходов.

Заранее было известно, что одноциклический аффинаж, в сравнении с ранее использовавшейся схемой, проигрывает по очистке плутония от урана в связи с тем, что в одноциклическом варианте аффинажа, в отличие от двухциклической схемы, отсутствует операция по очистке плутония от примесей урана, попавшего в поток плутония после головного экстракционного цикла.

Целью данной работы являлось исследование распределения урана по потокам экстракционной схемы одноциклического аффинажа плутония с выводом нептуния в рафинат.

Динамические испытания проводили на лабораторном стенде, имитирующем экстракционное оборудование одноциклической схемы завода РТ-1, состоящем из четырех малогабаритных пульсационных экстракторов типа «смеситель-отстойник» эжекционного типа с рециркуляцией фаз. В качестве исходного раствора использовали азотнокислый раствор урана с концентрацией от 0,1 до 3,0 г/дм³, в качестве экстрагента – раствор ТБФ с объемной долей 30 % в н-парафинах фракции С₁₃. Реализуемый технологический процесс включал следующие стадии: экстракция ТБФ, азотно-кислая промывка экстракта, реэкстракция азотнокислым раствором ДТПА и содовая регенерация. Общая продолжительность работы стенда с момента подачи исходного раствора урана составила 60 ч.

Было установлено, что основное количество урана, поступающего в систему, распределяется между плутониевым реэкстрактом и содовым регенератом. Концентрация урана в рафинате составляет менее 0,005 г/дм³. В плутониевый продукт поступает около 5% урана при штатных условиях процесса реэкстракции. Повышение молярной концентрации азотной кислоты с 0,3 до 1,0 моль/дм³ в реэкстрагирующем растворе на стадии реэкстракции не приводит к снижению выхода урана в реэкстракт. Результаты поступенчатого отбора проб свидетельствуют о том, что «горбления» урана в промывной зоне не происходит.

ВЛИЯНИЕ РАДИОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ НА ТЕРМОЛИЗ АНИОНИТОВ НА ПРИМЕРЕ ВП-1АП

Калистратова В.В., Милютин В.В., Белова Е.В., Родин А.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31 к.4,
vera.kalistratova@gmail.com*

В ряде процессов радиохимической переработки ОЯТ для выделения и разделения радиоактивных элементов используются анионообменные смолы. При этом условия использования анионитов связаны с воздействием ионизирующего излучения, окислителей (азотнокислые растворы с концентрацией до 8 М) и повышенных температур (до 70°C). В таких условиях могут меняться сорбционные характеристики анионита, а также характеристики термической стабильности. Известно, что анионит ВП-1АП в нитратной форме, не подвергшийся радиолитическому воздействию, претерпевает превращения с выделением тепла при температурах от 170°C [1].

В работе изучен термолиз анионита марки ВП-1АП, предварительно обработанный 8М азотной кислотой и облученный до дозы 2МГр. Анализ образцов проводили на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F5 Jupiter. Нагрев проводили в окислительной и инертной атмосферах со скоростями нагрева 2 и 5 К/мин. Продукты термолиза определяли с помощью ГХ-МС приставки Shimadzu для ДСК.

В результате исследования было установлено, что при термолизе облученного анионита так же, как и для необлученного, наблюдается три экзотермических эффекта. Температура начала термического разложения значительно снижается для радиолитически деградированного анионита. Экзотермические реакции в облученном ВП-1АП в нитратной форме начинают протекать при 105 °С, что на 65 °С ниже, чем в необлученном ВП-1АП в нитратной форме. При этом выделяемое при разложении количество теплоты снижается для облученного сорбента, что может быть связано с тем, что часть возможных экзотермических реакций прошла в процессе облучения (табл.1). Также обнаружено изменение состава газовой фазы, образующейся в процессе термолиза облученного анионита, по сравнению с необлученным.

Таблица 1. Характеристики термического разложения анионита ВП-1АП в нитратной форме (T_n - температура начала каждого экзотермического эффекта; Q – тепловой эффект)

Анионит	Характеристики					
	T_{n1} , °С	T_{n2} , °С	T_{n3} , °С	Q_1 , Дж/г	Q_2 , Дж/г	Q_3 , Дж/г
Облученный	105	126	227	26	440	264
Необлученный	170	200	280	20	754	1370

Литература

1. Калистратова В.В., Родин А.В., Емельянов А.С., Виданов В.Л., Милютин В.В., Белова Е.В., Шмидт О.В., Мясоедов Б.Ф., Кинетика термического разложения анионита ВП-1АП в нитратной форме. Радиохимия, ИКЦ «Академкнига», Москва, том 60, № 3, с. 250-255

СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТОК АО «ВНИИНМ» ПО СОЗДАНИЮ ИНДУКЦИОННЫХ ПЛАВИТЕЛЕЙ С ХОЛОДНЫМ ТИГЛЕМ (ИПХТ) ДЛЯ ОСТЕКЛОВАВАНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ (ЖРО)

**Кашеев В.А., Сунцов Д.Ю., Смелова Т.В., Мусатов Н.Д., Демин А.В., Тучкова А.И.,
Шестоперов И.Н., Родин П.М.**

*АО «ВНИИНМ им. Академика А.А.Бочвара»; 123098, Москва, ул.Рогова, 5А;
VIAKascheev@bochvar.ru*

В АО «ВНИИНМ» в рамках проектного направления «Прорыв» проводится разработка опытно-промышленной установки остекловывания ЖРО с использованием ИПХТ. В процессе выполнения работ создан полномасштабный макет установки, включающий: плавитель ИПХТ (ВЧ-генератор, тигель, индуктор); узел подготовки стеклообразующей смеси с имитаторами ЖРО; устройство дозирования подготовленной смеси в плавитель; транспортную систему, обеспечивающую перемещение контейнеров со стеклом; многоступенчатую систему газоочистки; АСУТП.

Модульная структура компоновки позволяет оперативно осуществлять дистанционную замену вышедших из строя или отработавших ресурс узлов установки.

Установка ориентирована на получение остеклованных РАО с использованием в качестве матрицы (в зависимости от состава кондиционируемых РАО) боросиликатного, алюмофосфатного или борофосфатного стекла.

В рамках работ 2016-2021 гг. проведена отработка режимов плавки, отработан состав стекла с целью получения стеклоподобных матриц, отвечающих нормативным требованиям (НП-019-15 с изменениями 2021 г.), проведены испытания (в том числе связанные с вопросами коррозии используемых конструкционных материалов) и доработаны указанные выше узлы установки.

Производительность макетной установки – до 5 л/ч по боросиликатному стеклу, наработанный ресурс плавителя составляет около 400 часов работы, в том числе более 200 часов в непрерывном режиме. В настоящее время (2022 г.) проводятся эксперименты по проверке эффективности работы отдельных узлов системы газоочистки, а также отрабатываются технологические режимы утилизации РАО пирохимического передела гибридной (Пиро+Гидро) технологии переработки ОЯТ.

На основе полученного опыта использования плавителей с холодным тиглем (отработанной конструкции плавителя и периферийных узлов установки) изготовлена и в 2021 г. запущена в опытно-промышленную эксплуатацию установка остекловывания ЖРО среднего уровня активности от переработки уранового регенерата на СХК (Проект «Регенерат»). Установка эксплуатируется персоналом РХЗ СХК, перерабатываются имитаторы ЖРО и реальные радиоактивные растворы. За год эксплуатации в непрерывно-периодическом режиме проблем, связанных с работой плавителя, выявлено не было.

Кроме того – аналогичная установка поставлена на ОДЦ ГХК для переработки высокоактивных ЖРО в цепочке исследовательских горячих камер. В настоящее время персонал ОДЦ ГХК проводит плавки с использованием имитационных растворов.

СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ НОВОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СМЕСИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТПЭ НА ОСНОВЕ ДИГЛИКОЛЬАМИДА В ТЯЖЕЛОМ ФТОРИРОВАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Кенф Е.В.^а, Ткаченко Л. И.^а, Плешаков Я.О.^а, Кухарев Д.Н.^а, Бабаин В.А., Аляпышев М.Ю.^б

^аАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, 2-й Мурунский проспект, 28,
E.V.Kenf@khlopin.ru

^бАО «Полиметалл», Санкт-Петербург, проспект Народного ополчения, 2

Для выделения ТПЭ из ВАО одним из наиболее хорошо изученных и готовых к практическому применению на сегодняшний день классов экстрагентов являются дигликольамиды. С использованием экстракционной смеси на основе N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамида (TODGA) в тяжелом разбавителе Ф-3 разработана технология извлечения ТПЭ в рамках проектного направления «Прорыв» [1]. Данная смесь отвечает всем технологическим требованиям, однако ее недостатком является токсичность разбавителя Ф-3. Нами была предложена экстракционная смесь дигликольамида N,N,N,N'-тетрагексилдигликольамида (THDGA) в нетоксичном разбавителе 1,1,2,2,8,8,9,9-октафтор-4,6-диоксаноне (формаль-1). Данная смесь обладает высокими емкостными характеристиками, а также обеспечивает эффективное извлечение актинидов и РЗЭ из азотнокислых растворов.

Целью работы была динамическая проверка новой экстракционной смеси, предложенной для извлечения фракции ТПЭ, на основе THDGA в тяжелом разбавителе формаль-1. Были проведены динамические испытания на имитаторах ВАО на установках 12-тиступенчатых центробежных экстракторов типа МЦЭ-30-12 в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина».

В ходе испытаний не наблюдалось нарушения гидродинамического режима, образования устойчивых эмульсий и значительного капельного уноса. Извлечение америция составило не менее 99,9%. Совместно с америцием было реэкстрагировано примерно 40% РЗЭ, таким образом, степень очистки америциевого продукта от РЗЭ составила 2,5. Более высоких степеней очистки возможно достичь за счет корректировки составов или расходов реэкстрагента ТПЭ.

Литература

1. L. Tkachenko, E. Kenf, V. Babain, M. Alyapyshev, M. Logunov, Yu. Voroshilov, V. Vidanov, A. Shadrin, D. Zverev, «Dynamic test of extraction process for americium partitioning from the PUREX raffinate»; Proc. of an Int. Conf. «Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development», FR17, Yekaterinburg, Russian Federation, 26–29 June 2017, CN245-228

РАЗРАБОТКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МОДУЛЬНОЙ УСТАНОВКИ БЕЗВОДНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ СПЕЦОДЕЖДЫ

Корочкин Е.И., Мурзин А.А., Николаев А.Ю., Чиркова А.С.

*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский проспект, 28Б,
e.korochkin@khlopin.ru*

В процессе работы спецпрачечных на радиохимических предприятиях и АЭС образуются большие объемы вторичных водных РАО (до 70 м³ с 1 тонны дезактивируемых СИЗ [1]) сложного состава, содержащие ПАВ и комплексообразователи. Применение флюидной дезактивации, при использовании которой загрязняющие вещества и радионуклиды удаляются сверхкритическими флюидами или сжиженными газами, позволяет снизить объем вторичных РАО примерно в 350 раз.

Целью работы является подбор рецептуры дезактивирующих веществ из числа коммерчески доступных, предложение основных конструкторских решений и разработка исходных данных для создания экспериментального образца модульной установки безводной дезактивации СИЗ с рециркуляцией растворителя.

Для моделирования радиоактивного загрязнения были использованы основные альфа/бета/гамма излучающие нуклиды, образующиеся в процессе эксплуатации радиохимических предприятий и АЭС. В ходе проведения работы было установлена необходимость введения комплексообразователей в состав дезактивирующей среды. Полученные результаты дезактивации модельных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты флюидной дезактивации образцов хлопчатобумажной ткани

Радионуклид	¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co	⁹⁰ Sr	⁹⁹ Tc	⁶⁵ Zn	²³³ U	²³⁹ Pu
Суммарный Кд	33,6	11,2	12,5	16,3	12,4	11,5	5,9

В процессе работы удалось добиться удовлетворительных коэффициентов дезактивации [2] и определить, что увеличение количества циклов дезактивации более 3-х не дает существенного вклада в снижение активности образцов.

Проведенные работы позволили разработать исходные данные для создания установки с разовой загрузкой СИЗ 3 кг, рабочим объемом 50 л, длительностью цикла дезактивации не более 150 мин., рабочей температурой 60 °С и рабочим давлением 12 атм. На сегодняшний день разработана конструкторская документация, проводится монтаж и наладка оборудования.

Литература

1. Слюнчев О. М., Разработка и опытно-промышленные испытания технологии переработки жидких радиоактивных отходов низкого уровня активности с их последующей иммобилизацией //ФГУП «ПО «Маяк». - Озерск. 2004.-195 с.
2. ГОСТ Р 12.4.244-2007 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты, предназначенные для работ с радиоактивными веществами, и материалы для их изготовления. Метод определения дезактивирующей способности растворов. От 1.07.2008г. М.: Стандартинформ, 2008 г.

Работы выполнялись в рамках единого отраслевого тематического плана.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ИМИТАТОРОВ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ В ЖИДКОМ ЦИНКЕ

[Кузин М.А.](#)

*АО «ГНЦ НИИАР», 433510, г. Димитровград Ульяновской обл.,
Западное шоссе, 9
DisputFuzzy@niiar.ru*

Реализация замкнутого ядерного топливного цикла предполагается на базе реакторов на быстрых нейтронах с нитридным или оксидным ядерным топливом или, в течение переходного периода, на основе их комбинации с существующими АЭС на тепловых нейтронах. Для изготовления тепловыделяющих элементов реакторов на быстрых нейтронах применяют сплавы ЭП823 (16Х12МВСФБР) – для нитридного ядерного топлива, 06Х16Н – для оксидного ядерного топлива. Отделение оболочки твэла от отработавшего ядерного топлива возможно через растворение металлической оболочки в жидком цинке, в котором оксиды актинидов и нитриды актинидов не растворяются. Вследствие отсутствия опубликованных в открытой печати данных по скорости растворения оболочек тепловыделяющих элементов, изготовленных из сплавов ЭП823, 06Х16Н, в жидком цинке целью данной работы было определение скорости растворения имитаторов фрагментов оболочек твэлов, изготовленных из этих сплавов, в жидком цинке в условиях, которые впоследствии могут быть воспроизведены в защитной камере. Для достижения поставленной цели проведены эксперименты по растворению имитаторов металлической оболочки тепловыделяющих элементов в жидком цинке.

Скорость растворения для фрагментов-имитаторов оболочек твэлов, изготовленных из 06Х16Н и ЭП-823, составила соответственно не менее 3 мм (толщины оболочки) / час и 1 мм (толщины оболочки) / час при температуре 800 °С с перемешиванием расплава и отношении массы цинка к массе фрагмента, равному 10.

Работа выполнена в рамках проектного направления «Прорыв».

СПОСОБ ОЦЕНКИ КОЭФФИЦИЕНТА САМООСЛАБЛЕНИЯ БЕТА-ИЗЛУЧЕНИЯ ^{63}Ni И ВЫХОДА БЕТА-ЧАСТИЦ С ПОВЕРХНОСТИ ИСТОЧНИКА

Бобровская К.С., [Кузнецов Р.А.](#), Тихончев М.Ю., Новиков С.Г., Жуков А.В.

*Научно-исследовательский технологический институт им. С.П. Капицы УлГУ,
432048, Ульяновск, Университетская набережная, 1, корп.4
rostislavkuznetsov@yandex.ru*

Один из основных параметров источников низкоэнергетичного бета-излучения на основе ^{63}Ni , применяемых в бета-вольтаических элементах питания, – выход бета-частиц с поверхности источника, иногда называемый «поверхностная активность». Этот параметр связан с активностью радионуклида соотношением

$$A_{\eta} = \eta A,$$

где A – активность радионуклида в источнике, Бк; η – коэффициент самоослабления бета-излучения. При прочих равных условиях (плотность материала, средний атомный номер, химическая форма, и т.п.) коэффициент самоослабления η является функцией толщины, плотности и др. параметров активного слоя. Прямое измерение потока бета-частиц ^{63}Ni ионизационными методами осложнено низкой энергией и особенностями спектра бета-излучения (распад по механизму запрещенного перехода Ферми) и требует применения специальных методов измерения активности, а совокупность эффектов поглощения и самопоглощения бета-излучения в окружающей среде и в материале активной части источника приводит к значительным погрешностям измерений.

Предложенный нами способ оценки коэффициента самоослабления бета-излучения ^{63}Ni включает изготовление серии модельных источников с контролируемой толщиной активного слоя ^{63}Ni , измерение методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии выхода бета-частиц (поверхностной активности) с погружением источников в сцинтилляционный коктейль, растворение источников вместе с подложкой в кислоте и измерение активности ^{63}Ni в полученных растворах методом ЖСС.

Калибровочные источники изготавливали методом электрохимического осаждения никеля на медную подложку (фольгу) толщиной 50 мкм. Толщина осажденного слоя составляла 0,2–5,0 мкм и контролировалась измерением концентрации никеля в электролите методом спектрофотометрии и/или объемной активности ^{63}Ni в растворе. Погрешность определения толщины слоя не превышала 10%. Активность источников и растворов измеряли с использованием спектрометра HIDEX (HIDEX Oy., Финляндия) с тремя ФЭУ в блоке регистрации, позволяющим измерять абсолютную активность радионуклида.

Полученные результаты показали, что коэффициент самопоглощения бета-излучения для ^{63}Ni (в форме металла) составляет $\mu=1.94 \text{ мкм}^{-1}$, а зависимость коэффициента самоослабления η от толщины осажденного слоя никеля h удовлетворительно описывается аппроксимирующей функцией

$$\eta=0.26 (1-e^{-1.94h}) / h$$

Полученная зависимость использовалась нами далее при оценке выхода бета-излучения из источников, предназначенных для испытания полупроводниковых структур.

ПРИОРИТЕТ БЕЗОПАСНОСТИ ОТРАСЛИ – ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ

Кузнецова Н.А., Орлова И.А., Сахненко О.А.

ФГУП «ПО «Маяк»,
456784, Челябинская область, г. Озёрск, ул. Ленина 31,
cpl@po-mayak.ru

Согласно статье 221 ТК РФ «Обеспечение работников средствами индивидуальной защиты», при работах с вредными и/или опасными условиями труда работодатель обязан обеспечить работников средствами индивидуальной защиты (далее – СИЗ), прошедшими обязательную сертификацию или декларирование. Обязательная сертификация СИЗ осуществляется органами по сертификации на основании испытаний, проводимых аккредитованными испытательными центрами и лабораториями.

В сентябре 2020 года испытательная лаборатория ФГУП «ПО «Маяк» расширила область аккредитации в части испытаний СИЗ и получила переоформленный аттестат аккредитации. В настоящее время в испытательной лаборатории организованы и проводятся сертификационные испытания СИЗ на определение: коэффициента дезактивации, устойчивости СИЗ к дезактивации, коэффициента защиты от бета- и мягкого фотонного излучения, устойчивости маркировки СИЗ, физико-механических показателей и др.

С учетом различных видов СИЗ общее количество определяемых показателей на сегодняшний день составляет 27.

Помимо работ по проведению сертификационных испытаний, испытательная лаборатория ФГУП «ПО «Маяк» обеспечила возможность производителям СИЗ проверить свою продукцию в реальных условиях радиохимического и химико-металлургического производств.

Еще одним важным направлением в деятельности лаборатории является участие персонала в разработке и пересмотре государственных стандартов, касающихся методов испытаний СИЗ для сертификации в области использования атомной энергии. Сотрудники испытательной лаборатории входят в рабочую группу при головной организации по стандартизации, которой является АО «Концерн Росэнергоатом». Совместные результаты работы с АО «Концерн Росэнергоатом», с органами по сертификации и другими испытательными лабораториями позволяют найти правильные подходы к оценке и сертификации качественных СИЗ, а также исключить применение продукции недобросовестных производителей на предприятиях ГК «Росатом».

ДЕСОРБЦИЯ ЙОДА В ВОЗДУШНЫЙ ПОТОК С КОМПОЗИТА $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AgI}$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПАРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И NO_x -ГАЗОВ

Кулюхин С.А., Неволин Ю.М.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук,
Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
kulyukhin@ipc.rssi.ru*

При вскрытии ОЯТ растворами HNO_3 газообразные и летучие продукты деления (ПД) переходят в газовую фазу и смешиваются с оксидами азота и парами HNO_3 . Одним из основных ПД, представляющих биологическую и экологическую угрозу, является радиоактивный йод (радиойод). Для улавливания летучих форм радиойода на радиохимических предприятиях используются, в основном, сорбенты, содержащие различные соединения серебра, в том числе AgNO_3 . Оксиды азота и пары HNO_3 могут не только влиять на процесс сорбции летучих соединений радиойода, изменяя физико-химические свойства сорбента, но и вызывать процесс десорбции сорбированного радиойода. В результате будет ухудшаться очистка газовой фазы от соединений радиойода. Цель работы состояла в изучении десорбции йода в воздушный поток с композита $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AgI}$ под действием паров HNO_3 и NO_x -газов.

В работе использовали композиты, содержащие 11.5 масс % AgI и 3.6 масс % AgI . Композиты синтезированы путем сорбции летучих соединений йода на материале $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-7Ag-ГГ}$ из воздушного потока.

Изучение десорбции йода в воздушный поток с нагретых до температуры 425-435 К сорбентов показало, что десорбции йода не наблюдается. В экспериментах по десорбции йода с нагретых до температуры 425-435 К сорбентов в паровоздушный поток, содержащий пары HNO_3 , установлено, что при пропускании паровоздушного потока, содержащего пары HNO_3 , через слой сорбентов, нагретых до 425-435 К, наблюдается десорбция от ~10 до ~22 % йода от его общего количества в сорбенте.

Присутствие NO_x -газов в паровоздушном потоке приводит к десорбции йода. С увеличением концентрации NO_x -газов в паровоздушном потоке с 2.0 до 56.6 г/м³ степень десорбции йода увеличивается более чем 10 раз. Дальнейшее увеличение концентрации NO_x -газов в 2 раза приводит к незначительному увеличению степени десорбции йода. Снижение концентрации NO_x -газов в газовом потоке до 0.01 г/м³ практически не вызывает десорбции йода. Присутствие N_2O в воздушном потоке приводит к небольшой десорбции йода (около 2% от общего содержания йода в сорбенте).

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ SrWO_4 МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ СТРОНЦИЯ - 90

Лембиков А.О., Грицук Д.В.

Дальневосточный федеральный университет г. Владивосток

В работе исследуется способ получения минералоподобных керамических матриц, пригодных для твердотельной иммобилизации высокоэнергетического изотопа стронция-90 [1], являющихся безопасными конфигурациями активных зон источников ионизирующего излучения [2]. Для синтеза минералоподобных керамических матриц SrWO_4 была использована одна из эффективных технологий на основе электрофизического разогрева путем пропускания через порошковый материал импульсного тока высокой мощности (ИПС), а точнее, ее модификация – реакционное искровое плазменное спекание [3]. Подготовку реакционной смеси на основе компонентов SrO и WO_3 в мольном соотношении 1:1 проводили методом механического измельчения в планетарной мельнице со скоростью 800 об/мин., время цикла 10 минут. Реакционную смесь помещали в цилиндрическую графитовую форму. Синтез керамики проводили методом ИПС при температурах 900, 1000, 1100, 1200 °С, скорость разогрева: 100 °С/мин. РФА, РЭМ, ЭДС использовали для определения фазового состава, элементного содержания и структуры полученной керамики. Изучена динамика уплотнения оксидной смеси в диапазоне 900-1200 °С, а также физико-механические свойства конечного консолидированного SrWO_4 . Экспериментальная плотность измерялась гидростатическим взвешиванием. Согласно РФА, спекание до 1000°С не приводит к полному взаимодействию между оксидами, поскольку WO_3 по-прежнему присутствует вместе с SrWO_4 . Спекание при 1100 °С и выше обеспечивает глубокое взаимодействие между оксидами. Эта фаза стабильна в исследуемом диапазоне.

Литература

1. Semenishchev V.S., Voronina A.V. Isotopes of strontium: Properties and applications // Handbook of Environmental Chemistry. 2020. Vol. 88.
2. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // Materials. 2019. Vol. 12, № 16
3. Dudina D. V., Mukherjee A.K. Reactive spark plasma sintering: Successes and challenges of nanomaterial synthesis // J. Nanomater. 2013. Vol. 2013.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № 00657-2020-0006).

Научный руководитель — канд. хим. наук Е.К. Папынов

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ОБЛУЧЕНИЯ В РЕАКТОРЕ СМ-3М

Ижутов А.Л.,^а [Лизин А.А.](#),^а Момотов В.Н.^а, Хамдеев М.И.,^а Макаров Е.И.,^а Палачев П.С.,^а Суренков А.И.,^б Игнатьев В.В.^б

^аАО «ГНЦ НИИ атомных реакторов», 433510, Ульяновская область,
г. Димитровград, Западное шоссе 9,
lizin@niiar.ru

^бНИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Специальные сплавы на основе никеля рассматриваются как перспективные конструкционные материалы жидкосолевых реакторов.

Проведены реакторные испытания никелевых сплавов марок ХН80МТЮ (Россия) и GH3535 (Китай) в герметичных капсулах в контакте с расплавленной солью состава $73\text{LiF}-27\text{BeF}_2$ (FLiBe) и добавками UF_4 (0,5 мол. %) и теллура (0,1 моль%). Образцы сплавов облучались в капсулах с расплавленной солью в атмосфере гелия и паров теллура при температурах 450-750 °С в реакторе СМ-3М с плотностью потока быстрых ($E > 0,1$ МэВ) нейтронов – $(1,6 \div 7,0) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, 78,4 эффективных суток с максимальным флюенсом нейтронов $4,74 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$.

Данные химического анализа облученных сплавов соли использовали для расчета скоростей коррозии с образцов в капсулах и внутренних поверхностей капсул, контактирующих с солью при облучении в реакторе. Для сплава ХН80МТЮ скорость общей коррозии составила от 4 (620 °С) до 28 (725 °С), для сплава GH3535 от 6 (656 °С) до 11 (727 °С) мкм/год соответственно.

Электронно-микроскопические исследования поверхностей облученных сплавов позволили обнаружить наличие в капсуле из сплава ХН80МТЮ топливной соли $73\text{LiF}-27\text{BeF}_2$ с добавками UF_4 и теллура межкристаллитную коррозию (МКК) на глубину от 50 до 100 мкм. Для облученного образца сплава GH3535 в присутствии UF_4 и теллура максимальная глубина межзеренных трещин составила 350 мкм. Полученные результаты реакторных испытаний являются предварительными и показывают влияние коррозионно-активных примесей на коррозионную устойчивость материалов и необходимость тщательной очистки фторидных солей, контроля и поддержания их содержания в топливной соли на приемлемом уровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Наука и инновации», проект ЕОТП-МТ-82.

ПРОБЛЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАДИОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА КАЧЕСТВЕННЫМИ КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Мальцев А.А., Леликов В.П.

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк»,
456780, город Озёрск, Челябинской области, проспект Ленина 31,
mayak@po-mayak.ru*

Радиохимическое производство является сложно организованным процессом, к которому предъявляются высокие требования к надежности. Одним из немаловажных факторов безопасности является качество применяемых материалов при изготовлении радиохимического оборудования. Так как многие процессы так или иначе связаны с высоко агрессивными, в коррозионном отношении, средами, нередко проводятся при повышенной температуре, для работы в этих условиях зачастую требуется оборудование, изготовленное из высоколегированных сталей и сплавов на основе хрома и никеля, устойчивых к коррозионному разрушению. Примерами могут служить сталь 10X17H13M2T (10X17H13M3T), железоникелевый сплав марки 03ХН28МДТ (06ХН28МДТ), никелевые сплавы марок ЧС129, 42ХНМ, 46ХНМ.

В период становления радиохимической отрасли активно развивалось и металлургическое производство, подстраиваясь под потребности рынка. Обеспечение специализированными сталями и сплавами шло непрерывно. К сожалению, в настоящее время говорить о бесперебойном и качественном обеспечении производства специальными сталями и сплавами нельзя.

В условиях сегодняшнего рынка и потребностей производства в последние годы наблюдается все больше и больше проблем, связанных с качеством конструкционных материалов и надёжностью изготавливаемого оборудования. Отмечаются нехарактерные разрушения сплавов даже в средах, где их коррозионная стойкость должна быть высокой. Внедрение процедур бережливого производства привело к тому, что закупка материалов на изготовление радиохимического оборудования сводится к покупке нескольких килограмм, в лучшем случае, нескольких десятков килограмм стали или сплава, что в значительной степени меньше мощностей металлургических производств. Также к ключевым моментам можно отнести требование о сроках поставки, в рамках закупочных процедур, изготовленного оборудования или материалов, которые не учитывают сроки изготовления металлопроката нужного качества. Как следствие вышеописанных проблем, для вновь изготавливаемого оборудования ведётся поиск материалов, доступных на рынке. При этом последние зачастую являются менее стойкими в агрессивных средах, что в конечном итоге приводит к увеличению простоя оборудования, снижению производительности, сокращению сроков до плановой замены оборудования. Увеличиваются трудозатраты, количество жидких радиоактивных отходов после дезактивации. Растёт дозовая нагрузка на обслуживающий персонал.

Для повышения надёжности радиохимического оборудования и сокращения издержек производства в условиях современного темпа жизни актуальным становится вопрос о создании в масштабах отрасли профильного логистического склада, который позволил бы обеспечить потребность радиохимической отрасли качественными надёжными материалами. Такое решение позволило бы минимизировать не только издержки производства, но и могло бы обеспечить развитие материаловедческой базы под нужды радиохимического производства новыми инновационными материалами.

ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ И УТОЧНЕНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ В РАМКАХ МОНОЭКСТРАГЕНТНОЙ СХЕМЫ

Мамчи́ч М.В., Голецкий Н.Д., Визный А.Н., Наумов А.А.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский проспект д.28,
mamchich@khlopin.ru*

Жидкостная экстракция является эффективным методом селективного выделения радионуклидов, широко применяемым в радиохимической промышленности. Для выделения фракций различных радионуклидов на сегодня предложено огромное число экстрагентов и технологий разной степени проработки. В частности, для выделения ТПЭ одним из наиболее хорошо изученных и наиболее готовых к практическому применению на сегодняшний день классов экстрагентов являются дигликольамиды. Следует отметить, что, помимо извлечения ТПЭ, при определенных условиях дигликольамиды могут извлекать стронций. Основным недостатком вышеупомянутых экстрагентов является несовместимость с первым экстракционным циклом и сложность экстракционных систем. Эта проблема была решена в опытах с ТБФ в изопар-М в присутствии высаливателя нитрата железа или нитрата алюминия [1]. Однако были выявлены проблемы с гидродинамикой процесса, связанные с гидролизом железа, а также с дальнейшим отверждением рафината.

Проверка технологической схемы фракционирования ВАО на высокоактивном рафинате с использованием раствора ТБФ в изопар-М с другим высаливателем является целью настоящей работы.

Предложена схема фракционирования высокоактивного рафината экстракционной системой 40% ТБФ в изопар-М, с использованием в качестве высаливателя нитрата магния.

В ходе работы на «теплых» растворах показана работоспособность схемы и определены основные режимы работы.

На следующем этапе использовался высокоактивный рафинат от переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 47 ГВт*сут/кгU.

В результате проведенной работы показано, что РЗЭ и ТПЭ извлекаются на 99,9 %. Степень очистки ТПЭ и РЗЭ от Cs составила значение около 10000, от Mg – 370. Потери ТПЭ и РЗЭ с рафинатом не превышают 0,1 %. В рафинат выводится 99,99 % цезия и магния. Последнее является предпосылкой для возможности отверждения рафината после выделения цезия и стронция в низкотемпературную керамическую матрицу.

Литература

1. В. Ya. Zilberman, N. D. Goletskiy, E. A. Puzikov, A. A. Naumov, E. A. Kamaeva, A. S. Kudinov, Yu. Yu. Petrov, P. V. Aksyutin, V. N. Alekseenko & E. S. Skurydina (2019): TPE and RE Extraction during Long-lived Radionuclide Partitioning in Combination with PUREX-process Using a Single TBP-Based Solvent, Solvent Extraction and Ion Exchange, DOI:10.1080/07366299.2019.1674467

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПЕРЕКРЕСТАЛЛИЗАЦИЯ ОЯТ ВВЭР-1000 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРАХ ВЫГОРАНИЯ И СТЕПЕНИ ЗАМЯТИЯ ОБОЛОЧКИ ТВЭЛ

Металиди М.М., Исмаилов Р.В., Шаповалов С.В.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», г. Санкт-Петербург, Россия,
mmetalidi@khlopin.ru*

Окислительная перекристаллизация ядерного топлива позволяет упростить переработку ОЯТ тепловых реакторов, извлечь и локализовать тритий до растворения топлива, а также отделить урановое топливо от конструкционных материалов, что является основной предпосылкой для кардинального сокращения технологических РАО.

Исследовано влияние следующих параметров на процесс окислительной перекристаллизации ядерного топлива в отрезках твэл: глубина выгорания ОЯТ, температура, степень замытия торцов отрезков твэл. В работе использовались отрезки твэл как со свежим топливом, так и с ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 60 и 70 ГВт*сут/тТМ длиной 30 мм. Эксперименты проводились в воздушной среде с механической активацией встряхиванием с частотой 2 Гц и амплитудой колебания 4 мм.

Предварительные эксперименты по окислительной перекристаллизации (волокодации) ядерного топлива проводились на необлученном топливе при температурах 465, 480 и 500 °С. Было установлено, что при температуре 465 °С средняя скорость окисления топлива в отрезке твэла составляет около 50 мг(UO₂)/мин. с образованием U₃O₈. При механическом воздействии окисленное топливо равномерно высыпается из оболочки более чем на 99%. Окисление при температуре 480 °С приводит к незначительным локальным перегревам. При этом отделение ядерного топлива от оболочки осуществляется на 98 %. Окисление при температуре 500 °С приводит к локальным перегревам и уплотнению образующейся закиси-оксида урана в оболочке, что приводит к запираанию торцов отрезка твэл и, как следствие, снижению средней скорости окисления до 27 мг(UO₂)/мин. При таких условиях отделения топлива от оболочки практически не происходит (эффективность отделения 10 %).

Влияние степени замытия торцов твэл при рубке на процесс окисления ядерного топлива изучалось при остаточном сечении торцов отрезков твэл 30% и 40%. Для таких образцов в начальный период времени наблюдается интенсивное окисление раскрошенных фрагментов таблетки ЯТ, образовавшихся в ходе замытия торцов отрезка твэл. После завершения окисления дисперсных фрагментов ЯТ поглощение кислорода в отрезке твэл происходит линейно, что соответствует фронтальному окислению неповрежденных таблеток. Полное окисление топлива и отделение топлива от оболочки происходит только для образцов с остаточным сечением торцов 40% и более.

Вместе с тем установлено, что глубина выгорания ОЯТ оказывает существенное влияние на процесс окислительной перекристаллизации. Если режимы окислительной перекристаллизация ОЯТ с выгоранием 60 ГВт*сут/тТМ, обеспечивающие скорость окисления около 50 мг(UO₂)/мин., выделение трития из ОЯТ на 99% и отделение конструкционных материалов от окисленного ОЯТ более, чем на 99 % идентичны таковым для необлученного топлива, то перекристаллизация ОЯТ с выгоранием 70 ГВт*сут/тТМ в выбранных условиях не происходит. Окисление топливной композиции не приводит к образованию закиси-оксида урана, а отделение ОЯТ от оболочки не происходит даже при механической активации процесса. Предположительно, такое поведение высоковыгоревшего топлива связано с присутствием в его составе большого количества продуктов деления, что приводит к стабилизации кубической структуры диоксида урана и затрудняет переход его в гексагональную структуру закиси-оксида урана.

Определено максимально допустимое замытие обоих концов твэл при рубке. Остаточного сечения для отрезка длиной 30 мм не должно быть менее 40%. Проведение процесса окисления со средней скоростью не более 40-50 мг(UO₂)/мин. для образца твэл 30 мм обеспечивает отделение ОЯТ от оболочки. Показано, что выгорание ОЯТ влияет на процесс волокодации.

ВОЛОКСИДАЦИЯ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Момотов В.Н.^а, Макаров А.О.^а, Волков А.Ю.^а, Лакеев П.В.^а, Тихонова Д.Е.^а, Двоглазов К.Н.^б

^аАО «ГНЦ НИИАР», 433510, г. Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, 9
e-mail: momotov@niiar.ru

^бАО «Прорыв», 107140, г. Москва, улица Красносельская М., дом 2/8
dkn@proryv2020.ru

В качестве одной из головных операций переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ) рассматривается объемное окисление (волоксидация). Операция предназначена для отделения топливной композиции от фрагментов твэлов и удаления из топлива части летучих продуктов деления.

Целью работы является экспериментальное обоснование на реальных образцах СНУП ОЯТ оптимальных условий процесса волоксидации.

Проведена волоксидация семи партий фрагментов твэлов с отработавшим СНУП топливом. Установлено, что в изученном диапазоне экспериментальных условий фракционный состав окисленного ОЯТ не зависит от скорости подачи воздуха в зону окисления. Повышение температуры приводит к увеличению доли частиц размером менее 50 мкм. Во всех исследованных режимах окисления доля частиц с размером менее 100 мкм составила более 40 %. Полнота окисления СНУП ОЯТ в оптимальных условиях достигает 98%. Повышению эффективности отделения топливной композиции от оболочки твэла способствует механическое перемешивание волоксилируемых фрагментов.

Показано, что после завершения волоксидации на оболочках фрагментов твэлов остается около 1% урана и 0,8% плутония от их содержания в неволоксирированном образце ОЯТ. Двухстадийная отмывка оболочек твэлов с применением растворов азотной кислоты и смеси азотной кислоты с фторидом натрия позволяет количественно перевести в раствор остаточные количества ядерных материалов.

Подтверждена эффективность волоксидации для отделения от топливной композиции ³H и ¹⁴C. Содержание трития в волоксирированном образце ОЯТ составляет менее 0,2% от его содержания в образце ОЯТ до волоксидации. Аналогичный показатель для ¹⁴C составляет 2%.

Работа выполнена в рамках проектного направления «Прорыв».

ОБРАЩЕНИЕ С НЕРАСТВОРЕННЫМ ОСТАТКОМ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Хамдеев М.И., Лакеев П.В., Тихонова Д.Е

*АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов»,
433510, г. Дмитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, 9
e-mail: momotov@niiar.ru*

Представлены результаты экспериментальных исследований, выполненных в АО «ГНЦ НИИАР» в рамках проектного направления «Прорыв» для обоснования оптимальных условий растворения и обращения с нерастворённым остатком оксидированного СНУП ОЯТ.

Показано, что в азотной кислоте при нагревании не происходит количественного растворения ОЯТ. Масса нерастворённого остатка составляет 2-3% от массы ОЯТ, взятой для растворения. Установлено, что растворение урана и плутония протекает симбатно, в кинетическом режиме.

Нерастворённый остаток содержит значимые количества урана и плутония. Помимо урана и плутония, основными компонентами нерастворенного остатка являются Zr, Mo, Ru, Rh, Tc, Pd.

В качестве кандидатных процедур для перевода в раствор нерастворённого остатка рассмотрены: дорастворение в азотной кислоте, сплавление со смесью гидроксида и нитрата калия, электрохимическое растворение в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} .

Дополнительное растворение нерастворённого остатка ОЯТ в азотной кислоте позволят перевести уран и плутоний в раствор, при этом благородные и переходные металлы растворяются в незначительной степени.

Сплавление нерастворенного остатка, полученного на стадии дополнительного растворения в азотной кислоте со смесью нитрата и гидроксида калия, позволяет количественно перевести все компоненты ОЯТ в раствор.

Электрохимическое растворение нерастворённого остатка ОЯТ в азотной кислоте в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} позволяет количественно перевести в раствор уран и плутоний, при этом благородные и переходные металлы растворяются частично.

Сформулирована необходимость двустадийного растворения ОЯТ для количественного перевода в раствор ядерных материалов.

ГАЗОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОКСИДНЫХ ФАЗ АКТИНИДОВ В НИТРИРУЮЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

Неволин Ю.М., Бессонов А.А., Кулюхин С.А.

*Институт физической химии и электрохимии РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект 31,
somonka1@gmail.com*

Одним из перспективных путей переработки оксидного и нитридного ОЯТ является предварительное окисление топлива (волоксидация) в кислородсодержащей газовой фазе при нагревании. В ходе этого процесса происходит эффективное удаление трития и других газообразных компонентов ОЯТ, сопровождающееся его механическим охрупчиванием. Подобный подход также может быть использован в переработке МОКС-топлива, однако возможность образования труднорастворимых смешанных оксидов урана и плутония в результате окисления создает известные трудности для дальнейшего растворения продуктов волоксидации в азотной кислоте. Возможным решением этой задачи может быть использование паров азотной кислоты при нагревании вместо её растворов для получения водорастворимых соединений урана и плутония. Целью данной работы стало изучение возможности использования нитрирующей среды на основе паров азотной кислоты для конверсии продуктов окисления смешанных оксидов урана и плутония, их имитаторов, а также индивидуальных оксидов UO_2 , ThO_2 и PuO_2 .

В первой серии экспериментов было исследовано поведение продуктов окисления смешанных оксидов $(U,Ce)O_2$ в атмосфере « HNO_3 (пар)-воздух» как имитаторов системы U-Pu-O. Исходные $(U,Ce)O_2$ синтезировали путем прокаливании прекурсоров с содержанием церия 5-50 мол.% в атмосфере $Ar-5\%H_2$ при 1000 °С. Полученные диоксиды окисляли на воздухе при 950 °С. Нитрирование продуктов окисления в атмосфере « HNO_3 (пар)-воздух» при 130 °С и давлении 2 атм приводило к получению желто-зеленых пластов нитратов U(VI) и Ce(III), не содержавших нерастворимых частиц.

Далее изучали поведение продуктов окисления $(U,Pu)O_2$ в аналогичных условиях. Исходные $(U,Pu)O_2$ с содержанием плутония 5-40% мол.% синтезировали по вышеописанной методике. Окисление диоксидов проводили при 550 °С на воздухе, в продуктах окисления наблюдали смесь фаз типа MO_2 и M_3O_8 . Конверсия продуктов окисления в атмосфере « HNO_3 (пар)-воздух» в вышеописанных условиях приводила к получению пластов, при растворении которых в воде наблюдали смесь U(VI), Pu(IV) и Pu(VI). Отдельно была исследована система $(U-Np-Pu)O_x$, содержащая по 10 мол.% Np, Pu. Газофазная конверсия этой системы приводила к образованию водорастворимых нитратов U, Np, Pu, нерастворимых осадков не наблюдалось.

Конверсия UO_2 и ThO_2 в атмосфере « HNO_3 (пар)-воздух» полностью происходила при температуре 130 и 170 °С соответственно. В случае высокопрокаленного PuO_2 не наблюдалось образования водорастворимых соединений Pu при всех условиях проведения эксперимента.

Таким образом, конверсия продуктов волоксидации МОКС-топлива и диоксидов актинидов в атмосфере « HNO_3 (пар)-воздух» может быть эффективным подходом в радиохимической технологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Образования России, грант АААА-А18-118021990023-6. РФА измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

УПАРИВАНИЕ РАСТВОРОВ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОВЫГОРЕВШЕГО ОЯТ С ОДНОВРЕМЕННОЙ РЕАГЕНТНОЙ ДЕНИТРАЦИЕЙ В ВЫПАРНОМ АППАРАТЕ С ВЫНОСНОЙ ГРЕЮЩЕЙ КАМЕРОЙ

Николаев А.Ю., Дедов Н.А., Зильберман Б.Я., Мишина Н.Е., Рябков Д.В.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д.28,
anikolaev@khlopin.ru*

Финальной стадией обращения с ВАО является их иммобилизация в виде химически устойчивых стекломатриц. Для снижения нагрузки на установки термического отверждения ВАО концентрируют методом упаривания. Одним из ограничивающих кратность упаривания критерием является образование осадков щелочноземельных металлов [1], которое зависит от суммарного нитратного фона растворов. Для повышения кратности упаривания используются операции реагентного разложения азотной кислоты в периодическом и полу периодическом режиме [2].

В АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» предложена технология упаривания ВАО с одновременным реагентным разрушением HNO_3 в выпарном аппарате с выносной греющей камерой в непрерывном режиме.

При отработке технологии на автоматизированном выпарном стенде [3] был подобран режим упаривания модельных растворов высокоактивных рафинатов высоковыгоревшего ОЯТ с одновременной денитрацией формалином (H_2CO), кратностью упаривания 10, концентрацией HNO_3 в кубовом растворе 3,2-4,0 моль/л.

При увеличении кратности упаривания с 10 до 15 из-за образования осадков на основе нитратов щелочноземельных металлов выявлена необходимость увеличения разрушения доли HNO_3 с 24% до 45% с поддержанием концентрации HNO_3 в кубе выпарного аппарата 2,6 моль/л. При этом расхождение балансов по HNO_3 , в связи с образованием N_2O , достигало 12-17%. Для подавления образования N_2O и увеличения доли выхода регенерированной «безтритиевой» HNO_3 был подобран денитрирующий реагент состава 2 моль/л формальдегида и 9 моль/л муравьиной кислоты.

Разработанная технология была проверена на полномасштабном выпарном оборудовании.

Проведённые работы позволили создать математическую модель упаривания с одновременной частичной денитрацией.

Разработанная технология вошла в схемы выпарных отделений ОДЭК ПЯТЦ.

Литература

1. Мишина Н.Е., Зильберман Б.Я. Лумпов А.А. и др. Радиохимия 2015 т.57 № 5, с. 430-437.
2. Schneider J., Bretault P. Masson M., et al. Highly Active Liquid Waste concentration using the formaldehyde denigration. Proc. of Intern Conf. «Global'09» Paris, France – 2009. –р 244-249.
3. Николаев А.Ю. Гофман Ф.Э., Зильберман Б. Я. и др. Датчики и системы 2019г. № 7-8 стр. 28-34.

Работы выполнялись в рамках проекта «ПРОРЫВ».

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ

Объедков А.С.^{а,б}, Белова Е.В.^а, Степанов С.И.^{а,б}, Бояринцев А.В.^б

^а *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, город Москва, Ленинский пр-кт, д. 31 к. 4,
Arseniyobedkov@yandex.ru*

^б *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047,
г. Москва, Миусская площадь, д. 9*

Соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) нашли широкое применение в гидрометаллургии редких, рассеянных, радиоактивных и других металлов и, наряду с промышленно выпускаемыми аминами различного строения, относятся к важнейшим анионообменным экстрагентам [1]. Интерес к этим экстрагентам объясняется широкими возможностями их применения для извлечения и очистки солей металлов и кислот [2]. В частности, особое внимание уделяется применению солей ЧАО для переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) методом КАРБЭКС-процесса. В связи с этим необходимо иметь информацию о радиационно-термической стабильности данных экстрагентов для обеспечения безопасных условий проведения переработки ОЯТ.

В данной работе методом дифференциально-сканирующей калориметрии были получены термограммы линейного нагрева экстрагента – карбоната метилтриоктиламмония (МТОА) и экстракционных систем на его основе: карбонат МТОА – 1М Na₂CO₃ – H₂O; карбонат МТОА – 2М Na₂CO₃ – H₂O; карбонат МТОА – толуол; карбонат МТОА – толуол - 1М Na₂CO₃ – H₂O; карбонат МТОА – толуол - 2М Na₂CO₃ – H₂O. Для проведения эксперимента отбирали аликвоту 5 мкл и помещали в стальной герметизируемый тигель. Массу тигля определяли до и после проведения анализа для установления факта разгерметизации. Скорость нагрева составляла 1, 2, 5 и 10°C в минуту. Часть образцов облучили до поглощенных доз 0,5 и 1 МГр ускоренными электронами с энергией 3 МэВ, генерируемыми линейным ускорителем LINS-02-500 (средний ток пучка 330 мкА; длительность импульса 4 мкс; частота следования импульсов 5-250 Гц).

Увеличение числа компонентов и их концентрации экстракционной системы, а также изменение скорости нагрева от 1 до 10 °C/мин. показало, что в интервале температур от 25 до 200°C экзотермические эффекты отсутствуют. Облучение до дозы 1 МГр оказывает слабое влияние на изменение теплового потока. Таким образом, экстрагент – карбонат МТОА и экстракционные системы на его основе можно считать радиационно-термически стабильными в изученной области изменения параметров.

Литература

1. С.И. Степанов, А.М. Чекмарев. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований.-Москва, ИздАТ, 2004 – 347 с.
2. В.С. Шмидт. Экстракция аминами. Атомиздат, 1970, стр. 312.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ЯЭУ СО СВИНЦОВО-ВИСМУТОВЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

Орлов С.Н., Змитродан А.А., Зуев П.Н.

ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова», 188540,
Россия, Ленинградская область, г. Сосновый Бор, Копорское шоссе 72,
Orlov.S.N.1989@yandex.ru

ЯЭУ с жидкометаллическим теплоносителем обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными водо-водяными реакторами: более высокая максимальная температура теплоносителя, более низкое давление в контуре и так далее. В то же время данный тип установок имеет и ряд недостатков, одним из которых является меньшая разработанность технологий обеспечения жизненного цикла ЯЭУ с жидкометаллическими теплоносителями.

В частности, для оборудования ЯЭУ со свинцово-висмутовым теплоносителем (СВТ) существует только один опробованный на практике способ жидкостной дезактивации [1]. В данном способе применяются растворы на основе высококипящего органического растворителя (с температурой кипения более высокой, чем температура свинцово-висмутового эвтектического сплава), содержащие аммонийную соль уксусной кислоты и неорганический окислитель – нитрит натрия. Наряду с несомненными преимуществами, такими как высокий коэффициент дезактивации и сохранение защитных оксидных пленок на поверхности оборудования, способ обладает и рядом значимых недостатков: высокая температура проведения процесса – более 125°C (а значит, энергоемкость и повышенные требования к аппаратурному обеспечению), большие объемы высокосолевых органических ЖРО, сомнительная эффективность удаления топлива в случае его поступления на поверхность оборудования, необходимость разработки новых или совершенствования старых способов для контроля α, β -излучающих радионуклидов и урана в органических средах.

В связи с этим в ходе работы рассмотрены дезактивирующие водные растворы кислот, для которых наблюдается высокая растворимость солей свинца и висмута, а именно уксусной, азотной и тетрафторборной [2]. Эффективность данных растворов изучена применительно к растворению основных видов загрязнений, которые можно ожидать на поверхности оборудования ЯЭУ с СВТ: самого эвтектического сплава, оксида свинца, магнетита, диоксида урана. Также в ходе работы изучена коррозионная активность исследованных дезактивирующих растворов по отношению к конструкционным материалам оборудования. Для растворов тетрафторборной кислоты предложено рассмотреть возможность использования ингибиторов коррозии в процессе дезактивации.

Литература

1. Андрианов А.К., Кривобоков В.В., Москвин Л.Н. *Патент РФ, RU 2459297 C1, 2011.*
2. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Под ред. Симановой С.А. – СПб: НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.

ВОЛОКСИДАЦИЯ МОКС-ТОПЛИВА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛУТОНИЯ

Осипенко А.Г., Погляд С.С.

АО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград -10, Ульяновской области
osipenko@niiar.ru

Волоксияция – одна из головных операций переработки ОЯТ БР, которая проводится с целями: отделения топлива от оболочки; перевода в другую химическую форму с увеличенной удельной площадью поверхности для улучшения кинетики реакций растворения; удаления ЛПД для упрощения технологической схемы и снижения объема технологических отходов.

Вибро-МОКС-топливо МБИР представляет собой трехкомпонентную топливную композицию в оболочке из ЧС-68: гранулят МОКС соосажденное, диоксид плутония и геттер – металлический уран. Суммарное содержание плутония в этой механической смеси составляет 32%. При облучении гранулят спекается в единый столб. В периферийной зоне наблюдаются участки различной степени спекаемости, что связано с неравномерностью распределения U и Pu из-за неравномерности исходного состава.

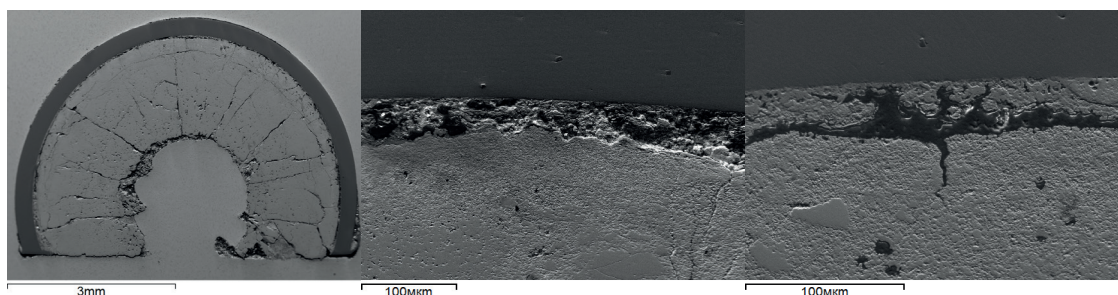


Рисунок 1. Электронно-микроскопические изображения образца из центральной части твэла и микроструктуры периферийной части топливного столба

Определена на необлученных оболочках оптимальная температура волоксияции без их разрушения. Проведена волоксияция фрагментов твэлов МОКС ОЯТ МБИР с выгоранием 15,1 % т.а. при пропуске более 200 стехиометрических количеств кислорода в течении 72 часов при 650°C. Полученные результаты согласуются с данными по другими типами МОКС ОЯТ БР [1]: отделения топлива от оболочки нет, топливный столб не разрушается, волоксияция частичная, основная доля ЛПД остается в топливе. Количество порошка составило 1,5%.

Литература

1. J. R. Cadieux and J. A. Stone. Voloxidation and dissolution of irradiated plutonium recycle fuels. - E. I. du Pont de Nemours & Co. Savannah River Laboratory, Aiken, SC 29808. Meeting “Fuel Cycles for the Eighties”, Gatlinburg, Tennessee, September 29 through October 2, 1980.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПАРЫ Am(III)-Cm(III)

**Петров В.Г., Матвеев П.И., Устынюк Ю.А., Евсюнина М.В., Лемпорт П.С.,
Ненайденко В.Г., Калмыков С.Н.**

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
vladimir@radio.chem.msu.ru, vladimir.g.petrov@gmail.com*

Одной из задач замыкания ядерного топливного цикла является наиболее полное использование делящихся материалов. К делящимся относятся и некоторые минор-актиниды, в частности, америций. Извлечение америция из отработавшего ядерного топлива и добавка его в свежее топливо не приводит к увеличению КПД реактора, но позволяет «дожечь» америций. Такой подход перевода долгоживущих радионуклидов в короткоживущие (дожиг и трансмутация) позволит снизить долговременную радиотоксичность высокоактивных отходов, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива.

Проблема количественного выделения чистого америция связана с присутствием кюрия, который имеет те же химические свойства, и поэтому всегда сопровождает америций в технологических цепочках. Одним из наиболее подходящих промышленных методов разделения металлов является жидкостная экстракция. Однако при экстракционном разделении компонентов высокоактивных растворов с близкими химическими свойствами возникают следующие проблемы: низкая селективность широко используемых экстрагентов, радиолиз органических молекул, использование легковоспламеняющихся растворителей, образование «третьих фаз» и др. Таким образом, для промышленного применения новая экстракционная система должна отвечать многим требованиям: высокая селективность, высокая радиационная стойкость, высокая термическая стабильность и т.д.

В результате многолетних исследований нами было показано, что экстракционная система на основе диамида фенантролиндикарбоновой кислоты демонстрирует высокий коэффициент разделения для пары Am(III)-Cm(III) (≈ 7) не только в лабораторных экспериментах, но и в длительных динамических испытаниях в «горячих» камерах. Этот лиганд продемонстрировал относительно высокую радиационную стойкость к гамма- и альфа-излучению. Высокая молекулярная масса экстрагента и использование фторированного растворителя делают экстракционную систему устойчивой к термическим нагрузкам.

ПРОГРАММНЫЕ КОДЫ ДЛЯ РАСЧЕТНОЙ ОЦЕНКИ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Пешкичев И.В., Макеева И.Р.

ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»,
456770, Снежинск, ул. Васильева 13,
i.v.peshkichev@vniitf.ru

В настоящее время безопасность технологических процессов на радиохимических производствах обосновывается с использованием специальных экспериментов, моделирующих условия технологических процессов, или опыта эксплуатации аналогичных производств. Для повышения уровня пожаровзрывобезопасности вновь создаваемых или модернизируемых радиохимических производств и снижения затрат на экспериментальное обоснование безопасности целесообразно применение современных программных средств, обеспечивающих проведение расчетной оценки безопасности.

В рамках проектного направления «Прорыв» ведется разработка комплекса программных средств для расчетной оценки пожаровзрывобезопасности. В комплекс программ входит:

- программное средство «ВИЗАРТ» [1], предназначенное для решения задач определения химических и изотопных составов, плотностей и других характеристик материальных потоков радиохимического производства;
- программное средство TeDu [2], позволяющее определять равновесные составы многокомпонентных многофазных систем и рассчитывать термодинамические функции химических реакций;
- программный код CFD-CNFC [3], применяемый для моделирования гидродинамических процессов в аппаратах радиохимического производства;
- программное средство FIREX [3], предназначенное для расчета радиационных и пожаровзрывоопасных характеристик рабочих сред и расчетной оценки пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств.

В программном средстве FIREX реализуются разрабатываемые Научно-техническим центром по ядерной и радиационной безопасности (ФБУ «НТЦ ЯРБ») методики расчетной оценки:

- выделения радиолитического водорода и других горючих газов;
- накопления горючих газов и паров в оборудовании и трубопроводах;
- условий воспламенения газо- и паровоздушных смесей;
- условий возникновения теплового взрыва в оборудовании;
- условий самовоспламенения горючих (пирофорных) материалов;
- последствий воспламенения технологических сред объектов ЯТЦ.

Совместное применение данных программ позволяет охватить широкий спектр задач, относящихся к расчетной оценке и обоснованию безопасности радиохимических технологий.

Литература

1. Шмидт О.В., Макеева И.Р., Ливенцов С.Н. Радиохимия, 2016, **58**, №4, с. 316–323.
2. Пешкичев И.В., Шульц О.В., Макеева И.Р. Вестник ЮУрГУ ММП, 2018, **11**, №1, с. 84-94, DOI: 10.14529/mmp180108
3. Пешкичев И.В., Макеева И.Р., Родин А.В. Забабахинские научные чтения: сборник материалов XV Международной конференции 27 сентября – 1 октября 2021. – Снежинск: Издательство РФЯЦ – ВНИИТФ, 2021, с. 166.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ СПЕКАНИЯ ТАБЛЕТОК ОКСИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Пилюшенко К.С.,^а Дмитриев М.С.,^б Трофимов Т.И.,^а Савельев Б.В.,^а Кузнецов А.И.,^в
Власов А.Ю.,^в Винокуров С.Е.^а

^а *Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19*

^б *Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
Российская Федерация, 115409, Москва, Каширское шос., 31*

^в *Открытое акционерное общество «Машиностроительный завод»,
144001, Московская обл., г. Электросталь, ул. К. Маркса, д. 12*

В настоящее время прессованные таблетки из порошка UO_2 спекают в керамические таблетки ядерного топлива в электрических печах сопротивления (ЭПС), которые для достижения и поддержания высокой температуры при конвективном способе передачи тепла в течение длительного времени требуют значительных затрат электроэнергии. Известно [1], что UO_2 является диэлектриком и способен интенсивно поглощать энергию СВЧ-излучения и нагреваться до высоких температур при значительно меньшем расходе электроэнергии по сравнению с ЭПС. Ранее нами была продемонстрирована возможность спекания таблеток UO_2 с использованием СВЧ-излучения в лабораторных условиях [2,3].

В настоящей работе исследовали возможность СВЧ-пекания промышленных топливных таблеток UO_2 на опытной установке, включающей высокотемпературную микроволновую печь МН2918-Е1-5, производитель – Enerzi Microwave Systems Pvt.Ltd (Индия). Выполнены теоретические и экспериментальные работы в обоснование выбора материала подложки-лодочки для СВЧ-спекания прессованных таблеток, порядка их расположения на подложке, а также выбран оптимальный температурно-временной режим спекания таблеток.

В результате получены таблетки со следующими характеристиками: плотность около $10,44 \text{ г/см}^3$; объёмная доля открытых пор таблеток около $0,1\%$; кислородный коэффициент $\leq 2,002$; содержание водорода около $0,30 \text{ ppm}$; доспекаемость $\leq 1,16\%$, средний диаметр зерна 10 мкм . Указанные значения соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к топливным таблеткам.

Таким образом, показана перспективность использования СВЧ-излучения при промышленном производстве керамического ядерного топлива.

Литература

1. Диденко А.Н., Дмитриев М.С., Коляскин А.Д., Пименов Ю.В. Известия Российской академии наук. Энергетика. 2008, № 2, 55-63.
2. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Перевалов С.А., Пилюшенко К.С., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Вопросы радиационной безопасности, 2021, 4, 34-46.
3. Пилюшенко К.С., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Перевалов С.А., Савельев Б.В., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Журнал прикладной химии, 2021, 94, №3, 332–337.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госкорпорации “Росатом” (договоры № 1/13937-Д от 25.12.2017 и № 1/22206-Д-18/17129-Д от 29.04.2021).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКИ МОДЕРНИЗИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ СНЯТИЯ ОБОЛОЧКИ ТВЭЛА ЖИДКИМ ЦИНКОМ

Погляд С.С.^{а,б}, Осипенко А.Г.^{а,б}, Макаров А.О.^а,
Половов И.Б.^б, Мухамадеев А.С.^б, Петров А.И.^б, Фофанов Г.Л.^б

^а АО «ГНЦ НИИАР», 433507, Димитровград, Западное ш., 9.
S.Poglyad@niiar.ru

^б ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Отделение облучённого топлива от оболочки твэла перед переработкой – крайне важная технологическая операция, при этом для МОКС с высоким содержанием плутония с высоким выгоранием она крайне осложнена: присутствует плотный контакт «топливо-оболочка» и невозможно применить операцию высокотемпературного окисления – бесперспективность этого показана экспериментально в 2021 году на МОКС ОЯТ МБИР. Технология растворения оболочек твэлов ядерных реакторов на быстрых нейтронах в расплавленном цинке – один из наиболее перспективных способов её удаления.

Данный подход ранее исследовался [1,2], однако столкнулся с необходимостью вовлечения в оборот больших количеств цинка – в 10-40 раз превосходящих по массе удаляемую оболочку и, следовательно, имел низкую эффективность и повешенное образование вторичных РАО.

С 2017 года разрабатывался принципиально новый подход к организации процесса: организация в аппарате циркуляции цинка между температурными зонами, обеспечивающая растворение оболочки и отделение конструкционных материалов от цинка в рамках единого аппарата. В 2020-2022 годах совместно с УрФУ им. Б.Н. Ельцина было проведено обоснование, эксперименты с имитаторами, создана установка в «горячей» камере и проведены эксперименты на ОЯТ, подтвердившие данную концепцию. В рамках экспериментов на имитаторах обоснована возможность удаления как нержавеющей сталей различного состава, так и циркониевых сплавов. Отработанный режим позволяет получать в результате конструкционные материалы, не обладающие пирофорными свойствами.

В ходе эксперимента на ОЯТ в декабре 2021 года установлена необходимость корректировки параметров процесса: объема циркулирующего цинка, температуры и остаточного давления в аппарате. Повторный эксперимент показал удаление оболочки с ОЯТ, полную отгонку цинка. Обнаруженный экспериментальный факт разрушения ОЯТ МБИР в мелкодисперсный порошок – требует дальнейшего изучения и, при подтверждении, внесения корректив в конструкцию аппарата. При подтверждении возможности одновременного снятия оболочки и фрагментации топлива, для которого не применима волоксидация, возможно исключение операции дробления и упрощение схемы переработки.

Литература

1. Готовчиков В.Т. и др. Снятие оболочек облучённых твэлов // Атомная энергия, 2005. Т. 99, вып. 4. С. 273–276.
2. Патент на изобретение №22296381. Способ вскрытия оболочки тепловыделяющего элемента. Авторы изобретения: Чебыкин В.В., Кудяков В.Я., Афоничкин В.К., Чернов Я.Б., Перин С.М., Каримов Р.С., Гуранов В.Н., Панов Г.А., Филин А.И., Орлов В.В., Лопаткин А.В. Приоритет от 30.12.2004

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКИ КОМБИНИРОВАННОГО ВАРИАНТА ОТДЕЛЕНИЯ НАКОПИВШЕГОСЯ АМЕРИЦИЯ ОТ ВЫДЕРЖАННОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПЛУТОНИЯ

Погляд С.С., Осипенко А.Г., Сивкова В.А., Галиев Р.С., Тагунов А.В

АО «ГНЦ НИИАР», 433507, Димитровград, Западное ш., 9.
S.Poglyad@niiar.ru

В Российской Федерации накоплено более 60 тонн плутония энергетического происхождения, в котором за долгое время выдержки в результате естественного радиоактивного распада накопились значимые количества америция-241. Данный факт затрудняет обращение с хранящимся диоксидом плутония и изготовление из него смешанного ядерного топлива различного состава, америций является дозопределяющим радионуклидом для работников топливных переделов.

Хранящийся диоксид плутония, как правило, обладает низкой химической активностью, и его перевод в растворенное состояние сопровождается значительными технологическими сложностями. Процесс растворения протекает в тяжелых условиях: высокая концентрация азотной кислоты, температура, близкая к кипению, добавка коррозионно-активного фторид-иона – особенно в случае, если диоксид плутония подвергали прокалке при высоких температурах.

Для решения данной задачи предполагается применить комбинированный метод: диоксид плутония на первом этапе подвергается спеканию (как вариант – сплавлению) с трехокисью молибдена, полученный продукт подвергается последовательной обработке щелочным и кислотным средами с получением на выходе азотнокислого раствора, пригодного для подачи на экстракционный каскад.

Для подтверждения гипотезы в качестве исходного материала выбран переосажденный в 2003 году в хлоридном расплаве крупнокристаллический (фракция более 100 мкм) диоксид плутония – удельная площадь поверхности оценивается в $\sim 0.1 \text{ м}^2/\text{г}$ – ключевой фактор, контролирующей скорость гетерогенной реакции. Диоксид плутония с большей удельной площадью поверхности ($\sim 4\text{-}10 \text{ м}^2/\text{г}$) ранее показал низкую скорость растворения (0.3...0.5 г/час) в рамках наработки диоксида америция.

Диоксид плутония в смеси с расчетным количеством трехоксида молибдена подвергли спеканию в тигле из кварцевого стекла при температуре 800°C в течении 3 часов с периодическим перемешиванием кварцевой палочкой в открытой экспериментальной ячейке.

Полученный продукт направили на комбинированное растворение в щелочном и азотнокислом растворах. Процесс прошел полно – осадкообразования не наблюдалось, в кислотном растворе концентрация плутония достигала $79,7 \text{ г}/\text{л}$, америция $1,81 \text{ г}/\text{л}$, в щелочном растворе: $0,62 \text{ мг}/\text{л}$ и $0,21 \text{ мг}/\text{л}$ соответственно. Выходы актинидов в щелочной раствор на стадии комбинированного растворения составили менее 0,01%.

Полученный раствор после разбавления и корректировки кислотности направили на экстракцию 30% ТБФ в керосине, соотношение объемов фаз составлял 2:1 (на первой ступени) и 1,5:1 на последующих. Каждый раз использовалась чистая порция ТБФ.

Полученный америций содержит менее 0,1% плутония, пригоден для целей выжигания и применения в науке и технике. Полученный плутоний содержит 0,4-0,5% америция. Повысить коэффициент очистки плутония от америция, очевидно, возможно введением операции кислотной промывки экстракта.

РАЗДЕЛЕНИЕ АМЕРИЦИЯ И КЮРИЯ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Подрезова Л.Н., Волк В.И., Рубисов В.Н.

*Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени ак. А.А. Бочвара»,
Москва, ул. Рогова, д.5а, 123060,
Inpodrezova@bochvar.ru*

Решение задачи фракционирования высокоактивного рафината, образующегося при гидрометаллургической переработке отработавшего ядерного топлива, позволяет радикально поднять уровень экологической безопасности замыкающей стадии ядерного топливного цикла, однако найти такое решение сложно из-за близости химических свойств минорных актинидов. В АО «ВНИИНМ» предложен метод жидкостной хроматографии для разделения америция и кюрия из выделенной фракции трансплутониевых элементов, который является альтернативой существующим способам и обладает неоспоримыми преимуществами – использование единого для ПУРЕКС-процесса экстрагента (30% ТБФ) и минимальная наработка вторичных радиоактивных отходов.

Разработана принципиальная аппаратурно-техническая схема процесса жидкостной хроматографии с неподвижной водной фазой и подвижной органической, согласно которой разделение Am и Cm реализуется в колонном аппарате с инертной зернистой насадкой, импрегнированной раствором высаливателя. Высаливатель обеспечивает требуемые коэффициенты разделения элементов для формирования индивидуальных концентрационных пиков в подвижной органической фазе (экстракте).

В соответствии с известными коэффициентами распределения Am и Cm в системе 30 % ТБФ – 7 моль/л LiNO₃ разработана математическая модель процесса, определены длины зоны разделения, достаточной для формирования индивидуальных пиков актинидов в экстракте при высоте хроматографической колонки от 600 до 1200 см, внутреннем диаметре колонки – 2 см и расходе подвижной фазы от 8 до 20 л/ч.

Показано, что при расходе экстракта 8 л/ч через 1 минуту от начала подачи наблюдается значимое разделение пиков америция и кюрия, а через 8 минут можно достичь полного разделения пиков.

Работа выполнена при поддержке МАГАТЭ.

СОЗДАНИЕ ГЕНЕРАТОРА РАДОНА

Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Лукьянчиков И.Ю., Чепурной А.С., [Покальчук В.С.](#),
Обручиков А.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9,
pokalchuk.v.s@muctr.ru

В РХТУ им. Д.И. Менделеева были созданы изотопные генераторы ^{222}Rn (радона) и ^{220}Rn (торона). Генератор ^{222}Rn представляет собой медицинский шприц, внутри которого размещен стеклянный флакон с пористой крышкой, содержащий 0.5 г катионита КУ-2-8 с адсорбированным ^{226}Ra . Работа с такой формой радия, по сравнению с его твердыми солями, является более безопасной и технологичной.

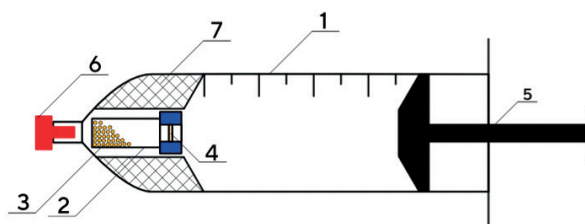


Рисунок 1. Изотопный генератор ^{222}Rn : 1 – корпус (медицинский шприц объёмом 30 см³); 2 – стеклянный флакон объёмом 2 см³; 3 – катионит КУ-2-8 с ^{226}Ra ; 4 – крышка с нейлоновой сеткой; 5 – поршень шприца; 6 – герметичный колпачок; 7 – фторопластовая вставка.

В качестве рабочего материала для генератора торона предлагается использовать пористый оксид тория природного изотопного состава (равновесная смесь изотопов ^{232}Th и ^{228}Th) [1].

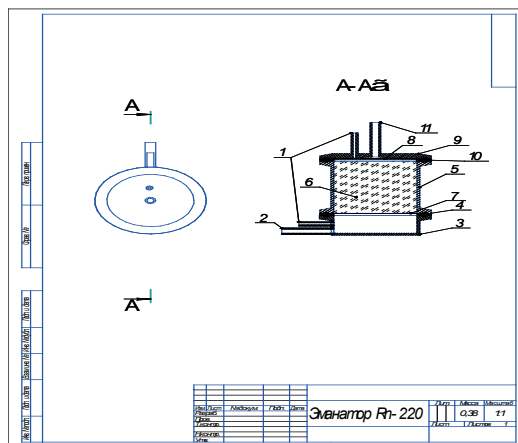


Рисунок 2. Изотопный генератор ^{220}Rn в разрезе (слева) и на фото (справа): 1 – патрубки контроля перепада давления; 2 – входной патрубок; 3 – днище; 4, 10 – силиконовые прокладки; 5 – корпус; 6 – соединение тория природного изотопного состава; 7, 8 – бумажные фильтры тонкой очистки; 9 – крышка; 11 – выходной патрубок.

Литература

1. Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Покальчук В.С. Улавливание инертных радиоактивных газов и продуктов их распада в статических и динамических условиях высокопористыми материалами // Радиоактивные отходы, т. 17, № 4, 2021. С. 33-37. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-4-33-37.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА АЭС И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ВЫДЕЛЕНИЯ

[Похитонов Ю.А.^а](#), [Тананаев И.Г.^б](#)

^а *Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28,*

** uapokhitonov@mail.ru*

^б *Дальневосточный федеральный университет, 690090, Владивосток, п. Аякс, д. 10*

На сегодняшний день точка зрения, что ОЯТ является ценным сырьевым источником для целого ряда важных радионуклидов, является общепринятой, и их промышленное производство реально существует в нашей стране и за рубежом. Из перечня радионуклидов, содержащихся в ОЯТ, особого внимания заслуживают металлы платиновой группы (МПП), и поиски способов их извлечения из топлива был начат очень давно. Впервые задача промышленного выделения МПП и других продуктов деления была озвучена в проекте завода РТ-2, но эти планы не нашли воплощения.

Разработка даже самых эффективных технологий по выделению Pd, Rh, Ru не может привести к их внедрению, если на них не будет устойчивого спроса со стороны потребителей. Перспективы выделения «реакторного» Pd (Rh) из продуктов переработки ОЯТ будут определяться, в первую очередь, потребностями техники и возможностью его появления на рынке по более низким ценам по сравнению со стоимостью платиноидов из рудных источников. Принятие стратегических решений по проблеме платиноидов должно проходить с учетом их количеств, которые могут быть получены, а также с учетом возможности их использования в обозримом будущем.

Помимо себестоимости МПП, которые в будущем будут извлекать из топлива, остается другой важный вопрос — есть ли возможность замены природных элементов (из рудного сырья) на техногенные металлы, обладающие рядом специфических свойств.

При появлении реального спроса на техногенные МПП рано или поздно встанет вопрос о выборе способа, с которого начнется освоение технологии выделения платиноидов в условиях действующего производства.

Целью представленного доклада было наметить возможные пути поэтапного внедрения технологий выделения палладия, которые будут совместимы с основной технологией предприятия и с минимальным вмешательством в существующий производственный процесс. Вместе с тем, на начальном этапе будет не менее важно совместить практику выделения палладия с текущими задачами основного производства, связанными с модернизацией узла остекловывания.

По мнению авторов, в дальнейшем представляет интерес рассмотреть проблему выделения и использования «реакторного» Pd в водородной энергетике и при переработке отходов радиохимических предприятий.

В более отдаленной перспективе будут решаться вопросы выделения Pd, Rh (Ru) и создания резерва с перспективой их использования в будущем. При таком подходе потребуются пересмотр режима работы многих других узлов в схеме завода и, в первую очередь, узла растворения и операций по обращению с нерастворимыми осадками.

Литература

1. Похитонов Ю.А. // Атом. стратегия. 2021. № 173. С. 11–15.
2. Похитонов Ю.А., Тананаев И.Г. // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 3. С. 203–212.

ОЦЕНКА ТЕКУЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА И НОВЫЕ ЗАДАЧИ

Похитонов Ю.А.

*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28,
* уарокhitonov@mail.ru*

Временные этапы в истории радиохимической отрасли во многом были связаны с политической ситуацией, что в итоге и определяло выбор тех или иных технических решений, отличавшихся задачами и уровнем развития самой технологии и оборудования. Начало первого этапа в СССР и за рубежом было обусловлено задачами освоения переработки облученного топлива в рамках военных программ. Позднее появляется идея закрытого ЯТЦ, но если говорить о реальных цифрах, то имеющиеся сегодня в мире мощности заводов не могут справиться с задачей переработки всего ОЯТ, и отрасль еще далека по развитию, чтобы говорить о глобальной концепции ЗЯТЦ.

Основным и бесспорным достоинством различных вариантов схем экстракционных технологий были и остаются очень высокая степень очистки конечных продуктов и возможность фракционирования отходов.

Новым шагом стало появление концепции РЕМИКС (REgenerated MIXture of U, Pu oxides). Если говорить о перспективах РЕМИКС, то следует отметить, что высокие требования по очистке урана от плутония и продуктов деления становятся своего рода анахронизмом, поскольку требования при получении РЕМИКС-топлива становятся совсем другими. Отпала задача разделения урана и плутония (и, соответственно, отпала необходимость в аффинажных циклах в линии урана и плутония). Очистка неразделенной смеси урана и плутония от гамма-излучателей может быть не столь высокой, поскольку получение РЕМИКС-топлива всегда будет проводиться в дистанционно-защитном оборудовании.

Конкурентное преимущество России на рынке ядерных технологий постоянно растет. Наша страна поставляет обогащенный уран на мировой рынок и участвует в тендерах на строительство АЭС. Отметим, что, помимо экономической выгоды, такая политика способствует укреплению режима нераспространения.

Следующим шагом должно стать появление России на рынке услуг по переработке топлива зарубежных заказчиков. К глубокому сожалению, сейчас это невозможно по причине отсутствия мощностей по переработке ОЯТ. Повышенный интерес зарубежных потребителей к переработке ОЯТ появится при снижении стоимости переработки, когда переработка окажется менее затратной по сравнению с хранением.

В докладе предпринята попытка пересмотреть существующий подход к технологии переработки ОЯТ с учетом снижения издержек и обеспечения гарантий безопасности хранения всех образующихся отходов. Предложенный подход будет востребован в конце нынешнего – в начале будущего столетия, когда окончательно будут сформулированы и обоснованы подходы к ЗЯТЦ и к методам изоляции отходов.

Будущее ядерной энергетики будет определяться разумным и экономически обоснованным сочетанием рецикла делящихся материалов и прямым захоронением (длительным хранением) основной массы отработавшего топлива.

Литература

1. Ю.А. Похитонов. Как можно снизить стоимость переработки облученного топлива и обеспечить надежную изоляцию всех отходов? // Радиохимия, 2017, т. 59, № 6, С. 481-487.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТОНКОСЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ

Рогожников В.А., Семенищев В.С.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
 «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,
 Екатеринбург, Россия
 host.1s@yandex.ru

Ранее авторами был разработан тонкослойный сорбент MnO_2 -ТАЦ (оксид марганца на триацетатцеллюлозе) и предложен метод оценки коэффициентов диффузии альфа-излучателей в плоских образцах. В данной работе была изучена сорбция и диффузия нептуния-237 в сорбенте MnO_2 -ТАЦ. Зависимость сорбции нептуния от pH (рис. 1а) показала, что нептуний лучше сорбируется в нейтральной и щелочной среде, а по виду зависимости можно предположить катионообменный механизм сорбции.

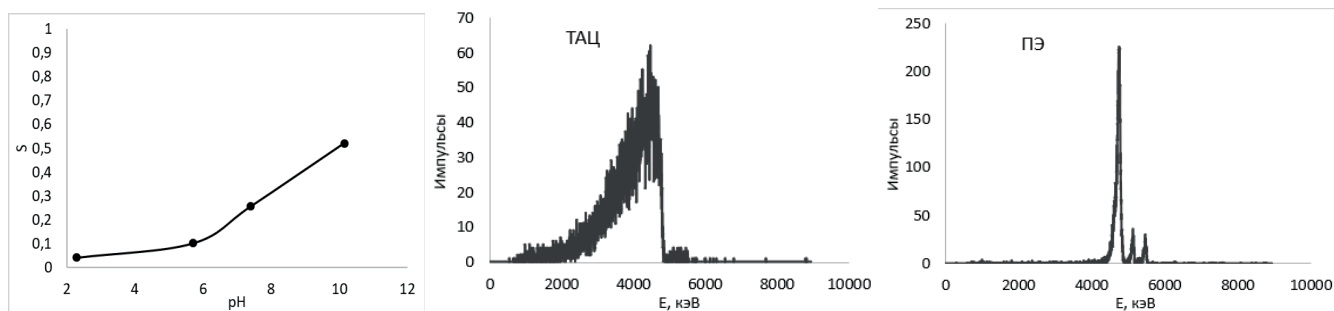


Рис. 1. а – зависимость степени сорбции ^{237}Np от pH б,
 в – альфа-спектры ^{237}Np на сорбентах MnO_2 -ТАЦ и MnO_2 -ПЭ

Альфа-спектры нептуния на сорбентах MnO_2 -ТАЦ и MnO_2 -ПЭ (рис. 1б,в) имели существенно разное энергетическое разрешение. Большая полуширина пика на сорбенте MnO_2 -ТАЦ объясняется диффузией ионов NpO_2^+ вглубь сорбента. С использованием ранее разработанного метода математической обработки альфа-спектров был оценен коэффициент диффузии NpO_2^+ в сорбенте MnO_2 -ТАЦ, величина которого составила $5,8 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$. Для сорбента MnO_2 -ПЭ диффузия нептуния была незначительной, что можно объяснить различной текстурой поверхности триацетатцеллюлозы (пористая) и полиэтилена (сплошная), а также разным содержанием диоксида марганца на поверхности сорбентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00931).

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТВЭКС-ТОДГА В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Родин А.В.^а, Виданов В.Л.^б, Веселов С.В.^в

^а*Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д.2/8, корп.7,
rodin@secnrs.ru*

^б*Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А.А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д.5а,
13vit@mail.ru*

^в*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9*

N, N, N', N'-тетраоктилдигликольамид (ТОДГА) показывает большие перспективы в качестве экстрагента для фракционирования высокоактивных отходов (ВАО) из-за высокого сродства к ионам трехвалентных металлов по сравнению с соединениями шестивалентных металлов. Одной из удобных форм использования данного экстрагента является материал ТВЭКС-ТОДГА, представляющий собой продукт суспензионной сополимеризации стирола с дивинилбензолом в присутствии ТОДГА.

По причине возможного использования данного материала в азотнокислых средах, являющихся окислителем для органических соединений, для обеспечения взрывопожаробезопасности представляет интерес возможность или невозможность развития неуправляемых химических экзотермических реакций в условиях проведения технологических процессов фракционирования ВАО.

В данной работе исследовали процессы тепловыделения в системе ТВЭКС-ТОДГА в контакте с азотной кислотой и растворами нитрата неодима при атмосферном давлении, а также в условиях замкнутого объема, что моделировало условия нормальной эксплуатации и нарушения нормальной эксплуатации соответственно. В качестве ТВЭКС-ТОДГА использовали AXIONIT MND 40T производства ЗАО «Аксион-РДМ» (Пермь). Исследование тепловых эффектов проводилось методом дифференциально-сканирующей калориметрии, газообразных продуктов разложения – методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором.

Показано, что при атмосферном давлении в воздушной атмосфере наблюдается ступенчатое разложение твердого экстрагента, сопровождаемое экзотермическими эффектами в интервале температур 160–240, 250–430 и 440–550 °С. В качестве продуктов разложения ТВЭКС-ТОДГА обнаружены октаналь, октен-1, бензальдегид и стирол. В условиях замкнутого объема и в контакте с раствором азотной кислоты температура начала разложения значительно снижается. Установлено, что повышение концентрации азотной кислоты снижает термическую стабильность исследуемой системы, в отличие, от содержания нитрата неодима. Выполненные на основании экспериментальных данных расчеты указывают, что адиабатический период индукции теплового взрыва при температурах менее 70 °С значительно превышает возможное время проведения технологических операций.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИЙ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Кашеев В.А., Логунов М.В., Шадрин А.Ю.,
Рыкунова А.А., Шмидт О.В.

АО «ВНИИНМ»

На современном этапе развития ядерной энергетики фракционирование высокоактивных отходов (ВАО), образующихся при переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ), становится ключевым звеном ядерного топливного цикла, способным обеспечить экологически и экономически приемлемое обращение с высокоактивными отходами от переработки ОЯТ.

Использование методов математического моделирования и специализированных программных комплексов (например, программного комплекса ВИЗАРТ [1], предназначенного для проведения расчета материальных потоков технологической схемы и ее отдельных участков в стационарном и динамическом режимах с учетом эволюции изотопного состава) при разработке отдельных технологий позволяет быстро и без особенных усилий проводить сравнительные расчеты разных технологических предложений для выбора наилучшего, и, в конечном итоге, оптимизировать комплексный технологический процесс для повышения его эффективности и снижения стоимости.

В работе проведен сопоставительный анализ состава ВАО от переработки высоковыгоревшего топлива с учетом требований к качеству компаунда и критериев, заложенных в основу классификации отвержденных радиоактивных отходов. Проведен анализ возможности отказа от глубинного захоронения.

Предложены принципиальные варианты стратегии фракционирования ВАО с оценкой возможности их реализации с учетом технологического инструментария. Для предложенных вариантов стратегий проведены оценки объемов отвержденных фракций радиоактивных отходов и стоимости захоронения. На основе анализа расчетных данных сформулированы постулаты стратегии фракционирования на сегодняшний день.

Литература

1. О.В. Шмидт, С.Г. Третьякова, Ю.А. Евсюкова, И.Р. Макеева и др. Программный комплекс ВИЗАРТ для балансовых расчетов материальных потоков технологий замкнутого ядерного топливного цикла // Атомная энергия. 2017. Т. 122, вып. 2. С. 88-92.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОКУЛИРУЮЩИХ И ДЕЭМУЛЬГИРУЮЩИХ СВОЙСТВ НОВЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ НУЖД ЗАВОДА РТ-1

Самарина Н.С., Кадочигов К.А., Мелентьев А.Б., Сеницын И.Р., Конников А.В., Лукин С.А.

*ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru*

Азотнокислые растворы после растворения ОЯТ относятся к высокодисперсным мало концентрированным суспензиям, стабилизированным коллоидными примесями. До поступления на основные экстракционные операции раствор ОЯТ необходимо очистить от взвесей и коллоидов. Процесс осветления растворов, полученных при вскрытии облучённого топлива перед экстракцией, в настоящее время включает в себя обработку растворов при определённой температуре водными растворами ПАВ (флокулянтов), выдержку раствора для агрегации мелкодисперсной взвеси, фильтрацию через промышленный насыпной или патронный фильтр. Действие флокулянтов заключается в изменении поверхностных свойств дисперсной фазы суспензии и структуры слоя осадка на фильтре за счёт флокуляции коллоидно-дисперсной взвеси.

Флокулянты (обычно не более 10 % от ввода) поступают непосредственно на экстракционный цикл. В этой связи они должны быть инертными к протекающим процессам извлечения, разделения и очистки урана и плутония при экстракции три-н-бутилфосфатом (далее – ТБФ), и желательно улучшать гидродинамику процесса.

В процессе экстракции образуются продукты радиолиза экстрагента, которые также являются стабилизаторами эмульсий. Введение ПАВ в качестве деэмульгатора в раствор для регенерации экстрагента способствует повышению скоростей расслаивания фаз и уменьшению потерь органической фазы на данной стадии.

В связи с прекращением производства дипроксамина-157, который использовался в качестве флокулянта и деэмульгатора в технологии завода РТ-1 с 1986 по 2020 годы, в лабораторных условиях был исследован ряд ПАВ: Petrolen DPP-157, Синтепол-157, КЭП-2а. В результате к применению на производстве был рекомендован КЭП-2а, который используется в качестве флокулянта в технологии РТ-1 с конца 2020 года. Основная проблема, которая была выявлена при использовании КЭП-2а, – сильное пенообразование при перемешивании растворов, содержащих данное ПАВ. Применение Petrolen DPP-157, Синтепол-157, КЭП-2а в качестве деэмульгаторов не рекомендовано.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОННЫХ СРЕД ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПЕРЕДЕЛОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ БЫСТРЫХ РЕАКТОРОВ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С КВАЗИРАВНОМЕРНЫМ ДВИЖЕНИЕМ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Сапрыкин Р.В., Щепин А.С., Будин О.Н., Каленова М.Ю., Кузнецов И.В.

*Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии,
115524, г. Москва, ул. Электродная, д.2, стр.1*

При переработке ОЯТ быстрых реакторов, таких как БРЕСТ, БН и БР, одним из наиболее вероятных нецелевых продуктов будут являться отработавшие ионные среды пироэлектрохимических переделов на основе чистого LiCl и эвтектической системы 3LiCl-2KCl, насыщенные продуктами деления, представленными щелочными и щелочноземельными металлами (Cs, Rb, Sr, Ba). Прямое отверждение таких продуктов в стеклоподобную матрицу нецелесообразно, в связи с чем предполагается проводить их регенерацию.

В ходе пилотных лабораторных исследований 2015 года в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», проводившихся вне инертной атмосферы, была показана принципиальная возможность очистки эвтектического электролита методом направленной кристаллизации в цилиндрической ёмкости с движением фронта от её стенки к центру. В развитие работы в 2018 году, выполненной АО «ВНИИХТ» в инертной среде, определены основные физико-химические закономерности процесса и первичные коэффициенты очистки для электролитов на основе LiCl и 3LiCl-2KCl.

Для перехода к следующему этапу экспериментов в 2019 году на площадке АО «ВНИИХТ» создан полномасштабный макет ОПУ направленной кристаллизации. Ключевым элементом оборудования является кристаллизатор, представляющий собой ёмкость цилиндрической формы, с движением фронта кристаллизации от стенки аппарата к его оси, при этом ЩМ и ЩЗМ ПД концентрируются в относительно небольшом объеме жидкой фазы – не более 30 % от общего объема [1]. Лабораторные исследования показали, что наибольшая эффективность очистки обеспечивается при поддержании квазиравномерного движения фронта кристаллизации и при высоких температурных градиентах, требующих принудительного теплоотвода с внешней стенки реакционного объема [2].

В ходе исследования апробирован процесс охлаждения боковой стенки кристаллизатора при помощи обеспечения воздушного охлаждения, обеспечивающее квазиравномерное движение ФК со средними скоростями 15 и 21 мм/час, при этом конечная толщина намерзания электролита достигла значения 42 мм в точке измерения на 50 мм выше дна кристаллизатора для обоих случаев. Мощность, подаваемая на вихревые воздуходувки, поддерживалась автоматически и не превышала 60% от номинальной. Максимальный расход воздуха составлял 150 м³/час на канал.

Литература

1. Обоснование основных технологических и проектных решений обращения с РАО ОДЭК (включая вопросы дезактивации). Этап 2019 года: отчет о НИОКР (заключительный, этап 3) / АО «ВНИИХТ», рук. Каленова М.Ю., исполн.: Кузнецов И.В., Готовчиков В.Т. [и др.] — инв. № ТИ/5429. — Москва, 2019. — 276 с.
2. Экспериментальная проверка очистки отработанного электролита от ЩМ и ЩЗМ методом направленной кристаллизации. Отчет о НИР (заключительный) / АО «ВНИИХТ», рук. Каленова М.Ю., исполн.: Кузнецов И.В., Кощев А.М. [и др.] — инв. № ТИ/5393. — Москва, 2018. — 115 с.

УСТАНОВКА НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИОННЫХ СРЕД ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПЕРЕДЕЛОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ БЫСТРЫХ РЕАКТОРОВ

Сапрыкин Р.В., Щепин А.С., Будин О.Н., Каленова М.Ю., Кузнецов И.В.

*Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии,
115524, г. Москва, ул. Электродная, д.2, стр.1*

Одним из наиболее вероятных нецелевых продуктов переработки ОЯТ перспективных быстрых реакторов (БРЕСТ, БН или БР) будут являться отработавшие ионные среды пироэлектрохимических переделов на основе чистого LiCl и эвтектической системы LiCl-KCl, насыщенные продуктами деления (Cs, Rb, Sr, Ba). Для сокращения их количества, поступающего на остекловывание, предполагается осуществлять их регенерацию.

В ходе пилотных лабораторных исследований 2015 года в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», проводившихся вне инертной атмосферы, была показана принципиальная возможность очистки эвтектического электролита методом направленной кристаллизации в цилиндрической ёмкости с движением фронта от её стенки к центру [1]. В развитии работы 2018 года, выполненной АО «ВНИИХТ» в инертной среде [2], определены основные физико-химические закономерности процесса и первичные коэффициенты очистки для электролитов на основе LiCl и 3LiCl-2KCl.

Для перехода к следующему этапу экспериментов на площадке АО «ВНИИХТ» создан уникальный полномасштабный макет кристаллизационной очистки с движением фронта кристаллизации от стенки аппарата к его оси. Во время процесса ЩМ и ЩЗМ ПД концентрируются в относительно небольшом объеме жидкой фазы – не более 30 % от общего объема. Ключевым элементом оборудования является кристаллизатор с воздушным охлаждением, представляющий собой емкость цилиндрической формы с реакционным объемом 20 л.

Были проведены испытания основных систем оборудования при свободном и принудительном охлаждении боковой стенки кристаллизатора. Апробирован процесс охлаждения боковой стенки кристаллизатора, обеспечивающий квазиравномерное движение фронта кристаллизации со скоростями 15 и 21 мм/час.

Была установлена скорость проведения вспомогательных операций: расплавление электролита ~0,11 л/мин.; перекачка электролита ~10 л/мин.; слив электролита ~2,85 л/мин. Для загрузочного устройства и обогреваемого трубопровода определены невыдаваемые количества электролита ~1,23 и ~0,6 кг соответственно.

Мощность, подаваемая на вихревые воздуходувки, поддерживалась автоматически и не превышала 60 % от номинальной. Максимальный расход воздуха составлял 150 м³/час на канал.

Литература

1. Разработка и обоснование отдельных технологий обращения с РАО ПЯТЦ и центрального завода. Этап 2013-2015 годов. Этап 6: Отчет о НИОКР (заключительный): АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»; рук. Алой А.С. — Санкт-Петербург, 2015. — 85 с. — Исполн.: Самойлов С.Е., Камчаев В.А., Трофименко А.В., Стрелков С.А., Кольцова Т.И. [и др.] — Инв. № 4014-И
2. Экспериментальная проверка очистки отработанного электролита от ЩМ и ЩЗМ методом направленной кристаллизации. Отчет о НИР (заключительный): АО «ВНИИХТ»; рук. Каленова М.Ю. — Москва, 2018. — 115 с. — Исполн.: Кошечев А.М. Щепин А.С., Будин О.Н., Кузнецов И.В. [и др.] — Инв. № ТИ/5393.

ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАСТВОРА В РАМКАХ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ^{177}Lu ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ МИШЕНЕЙ ^{176}Yb

Сатишур Н.В., Наумов. А.А., Николаев А.Ю., Дедов Н.А., Плешаков Я.О.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д.28,
satisburn@khlopin.ru*

В разрабатываемой технологии получения изотопного Lu из массивной мишени ^{176}Yb образуется около 4 литров азотнокислого реэкстракта ^{177}Lu , который необходимо сконцентрировать в 20 раз.

Для выбора оптимального аппаратного оформления процесса были проведены эксперименты по концентрированию азотнокислых растворов в роторном испарителе и в циркуляционном выпарном аппарате с выносной греющей камерой, находящемся в составе автоматизированного лабораторного выпарного стенда.

Проведенные эксперименты на роторном испарителе показали, что при оптимальной производительности 500 мл/час., общее время проведения процесса концентрирования составило 2 часа. Для уменьшения концентрации HNO_3 в кубе с 12,7 моль/л до 3 моль/л потребовалось 4 часа. Оценочное время концентрирования 4 литров раствора со снижением содержания HNO_3 до 3 моль/л в упаренном растворе составит ~ 11 часов.

Проведение экспериментов на циркуляционном выпарном аппарате с выносной греющей камерой позволило увеличить производительность до 1600 мл/ч. Было показано, что увеличение производительности с 1100 мл/ч до 1600 мл/ч позволяет уменьшить содержание HNO_3 в сконцентрированном растворе с 10,2 моль/л до 7,9 моль/л. Общее время концентрирования снижением содержания HNO_3 до 3 моль/л в упаренном растворе составило 4 часа.

Проведённые исследования на модельных растворах реэкстракта Lu показали отсутствие потерь целевого компонента.

На основании полученных данных была разработана конструкция выпарного узла для концентрирования фракции лютеция. В состав узла вошли выпарной аппарат с увеличенным сепаратором и конденсатор. После предварительной обкатки с подтверждением заложенных в конструкцию технических характеристик в составе автоматизированного выпарного узла оборудование было смонтировано в ПСБ НЭК.

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ИННОВАЦИОННЫЕ КОНСТРУКЦИИ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ CENTREK®

Ильичёв В.Н., Косоголов А.В., Маслов М.С., [Скачков В.С.](#), Терешкин Н.П., Трусилов Н.Н.

АО «НИКИМТ-Атомстрой», 127410, Москва, Алтуфьевское шоссе, д. 43, стр. 2.
SkachkovVS@atomrus.ru

С 1968 года АО «НИКИМТ-Атомстрой» разрабатывает, проектирует, изготавливает и внедряет в производство центробежные экстракторы, предназначенные для осуществления процесса жидкостной экстракции. Центробежный экстрактор CENTREK® представляет собой одноступенчатый массообменный аппарат с интенсивным перемешиванием исходных растворов в смесительной камере в гравитационном поле и разделением эмульсии в центробежном поле ротора, вращающегося над смесительной камерой. Такая конструкция обеспечивает одновременное достижение высокой эффективности массообмена, максимальной удельной объёмной производительности и быстрого достижения равновесного режима массообмена, в том числе, в многоступенчатом экстракционном аппарате, объединяющем отдельные ступени экстракторов на одном уровне без ограничения их количества.

Разработан ряд из двенадцати типоразмеров этих экстракторов с цилиндрическим или коническим ротором, изготавливаемых из нержавеющей стали, титана, циркония или фторопласта, обеспечивающих производительность до 20 м³/ч с любым соотношением потоков растворов и в широком диапазоне отношений их плотностей при синхронной частоте вращения ротора 1500 и 3000 об/мин. Экстракторы снабжены элементами динамической балансировки ротора. Многолетняя эксплуатация этих экстракторов в различных промышленных экстракционных схемах подтверждает их надёжную работу в широком диапазоне характеристик растворов: вязкость до 0,045 Па·с, концентрация твёрдых примесей до 5 г/л, температура 0-70 °С, соотношение плотности фаз до 0,98. В частности, некоторые модификации этих экстракторов, в том числе в ядерно-безопасном исполнении, испытаны и эксплуатируются в следующих технологических процессах: извлечение урана из рудных растворов; регенерация обогащённого урана при производстве топливных элементов; извлечение и очистка урана и плутония в технологии переработки отработавшего ядерного топлива в вариантах: каньон, горячая камера и перчаточный бокс; извлечение долгоживущих радионуклидов из жидких радиоактивных отходов; производство ядерно-чистого циркония, гафния, рения и редкоземельных элементов; разработка и оптимизация новых технологий экстракции в лабораторном варианте.

Инновационность этих экстракторов, подтверждённая патентами Российской Федерации, обеспечивает следующие полезные свойства: непрерывное удаление из ротора осадка твёрдой фазы, герметизация проточной части и полное исключение проникновения обрабатываемых растворов и их паров в производственное помещение, плавная регулировка радиального положения поверхности раздела фаз во вращающемся роторе без остановки технологического процесса.

ВОЛОКСИДАЦИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОБРАБОТКА ОЯТ ВВЭР-1000

Скриган И.Н., Металиди М.М., Исмаилов Р.В., Загладкин Е.О., Шаповалов С.В., Пронин А.М.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д.28, 194021,
ilya.skrigan@khlopin.ru*

Важнейшим этапом переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) является его отделение от оболочек твэлов перед растворением и отгонка наиболее летучих продуктов деления (ПД), таких как I, Kr, Xe и C14. Существует несколько технологий для проведения данного процесса, однако наиболее перспективной является волоксиляция – объемное окисление фрагментов ОЯТ в токе воздуха или кислорода при температуре 550...600 °С. Данная технология хорошо известна и в настоящее время проходит стадию промышленного внедрения на 2-ом пусковом комплексе ОДЦ ФГУП «ГХК».

В рамках разработки концепции фракционирования высокоактивных отходов (ВАО) целесообразно добиваться максимальной отгонки полуполетучих продуктов деления ОЯТ на головной стадии переработки. Осуществить это можно с помощью высокотемпературной обработки, вплоть до 1250 °С, в среде кислорода. В данных условиях в газовую фазу из ОЯТ выходят такие элементы, как Cs, Ru, Mo, Tc и др. Локализация этих радионуклидов на селективных фильтрах из газовой фазы позволяет повысить эффективность последующей переработки U_3O_8 с одновременным сокращением объемов и активности образующихся ВАО.

Для исследования процесса высокотемпературной волоксиляции образцов ОЯТ была разработана и изготовлена опытная установка двухстадийной волоксиляции с локальной системой газоочистки для условий защитного оборудования. На данной установке была проведена серия экспериментальных исследований по высокотемпературной волоксиляции ОЯТ ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 47 ГВт·сут/тU в количестве 2...3 грамм в атмосфере с 60...80 % содержанием O_2 . Целью экспериментов являлось определение степени отгонки полуполетучих ПД в зависимости от времени проведения процесса (1, 4 и 8 часов).

В результате экспериментов было установлено, что при 8-ми часовой высокотемпературной обработке ОЯТ при температуре 1200 °С в токе кислорода происходит отгонка 91,4 % Cs, 100 % Tc и Ru, и 31 % Mo. Получены динамические кривые степени отгонки полуполетучих ПД от времени.

Экспериментальная работа продолжается с целью определения оптимальных технологических параметров процесса при селективном улавливании полуполетучих ПД на сухих сорбентах.

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДОВ ПЛУТОНИЯ И НЕПТУНИЯ – КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВНОЙ КОМПОЗИЦИИ ЖСР

Орлов А.А., [Смирнов А.А.](#), Широков С.С., Парабин П.В., Ананьев А.В.

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», 123098, Москва, улица Рогова, 5а

Топливо жидкосолевого реактора – сжигателя минорных актинидов представляет собой расплав трифторида плутония и фторидов минорных актинидов в солевых композициях на основе фторидов Li и Be (FLiBe) или Li,Na,K (FLiNaK). Поэтому разработка метода синтеза фторидов ТУЭ является важной составной частью технологии топливообеспечения ЖСР.

Ключевым показателем качества фторидов ТУЭ, предназначенных для использования в топливной композиции ЖСР, является остаточное содержание кислорода, оказывающего негативное влияние на коррозионные свойства фторидных сред.

В работе изучали влияние химической природы стартового соединения ТУЭ, температуры и времени процесса на выход реакции с безводным HF в смеси с H_2 . В качестве прекурсоров для гидрофторирования использовали диоксиды и гидроксиды Np(IV) и Pu(IV), оксалат Np(IV), формиат Pu(III). Анализ полученных фторидов методом РФА показал, что во всех случаях продуктами гидрофторирования являлись PuF_3 и NpF_{3+x} (смесь фторидов нептуния (III) и (IV)).

Остаточное содержание кислорода в продуктах реакции определяли методом карботермического восстановления с использованием аппарата МЕТАВАК. Показано, что содержание примесного кислорода в синтезированных фторидах не зависит от природы прекурсора и во всех случаях лежит в пределах 0,2-0,6 масс.%, что соответствует выходу продуктов 99,4-99,8%. Дальнейшее снижение содержания кислорода в продуктах реакции при прямом гидрофторировании не представляется возможным вследствие термодинамических факторов. Знак ΔG реакций взаимодействия диоксидов Np и Pu переходит в область положительных значений при температурах 520 и 460°C, то есть в диапазоне рабочих температур эксперимента. Относительно высокий выход продуктов фторирования достигается за счет создания избытка HF и удаления воды из зоны реакции.

Определены оптимальные условия для получения фторидов нептуния и плутония. Наиболее технологичными прекурсорами для получения фторидов являются низкопрокаленные (500°C) диоксиды нептуния и плутония. Обсуждаются пути снижения остаточной концентрации кислорода в продуктах фторирования.

ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ГАДОЛИНИЯ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Смирнов М.Н.,^{а,б} Шаландин В.Е.,^{а,б} Ротманов К.В.,^{а,б} Абдуллов Р.Г.^{а,б}

^аАО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 433510, Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе, д.9
mnsmirnov@niiar.ru

^бДимитровградский инженерно-технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»,
433511, Ульяновская обл., г. Димитровград, ул. Куйбышева, д.294

В АО «ГНЦ НИИАР» выпускают калифорниевые источники нейтронов для внутритканевой лучевой терапии. Медицинский источник представляет собой стержневой активный сердечник, помещённый в цилиндрическую капсулу из нержавеющей стали. Активный сердечник изготавливают способом электрохимического осаждения калифорния из смеси разбавленной азотной кислоты и изобутилового спирта на платиновую проволоку [1, 2].

Несмотря на то, что производство источников данного типа ведётся с 1980-х годов, влияние различных факторов, в частности, влияние катионных примесей на процесс электроосаждения калифорния, является малоизученным.

Выбор исследуемых катионных примесей обуславливался особенностями технологического процесса производства калифорния: материалом сердечника мишени служил алюминий, основными компонентами материала оболочки мишени (нержавеющей стали) были железо и хром, а компонентом, определяющим жёсткость воды и способным к десорбции из стекла, – кальций. В качестве имитатора калифорния в данной работе использовали гадолиний. Изучено влияние катионов Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и Cr^{3+} на процесс электрохимического осаждения гадолиния из водно-органического электролита. Использовали электрохимическую ячейку, аналогичную применяемой при производстве источников калифорния-252 медицинского назначения. В качестве анода выступал платиновый стакан, охлаждаемый водой, а в качестве катода – платиновая проволока. Время осаждения составляло 80 минут, начальная плотность тока – 200 мА/см², объёмное отношение изобутилового спирта к азотной кислоте концентрацией 0,5 моль/л – 30:1 [3]. Электролиз проводили без перемешивания электролита. После осаждения катод погружали в азотную кислоту концентрацией 4 моль/л. Полноту осаждения гадолиния определяли радиоиндикаторным методом с применением гадолиния-153.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при проведении процесса электроосаждения гадолиния из водно-органического электролита примесные катионы Fe^{3+} концентрацией выше 1,6 мг/л снижают полноту осаждения гадолиния более чем на 5%, а катионы Ca^{2+} , Al^{3+} и Cr^{3+} концентрацией 0,8 мг/л снижают полноту осаждения целевого продукта более чем на 10%. Предполагается, что аналогичное влияние рассмотренные катионные примеси окажут и на процесс электроосаждения калифорния, однако данное предположение требует дальнейшей экспериментальной проверки.

Литература

1. Evans J.E., Loughheed R.W., Coops M.S. et al. *Nuclear Instruments and Methods*, 1972, **3**, 389.
2. Короткин Ю.С. *Препринт ОИЯИ, Р6-7400*, 1973, Дубна.
3. Николаев В.М., Карелин Е.А., Кузнецов Р.А., Топоров Ю.Г. *Технология трансплутониевых элементов*. – Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 2000. – 359с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ КАЛИФОРНИЯ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Смирнов М.Н.,^{а,б} Ротманов К.В.,^{а,б} Абдуллов Р.Г.,^{а,б} Третьяков А.П.^б

^аАО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 433510, Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе, д.9
mnsmirnov@niiar.ru

^бДимитровградский инженерно-технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»,
433511, Ульяновская обл., г. Димитровград, ул. Куйбышева, д.294

В АО «ГНЦ НИИАР» выпускаются медицинские калифорниевые источники нейтронов штырьково-го типа, предназначенные для внутритканевой лучевой терапии. Для изготовления активного сердечника источников данного типа применяют метод электрохимического осаждения калифорния. Технология электрохимического осаждения калифорния, разработанная в АО «ГНЦ НИИАР», основана на осаждении калифорния из водно-спиртовых растворов, в частности, из смесей разбавленной азотной кислоты и изобутилового спирта, на платиновую проволоку [1]. Осаждение проводится в электрохимической ячейке, анодом которой выступает её платиновый корпус, а катодом – платиновая проволока. Ячейка снабжена охлаждающей рубашкой.

С целью установления допустимых пределов отклонений от штатной технологии проведено исследование влияния различных факторов на электрохимическое поведение калифорния. Оценкой степени влияния служила полнота извлечения калифорния в процессе электрохимического осаждения. Исследовано влияние на полноту электроосаждения следующих факторов:

- концентрации азотной кислоты в электролите, моль/л;
- концентрации калифорния в электролите, мкг/л;
- катодной плотности тока, мА/см²;
- температуры электролита.

Показано, что при увеличении концентрации азотной кислоты в электролите от $8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $1,94 \cdot 10^{-2}$ моль/л снижается полнота осаждения калифорния.

Обнаружено, что двукратное увеличение концентрации калифорния в электролите от 211 мкг/л до 422 мкг/л практически не влияет на полноту осаждения калифорния при электроосаждении.

Установлено, что при повышении катодной плотности тока от 100 мА/см² до 200 мА/см² увеличивается полнота осаждения.

Установлено, что изменение температуры электролита в пределах $25 \div 76^\circ\text{C}$ практически не влияет на полноту осаждения калифорния в процессе электроосаждения.

Литература

1. Радченко В.М., Рябинин М.А., Кузнецов Р.А. Источники ионизирующих излучений на основе трансплутониевых элементов. – Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 2007. – 123с.
2. Гордеев Я.Н., Зинковский В.И., Карасёв В.И. и др. *Препринт НИИАР-10*, 418, 1980, Димитровград.

ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА, ПЛУТОНИЯ, ТЕХНЕЦИЯ И ЦИРКОНИЯ 30 %-НЫМ ТБФ В ДИТЕТРАФТОРПРОПИЛКАРБОНАТЕ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ И ЕЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Сорока П.И., Голецкий Н.Д., Пузиков Е.А., Мамчич М.В.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский проспект д.28,
soroka@khlopin.ru*

В настоящее время единственным промышленным способом переработки ОЯТ АЭС является экстракционная технология. В основе такой технологии, получившей название Пурекс-процесс, лежит экстракция актиноидов из азотнокислых растворов трибутилфосфатом (ТБФ), который не может быть использован в чистом виде и требует введения в процесс вспомогательного компонента – разбавителя.

В технологии переработки ОЯТ распространено использование лёгких разбавителей, но их основным недостатком является пожаровзрывоопасность. Тяжелые же разбавители лишены данного недостатка, и поиск новых приемлемых для промышленного использования тяжелых разбавителей для ТБФ является перспективной задачей.

Тяжелый разбавитель БК-1 (дитетрафторпропилкарбонат) нашел применение во фракционировании, и поэтому, в рамках поисковых работ по отработке моноэкстрагентной схемы переработки ОЯТ, было решено исследовать эффективность его применения на стадии первого экстракционного цикла.

В работе представлены результаты исследования экстракции урана, технеция, циркония и плутония раствором 30 % ТБФ в БК-1 с целью определения оптимальных условий проведения операций первого цикла экстракционной переработки ОЯТ применительно к данной системе. Отмечена высокая емкость по урану (до 120 г/л), при этом не наблюдается образование третьей фазы в присутствии макроколичеств урана на фоне микроколичеств технеция (0,5 г/л), циркония (1 г/л) и плутония (10^8 Бк/л).

Были получены экспериментальные значения коэффициентов распределения урана, технеция, циркония и плутония при экстракции 30 % ТБФ в БК-1 в диапазоне кислотности от 0,1 до 8 моль/л HNO_3 . Показано, что по экстракционным свойствам система 30 % ТБФ – БК-1 близка к системе 30 % ТБФ – Формаль-Н2. Для повышения производительности системы целесообразно повысить концентрацию ТБФ до 40 %.

Для описания зависимости констант экстракции от ионной силы раствора использовали усовершенствованную модель А.М. Розена с полиномиальными уравнениями:

$$\ln K = a_0 - a_1 I^{1/2} + a_2 I - a_3 I^{3/2} + a_4 I^2, \quad (1)$$

где K – концентрационная константа равновесия;

I – ионная сила.

На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты полинома (Таблица 1), позволяющие предсказать поведение HNO_3 , U(VI) , Pu(IV) , Zr и Tc в первом экстракционном цикле.

Таблица 1. Сравнение коэффициентов полинома

Разбавитель	Константы экстракции	Коэффициенты полинома (1) для U и Zr								
	Tc	U					Zr			
	K_{Tc}	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_0	a_1	a_2	a_3
Формаль-Н2	0,12	1,5	5,75	4,85	1,67	0,33	13,51	23,78	11,74	1,93
БК-1	0,08	4,5	11,69	7,38	1,35	0,0	4,65	15,69	8,67	1,64

СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СМЕСИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СТРОНЦИЯ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРА В ТЯЖЕЛОМ ФТОРИРОВАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Ткаченко Л.И.^а, Кенф Е.В.^а, Смирнов И.В.^а, Плешаков Я.О.^а, Кухарев Д.Н.^а, Голецкий Н.Д.^а,
Наумов А.А.^а, Аляпышев М.Ю.^б, Бабаин В.А.

^аАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, 2-й Мушинский проспект, 28

^бАО «Полиметалл», Санкт-Петербург, проспект Народного Ополчения, 2

ltkachenko@khlopin.ru

Радиоизотопы цезия и стронция являются одними из основных дозообразующих и теплогенерирующих радионуклидов продуктов деления. Извлечение из ВАО фракции цезий-стронций позволит после хранения в течение 300-400 лет захоранивать ее в приповерхностных ПЗРО, как САО 3-го класса, что будет способствовать обеспечению радиационной безопасности в долгосрочной перспективе. Одним из классов соединений, предложенных в качестве экстрагентов для извлечения цезия и стронция из кислых сред, являются краун-эфир. На основе краун-эфиров был разработан ряд технологических процессов, позволяющих извлекать цезий и стронций как совместно, так и отдельно.

Целью данной работы была динамическая проверка перспективной экстракционной смеси на основе краун-эфира 4',4''(5'')-ди-трет-бутил-дициклогексил-18-краун-6 в растворителе карбонате тетрафторпропилового спирта (БК-1), предложенной для извлечения стронция. Были проведены «теплые» и «горячие» испытания на имитаторах ВАО в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» на установках 12-тиступенчатых центробежных экстракторов типа МЦЭ-30-12.

В ходе испытаний не наблюдалось нарушения гидродинамического режима, образования устойчивых эмульсий и значительного капельного уноса. Органическая фаза за время испытаний сделала не менее 10 оборотов. Извлечение стронция достигло значения не менее 96% при проведении «теплых» испытаний и не менее 98,6 % при проведении «горячих». Были достигнуты высокие коэффициенты очистки (не менее 1000) реэкстракта стронция практически от всех металлов, содержащихся в исходном растворе, за исключением бария и серебра. Их содержание в реэкстракте было 4-5%. Экстрагируемый вместе со стронцием свинец удаляется на стадии регенерации органической фазы.

СОВРЕМЕННЫЙ СПОСОБ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ГАЗОВОЙ И ОКИСЛЕННОЙ ФОРМ ТРИТИЯ

Бондаренко Л.Г., Душин В.Н., Каменцев А.А., Окунев Н.С., [Третьяков А.Р.](#)

*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина.
Санкт-Петербург 2-й Муринский просп., 28Б.
tretyakov.a.r@khlopin.ru*

Ионизационные камеры, измеряющие, в том числе, объемные активности трития в воздухе предприятия, обычно имеют значение минимально детектируемой концентрации от $3.7 \cdot 10^{-2}$ до $3.7 \cdot 10^4$ МБк/м³. То есть, чувствительность ионизационных камер недостаточна для того, чтобы контролировать концентрацию трития для населения. Поэтому последнее десятилетие появился запрос на комплексы, способные измерять объемные активности окисленной и неокисленной форм трития в атмосферном воздухе на уровне «глобального фона».

Для достижения нижнего предела измерений трития на уровне менее 0.1 Бк/м³ используются пробоотборные установки, работающие по следующей схеме:

- тритий извлекается из газовой фазы путем его последовательной прогонки через барботер, накапывая тритий в окисленной форме;
- вышедший из первого барботера воздух поступает на катализатор и после охлаждения поступает во второй барботер, где происходит накопление паров воды и трития в газовой фазе;
- на выходе пробоотборного устройства образуются 2 водных препарата, которые используют для измерения активности находящегося в них трития на ЖСС.

В настоящее время в Радиевом институте им. В.Г. Хлопина ведется разработка макета, использующего схожую схему пробоотбора. Для отбора окисленной и газовой фазы трития используется последовательная линия отбора. При отборе окисленного трития воздух поступает на адсорбер. Согласно техническому заданию, коэффициент адсорбции трития в адсорбционных картриджах не менее 60%. При поступлении воздуха на первый адсорбент в нем происходит накопление паров НТО. Производительность пробоотбора обеспечивается низконапорным компрессором с производительностью не менее 2.0 л/мин.

Из первого адсорбера воздух попадает на катализатор. Процесс окисления водорода происходит в каталитическом блоке, который наполнен металлическим катализатором, функции окислителя выполняет атмосферный воздух. Окисление происходит при температуре 400-450 °С. Коэффициент каталитического окисления трития не менее 60%. После охлаждения до комнатной температуры воздух проходит через увлажнитель и далее с парами воды попадает во второй адсорбер. Основным отличием разрабатываемого макета от аналогов является твердый сорбер. Согласно расчетам, коэффициент извлечения равен 85%. Технология барботирования не позволяет увеличить производительность пробоотбора, с максимумом производительности в 30 л/ч. В то время как использование сорбера повышает производительность до 170 л/ч при сохранении мобильности прибора.

УДАЛЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ПРОДУВКОЙ ГАЗОМ-НОСИТЕЛЕМ

Филимонова Е.Д.,^а Двоеглазов К.Н.,^{а, б} Волк В. И.^а

^а*Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара, 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а.,*

^б*АО «Прорыв», 107140, г. Москва, Малая Красносельская д.2/8.*

edfilimonova@bochvar.ru

Для проведения конечной очистки и совместного выделения ядерных материалов в комбинированной технологии переработки отработавшего смешанного нитридного уранплутониевого топлива будет использован кристаллизационный аффинаж неразделенной смеси нитратов шестивалентных урана, плутония и нептуния. Важной частью процесса является подготовка исходного раствора, высококонцентрированного по сумме металлов азотнокислого плава с низким содержанием азотной кислоты. При этом Pu и Np должны находиться в шестивалентном состоянии для сокристаллизации с U.

Подготовка плава включает в себя упаривание исходного раствора с частичным удалением азотной кислоты, отгонку основной части азотной кислоты, стабилизацию Pu и Np в шестивалентном виде. Так как процесс кристаллизационного аффинажа является финальным этапом очистки, для окисления Pu и Np нежелательно применять агенты, способные загрязнить конечный продукт. Одним из вариантов стабилизации валентной пары U(VI)-Pu(VI) является термохимическая стабилизация, представляющая собой выдержку плава при температуре кипения. Важным условием эффективного окисления является низкое содержание азотной кислоты, до 0,5 моль/л. В связи с этим важен этап отгонки азотной кислоты из плава. Скорость удаления азотной кислоты при упаривании сильно зависит от концентрации металлов, эффективная отгонка начинается при содержании более 700 г/л. При этом процесс идет с большой скоростью, что усложняет его контролируемое проведение.

Для увеличения эффективности отгонки азотной кислоты из плава исследовано влияние подачи в плавы газа-носителя (барботаж воздухом). Найдено, что применение газа-носителя позволяет отогнать на 30 % больше азотной кислоты в сравнении с аналогичными экспериментами без подачи воздуха. Достигнута кратность упаривания 10 до начала денитрации. Метод позволяет получить плавы с концентрацией (U+Pu) до 1200 г/л при концентрации HNO_3 до 0,5 моль/л.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ВАРКИ ЦЕЗИЕВЫХ СТЁКОЛ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ГАЗОНЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Харлова А.Г., Лукин С.А., Яковлев Н.Г., Сизов П.В.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru

К источникам ионизирующего излучения (далее – ИИИ), применяемым для каротажа при бурении скважин, предъявляются особые требования по конструктиву, в частности, коэффициент выщелачивания материала активной части источника не должен превышать 0,010 %.

В числе основных задач, стоящих перед исследователями, была разработка состава стекла, содержащего радионуклид цезий-137, синтез его опытной партии с изучением физико-химических свойств активного стекла, а также изготовление активных частей ИИИ.

В лабораторных условиях были разработаны 9 составов цезийборосиликатных стёкол (далее – ЦБСС) с массовой долей Cs_2O от 40 % до 48 %, которые, помимо основных компонентов (оксиды цезия, бора и кремния), содержат дополнительные компоненты: оксиды титана, кальция, лития, цинка в концентрациях, масс. %: Cs_2O (40-48); SiO_2 (39-40); B_2O_3 (6-10); TiO_2 (0,5-5,0); CaO (0,5-1,5); Li_2O (2- 3); ZnO (0,5-2,0). Установлено, что коэффициент выщелачивания синтезированных в лаборатории стёкол составляет менее 0,010 %.

Наработку нитрата цезия-137 для синтеза активного стекла производили на радиохимическом заводе. Удельная активность препарата составила 11,1 Ки/г.

Для опытно-промышленной проверки были синтезированы составы с массовой долей оксида цезия 43 %, 45 %, 47 % (далее – ЦБСС 43, ЦБСС 45, ЦБСС 47). Удельная активность полученных стёкол составила 6,10; 6,68; 6,87 Ки/г соответственно.

Испытания на гидролитическую устойчивость прошёл состав ЦБСС 43 (коэффициент выщелачивания 0,009%). Для составов ЦБСС 45 и ЦБСС 47 коэффициенты выщелачивания составили 0,022% и 0,130% соответственно. Радиационно-физические характеристики полученных активных частей были удовлетворительными.

Ухудшение результатов по выщелачиванию у активных стёкол, по сравнению с лабораторными образцами, связано с негативным влиянием примесей в исходном препарате нитрата цезия-137. Для изготовления активных частей ИИИ, соответствующих требованиям, при дальнейшей работе по постановке на производство нового типа источников, будет использовано стекло состава ЦБСС 43.

ПРОВЕРКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ УРАН-ТОРИЕВОГО ОЯТ

Хасанов Р.Н., Ермолин В.С., Кадочигов К.А., Широков А.И., Петракова Е.А.,
Ворошилов Ю.А., Лукин С.А., Сорочкина М.Л.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru

На раннем этапе становления атомной энергетики в качестве альтернативы уран-плутониевому циклу рассматривался уран-ториевый ядерный топливный цикл, в котором в качестве сырьевого нуклида используется природный торий (^{232}Th). В ходе работ в данном направлении были накоплены уран-ториевые композиции, различные по конструкции и составу. Например, на ФГУП «ПО «Маяк» на хранении находятся облученные ториевые блоки от выполнения Советского Атомного проекта. В 2017 году на ФГУП «ПО «Маяк» поступило предложение от зарубежных партнеров принять на переработку облученное уран-ториевое топливо реактора Elk River, которое в 1959 году поступило в бассейн-хранилище завода ITREC (Италия).

В этой связи на ФГУП «ПО «Маяк» была проведена исследовательская работа по разработке и проверке технологии переработки уран-ториевой композиции. С учётом накопленного опыта переработки ОЯТ на РТ-1, наиболее подходящим способом переработки был выбран экстракционный вариант с использованием растворов ТБФ в углеводородном разбавителе в качестве экстрагента.

На основе наработанной экспериментальной базы данных по коэффициентам распределения урана и тория в различных системах была предложена технологическая схема выделения урана из растворов, содержащих облученный торий, с применением 5 % ТБФ в н-парафинах фракции C_{13} . Лабораторные испытания по проверке предложенной экстракционной технологии проводили на лабораторной экстракционной установке. Испытания проводили в два этапа, на первом использовали исходный имитационный уран-ториевый раствор с природным изотопным составом. На втором этапе проводили переработку «реальных» растворов, полученных в ходе растворения облученного тория.

В ходе испытаний одноциклической схемы переработки были получены фракции урана с массовой чистотой свыше 99 %. Коэффициент очистки урана от тория $K_{\text{оч.}}(\text{U/Th})$ составил $1,6 \cdot 10^6$, коэффициент очистки урана от продуктов деления (изотопы цезия) был более 10^4 .

Дальнейшим направлением исследований является проработка вопроса обращения с ториевыми продуктами (рафинатами), возникающими в предложенной технологии переработки облученного тория.

СНИЖЕНИЕ ОБЪЕМОВ РАО ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ АЭС

[Шадрин А.Ю.](#)

*Частное учреждение «Наука и инновации», 119017, г Москва, ул. Б. Ордынка, д. 24
AnYShadrin@rosatom.ru*

Объёмы высокоактивных отходов (ВАО), образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) атомных электростанций (АЭС), зависят, в первую очередь, от степени выгорания ОЯТ и времени его выдержки до переработки, а также от конструкции тепловыделяющей сборки. В этом смысле технология переработки ОЯТ мало влияет на объем ВАО. Хотя, например, минимально необходимое время выдержки ОЯТ перед переработкой может зависеть от технологии переработки ОЯТ АЭС.

Технологические решения влияют на объемы вторичных РАО и на соотношение РАО различных классов в соответствии с нормативной документацией. Поэтому в Госкорпорации Росатом ведется непрерывное совершенствование существующих и разработка новых технологий и отдельных технологических операций переработки ОЯТ АЭС.

На примере технологий Опытно-Демонстрационного Центра (ОДЦ) по переработке ОЯТ ВВЭР-1000 на ФГУП Горно-Химический Комбинат и Опытно-Демонстрационного Энерго-Комплекса (ОДЭК) с реактором БРЕСТ-300-ОД на площадке АО «Сибирский Химический Комбинат» показано, как принятые технологические решения влияют на объем РАО от переработки ОЯТ.

Рассмотрены гидрометаллургическая и комбинированная (пирохимическая + гидрометаллургическая) технологии переработки ОЯТ АЭС с реакторами на тепловых и быстрых нейтронах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ МАЛОГАБАРИТНОГО ПЛАВИТЕЛЯ ДИЗАЙНА ФГУП «ПО «МАЯК»

Шайдуллин С.М.,^а Ремизов М.Б.,^а Козлов П.В.,^{а,б} Дубков С.А.,^б Печенкина М.В.^б

^аФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озерск, Челябинская обл., пр. Ленина, 31,
cpl@po-mayak.ru

^бОТИ НИЯУ МИФИ, 456783, г. Озерск, Челябинская обл., пр. Победы, 48

В 2027 году на предприятии планируется создание нового комплекса остекловывания высокоактивных отходов, включающего в свой состав удаляемый малогабаритный плавитель дизайна ФГУП «ПО «Маяк». В конструкции последнего требуется использование соответствующих конструкционных материалов, вступающих в непосредственный контакт с расплавом стекла и отвечающих требованиям устойчивости к воздействию высоких температур и коррозионно-активных компонентов расплавов стекол в течение длительного времени.

Цель работы состояла в поиске наиболее устойчивых в расплавах боросиликатных стекол огнеупорных материалов отечественного производства, превосходящих по своим качествам бакор-41, применительно к условиям отверждения ВАО. Проведены испытания образцов ряда современных материалов – керамического хромалюмоцирконового огнеупора ХКТ-30 (содержание Cr_2O_3 не менее 10,0 %), хромоксидного литого керамического огнеупора ХЛВУ (содержание Cr_2O_3 не менее 92,5 %) и хромоксидного виброналивного керамического огнеупора ХСМВУ (содержание Cr_2O_3 не менее 92,5 %) производства НТЦ «Бакор». В качестве материала сравнения испытан плавнелитой бадделеитокорундовый огнеупор бакор-41 (Al_2O_3 – 43,5 %, ZrO_2 – 41,0 %, SiO_2 – 13,0 %, Na_2O – 1,2 %) производства АО «Подольские огнеупоры», как самый исследованный и применяемый в мире огнеупор для варочных бассейнов электрических и газовых печей. Осуществлено сравнение испытанных образцов по показателям коррозионной стойкости (скорость, характер и степень коррозии) и сделан предварительный выбор огнеупоров с наилучшими показателями, перспективных для создания плавителя нового поколения. Для исследований коррозии образцов были выбраны два состава боросиликатных стекол, и для каждого взяты два значения вязкости – 15 дПа·с и 60 дПа·с.

Обобщенные результаты статических и динамических испытаний огнеупорных материалов представлены на рисунках 1 и 2.



Рисунок 1. Показатели коррозионной устойчивости при статических испытаниях, рассчитанные по убыли массы к поверхности контакта



Рисунок 2. Показатели коррозионной устойчивости при динамических испытаниях, рассчитанные по убыли массы к поверхности контакта

Сравнивая обобщенные результаты статических и динамических испытаний по показателям относительной коррозионной устойчивости, рассчитанных по убыли массы к поверхности контакта, можно сделать вывод, что наиболее устойчивым является материал ХЛВУ, а менее устойчивым – ХКТ-30. Бакор-41, в свою очередь, уступает по коррозионной стойкости ХКТ-30.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВАРИАНТЫ РЕЭКСТРАКЦИИ ПЛУТОНИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЗАДАЧЕ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ РБН

Шляжко Д.С.,^а Чешуяков С.А.,^а Шамин В.И.,^а Двоглазов К.Н.^б

^аАкционерное общество «Сибирский химический комбинат»,
ул.Курчатова, д. 1, г. Северск, 636039
shk@atomsib.ru

^бАкционерное общество «Прорыв», Малая Красносельская ул.,
дом 2/8, корпус 7, г. Москва, 107140
info@proryv2020.ru

Существующие заводы по регенерации облученного ядерного топлива используют двухцикличный процесс PUREX (Plutonium Uranium Re ining by Extraction) для извлечения урана, плутония и нептуния и очистки их от продуктов деления, присутствующих в этом топливе. При этом на первом экстракционном цикле, как правило, проводят восстановительную реэкстракцию плутония (нептуния), а на последующих экстракционных циклах проводят аффинаж урана и плутония (нептуния).

В общепринятом PUREX-процессе на стадии реэкстракции плутония используется четырёхвалентный уран в присутствии гидразина или другого вещества, стабилизирующего низшие валентные формы актиноидов.

Недостатком использования четырёхвалентного урана для реэкстракции плутония является необходимость введения трёхкратного-восьмикратного избытка урана против стехиометрического [1], который приходится разрушать перед проведением последующей экстракционной очистки плутония. Кроме того, при использовании гидразина существует опасность образования бризантных соединений (азидов), представляющих потенциальную опасность с точки зрения безопасного проведения процесса [2].

Литературный анализ перспективных способов реэкстракции плутония применительно к технологии переработки ОЯТ РБН показал, что практический интерес представляют два варианта реэкстракции плутония: восстановительная карбогидразидом и вытеснительная реэкстракция плутония ураном. У каждого варианта имеются свои преимущества и недостатки, которые в большей степени определяются требованиями топливной компании к составу целевого продукта экстракционного аффинажа ОЯТ – U-Pu-Np-реэкстракту.

Литература

1. Борин Л.Л., Карелин А.И. Термодинамика окислительно-восстановительных процессов в технологии актиноидов, М., Атомиздат, 1977, С. 103.
2. Волк В.И., Двоглазов К.Н., Марченко В.И. Способ реэкстракции плутония из органического раствора трибутилфосфата//Патент России № 2410774.2011 Бюль. №3.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ КОДЫ ДЛЯ ЦИФРОВОГО ДВОЙНИКА РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Шмидт О.В.

*АО «Прорыв» г. Москва, Россия
shov@proryv2020.ru*

Разрабатываемые в рамках проектного направления «Прорыв» программные комплексы (ВИЗАРТ и КОД ТП) и набор математических моделей технологических процессов активно используются как при проектировании и создании радиохимических производств для реализации замыкания ядерного топливного цикла с реактором на быстрых нейтронах и смешанным уран-плутониевым топливом на АО «СХК», так и в других проектах отрасли.

Расчетные модели позволяют на ранних стадиях выявлять коллизии и вносить изменения в технологическую, проектную и конструкторскую документацию; проводить оптимизационные расчеты с целью выявления эффективности работы отдельных узлов и схемы в целом; обосновывать технические, проектные и конструкторские решения, а также оценивать содержание делящихся материалов (ДМ) и ядерных материалов (ЯМ) на всех стадиях технологического процесса, включая незавершенное производство. Получаемая информация может быть использована при проведении сквозных расчетов (с использованием специализированных кодов) для обоснования безопасности радиохимических объектов ЗЯТЦ (ядерной, радиационной, пожаро- взрывобезопасности).

Помимо расчетного сопровождения проектирования и создания оборудования ОДЭК и ПЭК в настоящее время развитие функционала существующих программных комплексов ведется по нескольким направлениям:

- для комплексного решения задач по сокращению объемов РАО и минимизации затрат на захоронение РАО функционал ПК ВИЗАРТ дорабатывается в части решения оптимизационных задач с учетом экономической составляющей разных классов РАО;
- при создании цифрового двойника производственных линий в КОД ТП дорабатывается функционал по согласованию работы оборудования технологических линий в проектной конфигурации, разработке и настройке алгоритмов стабилизации переменных (температура, давление, расход, уровень и т.п.) и управления процессами (связанное и оптимальное управление), подбора оптимальных режимов технологических линий;
- математические модели отдельных процессов активно используются как при подготовке проведения экспериментальных исследований отдельных процессов для прогнозирования получаемых результатов, так и на стадии обработки данных аналитического контроля;
- для оптимизации и диагностики технологических линий вне реакторной части ЗЯТЦ разрабатываются комбинированные модели с применением интеллектуальных нейронных сетей;
- интеграция ПК ВИЗАРТ с АСУ ОДЭК и ПЭК.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ ТОПЛИВНОЙ СОЛИ ЖСР И АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ЕЁ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Шульц О.В., Белоногов М.Н.

*Российский Федеральный Ядерный Центр - Всероссийский Научно-исследовательский институт
технической физики имени академика Е.И. Забабахина,
Челябинская обл. г. Снежинск, ул. Васильева, 13,
O.V.Shuls@VNIITF.ru*

В рамках работы проведены нейтронно-физические и термодинамические расчёты состава топливной соли жидко-солевого реактора сжигателя минорных актинидов. Нейтронно-физические расчёты проводились с помощью программы Арктика [1], нуклидная кинетика рассчитывалась с помощью программного комплекса РИСК [2], химическое равновесие моделировалось с помощью программного комплекса TeDu [3].

Было смоделировано химическое равновесие между топливной солью и кандидатным конструкционным материалом на основе никелевого сплава. В результате расчётов было показано, что в рассматриваемых условиях без учёта переработки в течение кампании коррозионная активность соли увеличивается за счёт изменения соотношения фтор : металлы. С одной стороны, за счёт ядерных реакций количество фтора в системе снижается, с другой стороны, ядра металлов, изначально присутствовавших в системе, также участвуют в ядерных реакциях, в результате которых образуются новые элементы, в среднем имеющие меньшую характерную валентность либо более электроотрицательные.

С целью регулирования коррозионной активности топливной соли было предложено использовать добавки, связывающие избыток фтора и формирующие буферную пару. Диапазон регулирования ОВ-потенциала соли, с одной стороны, ограничен значением, при котором компоненты конструкционных материалов переходят в растворимую окисленную форму, с другой – значением, при котором актиниды переходят из формы фторидов в металлическую форму. Рассмотрен ряд добавок, позволяющих снижать ОВ-потенциал соли.

Литература

1. Трапезников М.А., Попов И.С., Шереметьева У.Ф. Программный комплекс ЯРУС для моделирования различных режимов работы ядерных реакторов. Модуль нейтронно-физического расчета программа «Арктика»: Препринт РФЯЦ–ВНИИТФ №246, 2015.
2. Модестов Д.Г. Программа решения задач ядерной кинетики РИСК-2014: Препринт РФЯЦ–ВНИИТФ № 243, 2014.
3. Пешкичев И.В., Шульц О.В., Макеева И.Р. Вестник ЮУрГУ ММП, 2018, 11, №1, с. 84-94. DOI: 10.14529/mmp180108

НАРАБОТКА ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА ПО ОДНОЦИКЛИЧНОЙ СХЕМЕ АФФИНАЖА

Кадочигов К.А., Барина Н.В., Юмагуен А.З., Конников А.В., Лукин С.А., Коротаев В.Г., Комаристов С.А., Смирнов А.С., Миндеров А.В.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, Челябинская обл., пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru

На комплексе РТ-1 наработку диоксида плутония керамического качества для установки «Пакет» ранее осуществляли с использованием технологии двухциклического аффинажа. Многолетний опыт эксплуатации показал, что такой режим работы отличается надёжностью и стабильностью.

С целью оптимизации процесса переработки плутония, в частности, уменьшения объёмов образующихся ЖРО, снижения содержания солеобразующих компонентов, упрощения способов обращения с рафинатом и сокращения эксплуатационных расходов ранее было отработано промышленное использование технологии одноциклического аффинажа плутония. Однако качество получаемого диоксида плутония не позволяло его использовать для изготовления МОКС-топлива. Для реализации возможности получения диоксида плутония с требуемыми свойствами были скорректированы технологические параметры процессов экстракции, осаждения и прокаливания на аффинажном цикле.

Для реализации опытно-промышленной проверки наработки диоксида плутония керамического качества по технологии одноциклического аффинажа с выводом нептуния в рафинат использовали схему, представленную на рис. 1.

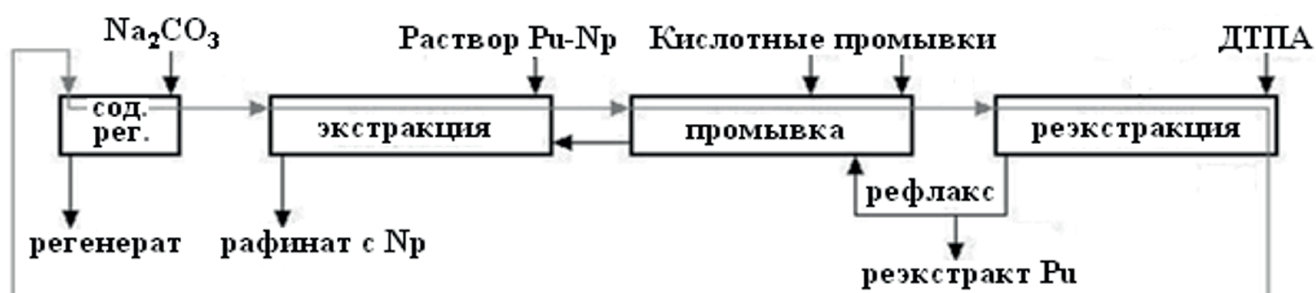


Рисунок 1. Схема одноциклического аффинажа плутония

Одной из задач данной кампании стояло проведение квалификационных испытаний порошков диоксида плутония на соответствие их критериям керамического качества. Показано, что использование одноциклической схемы аффинажа плутония позволяет получать таблетки МОКС-топлива с нормированными параметрами качества.



СЕКЦИЯ 6

ОБРАЩЕНИЕ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ СТАЛИ МАРКИ СТЗ В МОДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ПГЗРО

Абрамова Е.С.,^а Сафонов А.В.,^а Гладких Н.А.,^а Душик В.В.,^а Кислюк Г.С.,^б Тюпина Е.А.,^б
Болдырев К.А.^в

^а*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
gorchicta246@mail.ru*

^б*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9*

^в*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики,
115191, Москва, ул. Большая Тульская, д.52*

При захоронении радиоактивных отходов необходимо использовать многокомпонентную систему инженерных барьеров безопасности. В будущем пункте глубинного подземного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) «Енисейский» (г. Железногорск Красноярского края) рассматривается использование контейнеров из углеродистой стали для остеклованных РАО. Сталь будет окружена глинистым материалом для предотвращения попадания влаги, подвергающей поверхность стали коррозии. При деструкции барьеров безопасности со временем коррозия стали будет иметь комплексный механизм, в который значительный вклад могут вносить микробные процессы.

Целью данной работы является экспериментальная оценка скорости коррозии стали марки СтЗ и построение модели комплексного (химического и биологического) механизма устойчивости стали в условиях, моделирующих ПГЗРО «Енисейский».

Исследования проводили в модельных растворах, имитирующих геохимические условия глубинного хранилища РАО. В биологической части экспериментов использовали микробные сообщества подземных вод, полученных из зоны расположения будущего хранилища «Енисейский», и глинистых материалов, которые предполагается использовать в хранилище. Установлено, что в присутствии микроорганизмов без дополнительного стимулирования скорость коррозии увеличилась в 2-3 раза. Дополнительное стимулирование водородом и сульфат-ионами приводило к интенсификации процесса в 5 и 30 раз соответственно. Выявлены основные механизмы микробной коррозии в биологических средах. Наибольший вклад в микробную коррозию вносят агрессивные микробные метаболиты: органические кислоты, сероводород и углекислый газ.

Создана модель, учитывающая химические и биологические процессы окисления и образования твердых фаз продуктов коррозии, а также пассивирование поверхности стали новообразованными продуктами коррозии.

О МЕТОДЕ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ОТРАБОТАВШИХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ИНКАПСУЛИРОВАНИЯ В ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ

Коряковский Ю.С., Акатов А.А., Морозова Т.С.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,
yuriy@technolog.edu.ru*

На данный момент существует потребность в разработке и реализации безопасных промышленных технологий и методов кондиционирования отработавших ионообменных смол, поскольку свободные объемы для хранения ОИОС на всех объектах использования атомной энергии России практически исчерпаны.

Основной темой работы является изучение метода переработки ОИОС путем их инкапсулирования в полимерную матрицу. Технология заключается в получении гранул ионита, заключенных в капсулы на основе полимерного материала. Отверждающая композиция обволакивает гранулы ионита, создавая вокруг них оболочку, препятствующую выходу радионуклидов, а также исключающую способность конечного продукта впитывать влагу. Эксперименты по отверждению ионообменных смол проводились на кафедре инженерной радиозологии и радиохимической технологии СПбГТИ(ТУ).

Обращение с низко- и среднеактивными отработанными ионообменными смолами в рамках рассматриваемой технологии предусматривает следующие этапы:

- обезвоживание ОИОС;
- добавление пластификатора к ионообменной смоле;
- подготовка компонентов отверждающей композиции – предварительный подогрев;
- объединение пластифицированного ионита и полимерного связующего;
- интенсивное перемешивание всех компонентов смеси при повышенной температуре.

Достоинствами рассматриваемого метода являются получение инкапсулированного ионита в виде сыпучего материала, возможность перетаривания конечного продукта, небольшой расход применяемых реагентов. Целью работ является получение конечного продукта, обладающего достаточной химической инертностью, термостойкостью без деградации полимерной структуры в течение длительного времени, хорошей непроницаемостью, а также высокой прочностью.

В процессе выполнения экспериментальных работ были подобраны наиболее подходящие реагенты и их соотношения, определены оптимальные условия проведения процесса. Проведена оценка иммобилизирующих свойств кондиционированных ионообменных смол. Рассмотрено влияние солевого состава и других факторов на степень выщелачивания конечного продукта из отвержденных ионообменных смол.

О СОСТОЯНИИ РАБОТ В ОБЛАСТИ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ СОВМЕЩЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Акатов А.А., Николаев В.О.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,
andrey_akatov@technolog.edu.ru*

В докладе рассматривается состояние работ по развитию способа совмещенной электрохимической и ультразвуковой дезактивации радиоактивно загрязненных металлов, проводимых на кафедре инженерной радиозоологии и радиохимической технологии СПбГТИ(ТУ) в сотрудничестве с ООО «Александра-Плюс» (г. Вологда). Описываемая технология подразумевает обработку металлического изделия или фрагмента в режиме анодной (катодной, переменной) поляризации с одновременным воздействием ультразвука на электролит или на сам металл (патенты РФ 2635202, 2695811).

Указанный способ предлагается использовать для удаления прочнофиксированных загрязнений с различных металлических поверхностей, преимущественно с нержавеющей стали. Его достоинством является ускорение процесса очистки от радионуклидов в несколько раз по сравнению с вариантами применения ультразвуковой или электрохимической обработки по отдельности. Кроме того, наблюдается рост предельно достигаемых коэффициентов дезактивации, что допускает перевод металлических радиоактивных отходов в класс с более низким тарифом на захоронение или их вывод из категории РАО.

В рамках проводимой НИР проверена возможность применения различных электролитов для совмещенной дезактивации, выявлено преимущество сернокислотных растворов. Исследованы возможности дополнительной интенсификации процесса за счет периодической смены поляризации очищаемого металла и предварительного замачивания дезактивируемого изделия/фрагмента в электролите. Экспериментально оценены естественные ограничения технологии, связанные с профилем распространения ультразвукового поля в вертикальной и горизонтальной плоскостях над излучателем, предложены возможные решения по минимизации нежелательных эффектов. Проведены испытания на реальных образцах радиоактивно загрязненной стали на площадках Ленинградской АЭС, Ленинградского отделения СЗТО ФГУП «ФЭО» и АО «ЭКОМЕТ-С» с достижением фоновых значений загрязненности. Предложен способ обращения с отработавшим сернокислотным электролитом путем нейтрализации кальцийсодержащим материалом с последующим цементированием пульпы. Показано, что до степени включения 40 % по твердым веществам компаунд сохраняет необходимую прочность и водоустойчивость.

Выполненные исследования и проработки позволили специалистам ООО «Александра Плюс» создать автоматическую линию МО-643 (alexplus.ru/МО-643.html), реализующую технологию совмещенной дезактивации. В настоящее время эта линия успешно эксплуатируется в ОДИЦ ВВЭР в Нововоронеже. Еще один опытно-промышленный комплекс МО-891 (alexplus.ru/МО-891.html) готовится к работе на КППРО Курской АЭС. Проектируется установка для совмещенной дезактивации емкостей из-под гексафторида урана на АЭХК.

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ И РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ Sr-СОДЕРЖАЩЕГО ФОСФАТА СО СТРУКТУРОЙ КОСНАРИТА – МАТРИЦЫ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ФРАКЦИИ СТРОНЦИЯ

Алексеева Л.С.^а, Болдин М.С.^а, Мурашов А.А.^а, Воронин А.В.^а, Орлова А.И.^а, Корченкин К.К.^б, Орлова В.А.^б, Чувильдеев В.Н.^а, Рябков Д.В.^б

^а Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23,
golovkina_lyudmila@mail.ru

^б АО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский проспект, 28

В настоящее время актуальной проблемой атомной энергетики и всего ядерного комплекса в целом является ликвидация больших объемов жидких радиоактивных отходов, накопившихся за многие годы. Жидкие высокоактивные отходы (ВАО) представляют наибольшую опасность, поскольку обладают наибольшей удельной радиотоксичностью и содержат долгоживущие радионуклиды. В первые 300 лет наибольшую опасность будут представлять отходы, содержащие тепловыделяющие изотопы ^{137}Cs и ^{90}Sr , которые при переработке ОЯТ или при фракционировании ВАО могут быть выделены в отдельные фракции. Поэтому целесообразным является получение твердых материалов, способных включать эти изотопы и удерживать их в своем составе под действием различных факторов. В качестве таких материалов могут выступать минералоподобные соединения. В частности, структура коснарита является одной из наиболее перспективных и изучаемых матриц для иммобилизации различных фракций ВАО благодаря способности к широкому изоморфизму во всех кристаллографических позициях, а также высокой гидролитической и радиационной стабильности.

Целью данной работы являлось отверждение фракции стронция высокоактивных отходов в соединение со структурой коснарита, изучение гидролитической и радиационной стабильности полученного соединения.

Соединение $\text{Cs}_{0,0014}\text{Ca}_{0,3376}\text{Sr}_{0,1205}\text{Ba}_{0,0412}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ получали золь-гель методом. Конечная температура отжига составляла 800°C . Синтез проводили при отсутствии стадий диспергирования. Контроль фазового состава проводили методом РФА (дифрактометры Shimadzu LabX XRD-6000, Bruker D8 Advance). На основе исследуемого фосфата получили керамику методом электроимпульсного плаз-менного спекания (установка DR. SINTER Model ЭИПС-625) при $T = 750^\circ\text{C}$, $P = 70$ МПа, $V_{\text{нагрева}} = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Изотермическая выдержка отсутствовала. Относительная плотность полученной керамики составила 58,7%.

Исследуемую керамику облучили электронами до дозы 10^9 Гр. После облучения фазовый состав керамики практически не изменился.

Гидролитическую устойчивость керамики до и после облучения изучали в статическом режиме при комнатной температуре в течение 28 сут. Минимальные достигнутые скорости выщелачивания стронция составили $6,4 \times 10^{-6}$ и $6,8 \times 10^{-6}$ г/(см²×сут) для образца до и после облучения соответственно. Скорости выщелачивания бария составили $2,8 \times 10^{-6}$ и $1,2 \times 10^{-6}$ г/(см²×сут) для образца до и после облучения соответственно.

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНТАКТНОЙ СРЕДЫ НА СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРУ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИКИ

Алексеева Л.С.^а, Юнин П.А.^б, Нохрин А.В.^а, Воронин А.В.^а, Отопкова П.А.^в

^а *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23, golovkina_lyudmila@mail.ru*

^б *Институт физики микроструктур РАН, 603087, Нижний Новгород, ул. Академическая, 7*
^в *Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, 603951, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

Целью данной работы являлось изучение химической устойчивости керамики на основе фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой коснарита в статическом режиме при 90°C в различных средах. Структура коснарита является одной из наиболее перспективных и изучаемых матриц для иммобилизации различных фракций высокоактивных отходов, в частности, фракции стронция. Она устойчива в широком диапазоне катионных замещений во всех кристаллографических позициях. Кроме того, соединения со структурой коснарита имеют высокую гидролитическую и радиационную стабильность.

Соединение $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ получено золь-гель методом. Конечная температура синтеза составляла 1000°C. Фазовый состав полученных порошков и керамики исследовали методом РФА на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000.

На основе исследуемого фосфата получили керамику методом электроимпульсного плазменного спекания (установка DR. SINTER Model ЭИПС-625) при $T = 1200^\circ\text{C}$, $P = 70$ МПа, $V_{\text{нагрева}} = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Изотермическая выдержка отсутствовала. Относительная плотность полученной керамики составила 99.9%.

Приповерхностный слой керамики до и после гидролитических испытаний исследовали методом GIXRD на лабораторном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover.

Гидролитическую устойчивость керамики изучали в статическом режиме при 90°C в дистиллированной и минерализованной воде, а также в слабокислой и слабощелочной средах. Содержание элементов, перешедших в раствор при выщелачивании, определяли методом ИСП-МС на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (Thermo Scientific, Германия) с использованием внешней калибровки. В ходе работы установлено, что исследуемый фосфат наиболее устойчив в слабощелочной среде. Содержание стронция в пробах оказалось ниже предела обнаружения метода ИСП-МС. Скорость выщелачивания стронция в дистиллированной и минеральной воде практически не отличается и составляет $(3.8-6) \times 10^{-6}$ г/(см²×сут). В слабокислой среде исследуемая керамика распалась к 7 дню испытаний. Также установлено, что контактная среда влияет на механизм выщелачивания стронция.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта №20-21-00145. Рентгенодифракционные исследования образцов до и после испытаний выполнялись в лаборатории диагностики радиационных дефектов в твердотельных наноструктурах ИФМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (г/з № 0030-2021-0030). Было использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН «Физика и технология микро- и наноструктур»

ОТВЕРЖДЕНИЕ ФРАКЦИИ ЦЕЗИЯ В КЕРАМИЧЕСКУЮ МАТРИЦУ СО СТРУКТУРОЙ КОСНАРИТА: ПОЛУЧЕНИЕ, ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ И РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Алексеева Л.С.^а, Болдин М.С.^а, Мурашов А.А.^а, Воронин А.В.^а, Орлова А.И.^а, Корченкин К.К.^б, Орлова В.А.^б, Чувильдеев В.Н.^а, Рябков Д.В.^б

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23,
golovkina_lyudmila@mail.ru

^бАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский проспект, 28

Одной из важных задач современной радиохимии является обращение с высокоактивными отходами, накопившимися за многие годы функционирования ядерной энергетики. Большую опасность при этом представляют жидкие радиоактивные отходы, содержащие тепловыделяющие изотопы ^{137}Cs и ^{90}Sr . При переработке ОЯТ или при фракционировании ВАО могут быть выделены фракции, содержащие Cs, Sr или Cs/Sr. Поэтому целесообразным является получение твердых материалов, способных включать эти изотопы и удерживать их в своем составе под действием различных факторов. В качестве таких материалов могут выступать минералоподобные соединения. В частности, структура коснарита является одной из наиболее перспективных и изучаемых матриц для иммобилизации различных фракций высокоактивных отходов. Она устойчива в весьма широком диапазоне катионных замещений во всех кристаллографических позициях. Кроме того, соединения со структурой коснарита имеют высокую гидrolитическую и радиационную стабильность.

Целью данной работы являлось отверждение фракции цезия высокоактивных отходов в соединение со структурой коснарита, изучение гидrolитической и радиационной стабильности полученного соединения.

Соединение $\text{Na}_{0,778}\text{Cs}_{0,1926}\text{Ca}_{0,0036}\text{Sr}_{0,0006}\text{Ba}_{0,0105}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ получали золь-гель методом. Конечная температура отжига составляла 800°C . Синтез проводили при отсутствии стадий диспергирования. Контроль фазового состава проводили методом РФА (дифрактометры Shimadzu LabX XRD-6000, Bruker D8 Advance). На основе исследуемого фосфата получили керамику методом электроимпульсного плазменного спекания (установка DR. SINTER Model ЭИПС-625) при $T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 70$ МПа, $V_{\text{нагрева}} = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Изотермическая выдержка отсутствовала. Относительная плотность полученной керамики составила 81.3%. Микротвердость H_V составила 2.2 ГПа, коэффициент трещиностойкости $K_{\text{IC}} - 0.5$ МПа $\times\text{м}^{1/2}$.

Исследуемую керамику облучили электронами до дозы 10^9 Гр. После облучения фазовый состав керамики не изменился. Микротвердость облученной керамики H_V составила 3.6 ГПа, коэффициент трещиностойкости $K_{\text{IC}} - 0.4$ МПа $\times\text{м}^{1/2}$.

Гидrolитическую устойчивость керамики до и после облучения изучали в статическом режиме при комнатной температуре в течение 28 сут. Минимальные достигнутые скорости выщелачивания цезия составили 2.35×10^{-5} и 3.2×10^{-5} г/(см $^2 \times$ сут) для образца до и после облучения соответственно. Скорости выщелачивания стронция и бария из необлученной керамики составили 1.57×10^{-7} и 2.05×10^{-8} г/(см $^2 \times$ сут) соответственно. Содержание стронция и бария в пробах (после облучения) составляло ниже предела обнаружения метода МС-ИСП: для Sr – $< 0,02$ мг/л, для Ba – $< 0,01$ мг/л.

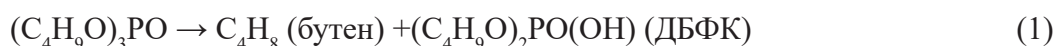
ОБРАЩЕНИЕ С ЖИДКИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ НА ФГУП «ГХК»

Алексеев В.Н., Аксютин П.В., Барцева Ю.В., Дьяченко А.С.

ФГУП «Горно-химический комбинат»
662972 г. Железногорск Красноярского края, ул. Ленина, 53
sibghk@rosatom.ru

Исследована возможность переработки отработавшего экстрагента, хранящегося на площадке ФГУП «ГХК», путем термохимического разложения трибутилфосфата (ТБФ) до углеводородов и фосфорной кислоты.

Рассмотрено новое решение, заключающееся в термическом разложении ТБФ в присутствии оборотной фосфорной кислоты, которая является одновременно продуктом реакции и катализатором разложения. Предполагается, что основными и наиболее затрудненными стадиями термического разложения ТБФ являются процессы разложения до образования H_3PO_4 по схеме (1-3). Общий процесс записан в упрощенном виде без учета возможности протекания других реакций.



Предполагается, что при добавлении в систему избытка фосфорной кислоты процесс разложения ТБФ можно перевести в режим автокатализа и значительно повысить его скорость.

Показано, что основным условием интенсивного и полного разложения ТБФ является наличие в системе свободной фосфорной кислоты, обеспечивающей протекание процесса в автокаталитическом режиме. Это соблюдается при мольном отношении H_3PO_4 : ТБФ > 2:1, и в технологическом процессе может быть достигнуто при использовании оборотной фосфорной кислоты. В этих условиях при температуре 190-200 °С разложение ТБФ протекает полностью в течение 5-10 минут.

Установлено, что процесс протекает с образованием бутена и большого количества алканов и алкенов различной молекулярной массы, что обусловлено вторичными процессами полимеризации и циклизации продуктов разложения, катализируемыми избыточной фосфорной кислотой. При разложении ТБФ радиоактивные примеси переходят в фазу фосфорной кислоты, что создает возможность их обезвреживания и захоронения в виде фосфатных стекол.

ВЛИЯНИЕ АЛЬФА-РАСПАДА Pu-238 НА СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ОДЦ ГХК

Алой А.С.^а, Васильев С.К.^а, Карпович Н.Ф.^а, Ковалев Н.В.^а, Кольцова Т.И.^а,
Мурзин А.А.^а, Сластихина П.В.^а, Яндаев Д. М.^б, Дмитриева О.С.^б

^аАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, Россия

^бАО «Государственный Научный Центр «Научно-Исследовательский Институт Атомных Реакторов», Димитровград, Россия

На основании расчетов, проведенных с использованием программного комплекса SCALE/Origen, установлено, что дозовые нагрузки по α -излучению для боросиликатного стекла (БСС) ОДЦ ГХК с учетом геометрии вмещающего бидона на период до 10^4 лет составляет величину $4,8 \cdot 10^9$ Гр (или $5,3 \cdot 10^{18}$ α -распадов/г) [1].

Долговременный набор поглощенной дозы и возможные изменения свойств стекла моделировали путем внутреннего самооблучения БСС, содержащего до 4,0 масс. % изотопа ^{238}Pu ($T_{1/2}=87,7$ лет).

Варка стекла модельного состава проводилась в платиновом тигле при температуре 1150°C с использованием азотнокислого раствора $^{238}\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$, кремнезоля и других компонентов БСС базового состава ОДЦ ГХК. По окончании варки расплав стекла в виде небольших капель выливался на нагретую до 250°C стальную пластину. Для снятия напряжений образцы отжигались при 450°C в течение 5 ч.

По завершению синтеза гранулы были промаркированы, и после оформления соответствующих паспортов часть из них была отправлена в АО «ГНЦ НИИАР» для последующих исследований.

Исследования характеристик БСС проводились сразу после получения стеклогранул и по прошествии 270 и 360 суток хранения.

Однородность распределения ^{238}Pu в образцах была подтверждена методами автордиографии и разрушающего химического анализа с α -спектрометрическим окончанием. Плотность образцов БСС находилась в диапазоне $2,70\text{-}2,71$ г/см³ в зависимости от содержания плутония. Значения плотности БСС не менялось со временем.

По результатам РФА все исследуемые образцы вплоть до $6,5 \cdot 10^{17}$ α -распадов/г стекла сохранили свое рентгеноаморфное состояние. Скорость выщелачивания плутония-238 на 28 суток при 90°C у двух параллельных образцов (ГОСТ 52126-2003) составляла $5 \cdot 10^{-7}$ г/см²×сут, что соответствует регламентированным требованиям.

В настоящее время продолжается визуальное наблюдение за состоянием стеклогранул, накопивших до $1,2 \cdot 10^{18}$ α -распадов/г стекла после выдержки 800 суток. Все они сохранили стеклянный блеск, а дефекты в виде трещин, сколов и помутнений отсутствуют. Результаты РФА, измерения плотности и водостойчивости будут приведены в докладе.

Литература

1. Алой А.С., Ковалев Н.В., Блохин А.И., Курындин А.В. и др. Ядерная и радиационная безопасность, № 4 (98). 2020. с. 61-72.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НЕРАСТВОРЕННОГО ОСТАТКА ТУЭ

Архипова М.А.^а, Двоеглазов К.Н.^{а,б}, Чешуяков С.А.^в, Грязнов Р.В.^в

^а АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. ак. А.А. Бочвара», 1230987, Москва, улица Рогова, 5а,
MAArkhipova@bochvar.ru

^б АО «Прорыв», 107140, Москва, улица Малая Красносельская, 2/8к7

^в АО «Сибирский химический комбинат», 636039, Томская область, г. Северск, ул. Курчатова, 1

В настоящей работе проводилась проверка режима электрохимического растворения нерастворенного остатка оксидов трансурановых элементов (ТУЭ) с целью поиска решений по обращению с плутонийсодержащими технологическими оборотами, содержащими нерастворимые осадки.

На первом этапе эксперимента получены осадки ТУЭ, в качестве исходного материала для синтеза осадков использовали уран-плутониевый реэктракт, полученный в ходе переработки СНУП топлива. Для синтеза осадков приготовили два рабочих раствора: 1) $[U] = 10$ г/л, $[Pu] = 7$ мг/л, $[HNO_3] = 0,3$ моль/л, $[Fe(III)] = 1$ г/л; 2) $[U] = 40$ г/л, $[Pu] = 10$ мг/л, $[HNO_3] = 7$ моль/л. Далее к рабочим растворам, активно перемешиваемым магнитной мешалкой, приливали объем щелочи, рассчитанный на нейтрализацию кислоты и выпадение гидроксидов металлов в осадок, и далее доводили значение pH до 11. Осадок отстаивали, отфильтровывали и прокачивали в шахтной печи при температуре 350 °С в течение двух часов. Рентгенофазовый анализ показал, что в обоих вариантах осадка основной является диуранат натрия.

На втором этапе эксперимента осадки растворяли в концентрированной кислоте при нагревании в течение шести часов. Для растворения осадка 1 использовали HNO_3 8 моль/л, соотношение Т:Ж=1:4. По окончании растворения наблюдалось небольшое количество мелкого нерастворившегося остатка, не имеющего четкой структуры. По растворения осадка 2 провели два эксперимента: первый – растворение в HNO_3 4 моль/л, второй – в HNO_3 8 моль/л, соотношение Т:Ж=1:4 в обоих экспериментах. Нерастворимых остатков не наблюдалось ни в первом, ни во втором варианте, что подтверждает наличие диураната натрия как основной фазы.

На третьем этапе остаток от растворения осадка 1 методом декантирования перенесли в анодную камеру электрохимической ячейки для дорастворения. Для уменьшения диффузии раствора из анодного в катодное пространство на фильтр Шотта, являющийся перегородкой между пространствами, наносили мембрану из геля H_2SiO_3 . В анодное пространство также вносили навеску оксида серебра, среда в ячейке – азотная кислота 4 моль/л. Соотношение площадей катода и анода К:А=2:2,5. Дорастворение остатка проводилось под действием постоянного тока плотностью по аноду 0,02 А/см². Система подвергалась электролизу на протяжении 25 ч, в ходе процесса пробоотбор осуществляли из анодного пространства. По окончании электролиза осадок в растворе более не наблюдался. Раствор после электролиза отфильтровали на складчатом фильтре, далее взвешиванием определили, что масса нерастворившегося в ходе электролиза осадка равна 0,5 мг, что находится в пределах погрешности используемых аналитических весов и составляет менее 0,005% от массы, взятой на растворение.

Таким образом, показано, что двустадийное растворение позволяет полностью перевести порошки ТУЭ в раствор.

Работа выполнена в рамках проектного направления «Прорыв».

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ МОНАЦИТА И КСЕНОТИМА

Атопшев А.А., Корытцева А.К., Орлова А.И., Болдин М.С., Воронин А.В.

*Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603022, Нижний Новгород, проспект Гагарина 23,
andrei9914@gmail.com*

Иммобилизация актинидной фракции высокоактивных отходов (ВАО), образующихся в результате ядерного топливного цикла (ЯТЦ), считается одной из актуальных проблем в экологии. Её решением является разработка керамических материалов с высокими служебными характеристиками: высокой радиационной, химической и термической стойкостью в различных экстремальных условиях, а также высокими физико-механическими свойствами, что обеспечит существенное снижение потенциального риска радиоактивного загрязнения окружающей среды и радиоактивного воздействия на человека сегодня и в будущем.

Настоящая работа направлена на получение фосфатов со структурой монацита (монокл. синг., пр. гр. $P2_1/m$) и ксенотима (тетрагон. синг., пр. гр. $I4_1/amd$), изучение влияния условий синтеза на фазообразование, а также получение керамических материалов на их основе разными методами и сравнение их механических и гидротермических свойств.

Объектами исследования были выбраны соединения $NdPO_4$, $GdPO_4$, $La_{0.3}Nd_{0.5}Sm_{0.1}Eu_{0.1}PO_4$ (структура монацита) и $YbPO_4$ (структура ксенотима). Исходные порошки синтезированы методом соосаждения с последующим отжигом при 250-900 °С с промежуточным диспергированием, и в гидротермальных условиях в автоклавах при 140-200 °С в течение 3-12 ч. Методом РФА (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000) установлено, что все полученные образцы являются монофазными, однако при синтезе методом соосаждения соединения кристаллизуются в структурах монацита и ксенотима, а при синтезе в гидротермальных условиях – в структурах рабдофана (гексагон. синг., пр. гр. $P6222$, $NdPO_4 \times 2H_2O$) и ксенотима. По данным ДСК и ТГ (калориметр NETZSCH STA 449F1) образцов $NdPO_4$ и $YbPO_4$, в ходе нагрева происходит изменение массы образцов на ~4 – 6%. Для образцов со структурой рабдофана, полученных в гидротермальных условиях, на кривой ДСК при ~210 – 240 °С наблюдается эндоэффект, соответствующий фазовому переходу гексагональной сингонии в моноклинную, т.е. в структуру монацита, что также подтверждается данными РФА порошка после ДСК. Таким образом, получение в гидротермальных условиях позволяет значительно снизить температуру синтеза соединений со структурой монацита.

На основе исследуемых порошков получены керамики методом электроимпульсного плазменного спекания ЭИПС (установка Dr. Sinter SPS-625) при температуре 1200 °С и $P = 70$ МПа, без изотермической выдержки при температуре спекания. Для реализации метода холодного прессования/спекания предварительно готовили прессовку при $P = 70$ МПа, скорости нагрева прессовки до 1200 °С были аналогичными методу ЭИПС (100 °С/мин. до 600 °С и 50 °С/мин. до 1200 °С), время изотермической выдержки – 3 ч. Исследовали микротвёрдость и трещиностойкость полученных керамик, а также их гидротермическую устойчивость в статическом режиме.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-13-00308.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИОНООБМЕННОГО ФИЛЬТРА ИЗ КАОЛИНОВОЙ ВАТЫ

Ашрапов У.Т., Садиков И.И., Махкамов Ш., Мирзаев Б.Б.

*Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, 100214, Ташкент, Хуросон, 1
ashrapov@inp.uz*

Для очистки воды первого контура активной зоны реактора ВВР-СМ от продуктов коррозии конструкционных материалов реактора и продуктов деления U-235 ТВС ИРТ-4М используются ионообменные фильтры (ИОФ) с катионитом КУ-2-8 и анионитом АВ-17-8. В радиационной среде при поглощенных дозах $\geq 10^5$ Гр и температуре $>60^\circ\text{C}$ происходит деструкция сильнокислотного катионита КУ-2-8 и сильноосновного анионита АВ-17-8 и попадание частиц ионитов в воду первого контура. Целью исследования является разработка ИОФ с сорбентом на основе каолиновой ваты и очистка воды первого контура реактора ИОФ с каолиновой ватой. Каолиновая вата является механически прочным теплоизоляционным материалом, которую получают при спекании каолина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при температуре $\sim 1700^\circ\text{C}$. Каолиновую вату заливали 3-х кратным объемом обессоленной дистиллированной воды и кипятили в течение 5-8 часов. Далее промывали 10-кратным объемом обессоленной дистиллированной воды и помещали в ИОФ, через которое прокачивали воду первого контура насосом. В ИОФ высота фильтрующего слоя составляла 1 м, диаметр – 0,5 м и скорость фильтрования 2-2,5 м³/час. Гамма-спектрометрические анализы образцов воды первого контура до и после ИОФ проводили на многоканальном анализаторе импульсов SU-01P с Ge-Li детектором DGDK-100 и программой «Aspekt, Angamma». Результаты показали, что суммарная удельная активность радионуклидов до фильтрования через ИОФ составляет $\geq 1 \cdot 10^{-5}$ Ку/л, а суммарная удельная активность радионуклидов после фильтрования через ИОФ составляет $< 2 \cdot 10^{-6}$ Ку/л (таблице 1).

Таблица 1. Результаты гамма-спектрометрического анализа содержания радионуклидов в воде первого контура до и после ИОФ с ионитами КУ-2-8, АВ-17-2 и каолиновой ватой.

Радионуклид	Ионит КУ-2-8 и АВ-17-2, удельная активность воды I контура, Ку/л		Каолиновая вата, удельная активность воды I контура, Ку/л	
	до ИОФ	после ИОФ	до фильтра	после фильтра
I-131	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$
Ru-203	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
Xe-135	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
Ar-41	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Kr-85m	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$
Ce-137	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$
Nb-96	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$
Cs-137	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$
Mn-54	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$
Mo-99	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Sm-153	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$

Результаты экспериментов показали, что каолиновую вату можно использовать в качестве эффективного фильтрующего материала для очистки воды первого контура реактора ВВР-СМ, воды хранилища для ОТВС и радиоактивной воды ЖРО [1].

Литература

1. Юлдашев Б.С., Ашрапов Т.Б., Абдусаломов Н., Ашрапов У.Т. Способ очистки первого контура ядерного реактора // Предварительный Патент Республики Узбекистан № IDP 04944. 2001.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ БЕТОНА ПРИ КОНТАКТЕ С РАО

Бамборин М.Ю.^а, Трофимова Ю.В.^а, Малинин А.С.^б

*^аФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами»,
119017, Москва, ул. Пятницкая, д. 49а, стр. 2,
mybamborin@noraо.ru*

^бООО «Полимер Системс», 115184, Москва, ул. Большая Татарская, д. 35, стр. 3

В современном мире бетон является основным и самым распространённым строительным материалом. Это обусловлено относительной простотой его изготовления и уникальными физико-механическими свойствами. Бетон находит широкое применение и в системе захоронения РАО. В контексте финальной изоляции РАО необходимо рассматривать два принципиальных вопроса: долговечность бетона и влияние на него ионизирующего излучения.

Под «долговечностью бетона» понимается параметр, характеризующий способность бетона сохранять свою механическую прочность и физико-химические характеристики в течение всего периода эксплуатации. Повышение долговечности бетона, как основного материала конструкций объектов изоляции РАО, является одной из приоритетных задач.

Зависимость долговечности бетона от внешних факторов и влияние внешних и внутренних процессов на срок службы бетонных конструкций являются предметом обсуждений при формировании обоснований безопасности. Долговечность бетонных конструкций влияет на функционирование части других барьеров безопасности пунктов захоронения РАО и играет важную роль в обеспечении долговременной безопасности. Для минимизации влияния ионизирующего излучения и с целью защиты населения и окружающей среды, сдерживание радионуклидов, входящих в состав РАО, в пределах системы захоронения должно обеспечиваться на максимально достижимый период времени. А в период после выхода радионуклидов за пределы системы захоронения должно отсутствовать воздействие на население и окружающую среду сверх установленных норм радиационной безопасности.

Принято считать, что при соблюдении правил эксплуатации бетон и изделия, выполненные на его основе, имеют срок службы, не превышающий 100 лет. Фактически даже сейчас нам известны бетонные конструкции, которые исправно служат уже на протяжении не менее 120 лет, причём без специальных мероприятий по увеличению долговечности.

Имеющиеся современные разработки для повышения срока службы бетонных изделий и конструкций находят свое применение при проектировании пунктов захоронения РАО. Обоснование состава бетона, включая подбор специализированных добавок (пластифицирующих, водоредуцирующих, повышающих морозостойкость и водонепроницаемость), проводится в рамках комплексных исследований.

Важно понимание поведение системы в целом и влияние отдельных компонентов. Например, при выборе добавки, с одной стороны, предварительно изучается воздействие входящих в состав добавки соединений на миграционные свойства радионуклидов, а с другой – влияние ионизирующего излучения на добавку с последующей оценкой возможного негативного влияния на ее эффективности. Так же, как источники ионизирующего излучения сами по себе не должны негативно влиять на цементный камень, но могут воздействовать на химические вещества в окружающем пространстве, которые, в свою очередь, могут негативно сказаться на долговечности.

Также, несмотря на выделяемые виды коррозии бетона: электрохимический, химический, физический, микробиологический или физико-химический характер, – в большинстве случаев имеет место комплексное воздействие внешних и внутренних разрушающих факторов, определяющих степень долговечности материала.

В данной работе представлен анализ факторов, влияющих на долговечность бетона в условиях приповерхностного захоронения РАО.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОРБЦИИ U(VI)

Бахия Т., Кузенкова А.С., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н.

*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119234, Москва, Ленинские горы, 1, строение 10;
crbakhia@list.ru*

Переработка радиоактивных отходов и подготовка их для последующего захоронения является актуальной и сложной задачей, которую можно решить с использованием новых функциональных материалов. Материалы с большой удельной площадью поверхности и подходящими центрами связывания являются эффективными для сорбции радионуклидов. Данными характеристиками могут обладать углеродные материалы. Наличие функциональных кислородсодержащих групп, выгодных для связывания радионуклидов, может значительно увеличивать сорбционную способность углеродных материалов. Было показано, что среди различных функциональных групп на поверхности образцов карбоксильные группы являются наиболее эффективными для связывания U(VI) [1], в связи с этим оксид графена, в котором было увеличено количество данных групп, продемонстрировал значительный рост сорбции (более чем в 15 раз в сравнении с оксидом графена без дополнительной обработки) [2]. С использованием персульфата аммония для окисления поверхности природного угля был получен уникальный материал – 3D-оксид графена – сорбционная ёмкость которого схожа с образцом оксида графена с увеличенным количеством карбоксильных групп [3].

Принципиальным является изучение вопроса влияния различных характеристик углеродных материалов на сорбцию радионуклидов: степени окисленности, удельной площади поверхности и наличия определенных функциональных групп. Для этого была исследована линейка образцов 3D-оксид графена с различной степенью окисленности. Окисление образцов проводили персульфатом аммония (AP) в течение различного времени (от 6 часов до 14 дней). По мере увеличения времени обработки уменьшалась удельная площадь поверхности (от 2350 м²/г до 700 м²/г), а также соотношение С:О для синтезированных образцов.

Наилучшую сорбцию показали образцы с увеличением окисленности и дефектности образца, сорбционные способности материала значительно возросли. Данные по сорбционной ёмкости образцов были получены на основе изотерм сорбции U(VI). Образец AP, окисленный в течение 14 дней, продемонстрировал самую высокую сорбционную ёмкость по отношению к U(VI), что показывает улучшение сорбционных свойств материала при увеличении степени окисленности образца и несущественное влияние удельной площади поверхности на сорбцию U(VI) в исследуемых процессах.

Литература

1. Kuzenkova A.S., Romanchuk A.Y., Trigub A.L., Maslakov K.I., Egorov A.V., Amidani L., Kittrell C., Kvashnina K.O., Tour J.M., Talyzin A.V., Kalmykov S.N. *Carbon*, 2020, **158**, 291;
2. Boulanger N., Kuzenkova A. S., Iakunkov A., Romanchuk A., Trigub A. L., Egorov A. V., Bauters S., Amidani L., Retegan M., Kvashnina K. O., Kalmykov S. N., Talyzin A.V. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, **12**, 45122;
3. Boulanger N., Kuzenkova A.S., Iakunkov A., et al. *Adv.Mater.Interfaces*, 2022, 2200510.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-1353

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Бахия Т.^а, Романчук А.Ю.^а, Фокина О.В.^б, Калмыков С.Н.^а

^а Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, 1, строение 10

crbakhia@list.ru

^б НИЦ «АО «НПП «Радий»», 125315, Москва, Часовая, 28

Важной и нерешенной проблемой ядерной энергетики на сегодняшний день является очистка водных растворов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от органических загрязнителей. Использование жидкостной экстракции на различных стадиях переработки ядерного топлива, выделение различных радионуклидов приводит к частичному поступлению органических веществ в раствор ЖРО, что сильно затрудняет дальнейшее обращение с ними. Применение углеродных материалов и композитов на их основе было показано в литературе для очистки водных растворов от нефти и нефтепродуктов [1-3]. Однако применение этих материалов для очистки от органических веществ, актуальных для ядерной энергетики (керосин, трибутилфосфат, гексахлорбутадиен и т.д.), не было исследовано.

В связи с этим цель данной работы – подбор углеродных наноматериалов для эффективной сорбции органических веществ в азотнокислых растворах.

В ходе работы были исследованы сорбционные свойства более тридцати различных сорбентов, таких как высокопористые аэрогели из восстановленного оксида графена, порошки углеродных нанотрубок, оксид графена и восстановленные формы оксида графена и т.д. Наиболее эффективными сорбентами оказались следующие материалы: пенографит, полученный электрохимическим окислением графита и дальнейшей термообработкой нитрата графита, активированный восстановленный оксид графена (а-ВОГ, активацию проводили с использованием гидроксида калия, соотношение массы щелочи к массе углеродного материала – 8:1, температура активации – 850°C), активированный углерод (активацию проводили также с использованием гидроксида калия) и пористый углерод (ACS Material).

Методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой было определено количество сорбированного трибутилфосфата (ТБФ) за время проведения процесса очистки азотнокислых растворов. Были получены следующие данные по массе сорбированного ТБФ на массу углеродного материала: пенографит – 0,8 г/г; пористый углерод – 1,2 г/г; активированный углерод – 1,7 г/г; а-ВОГ – 1,8 г/г.

Были определены особенности использования данных сорбентов.

Литература

1. Wenchao W., Ruiyang Z., Wei L., et al. *Environmental Science: Nano*, 2016, **3**, 107;
2. Geng Y., Li Zh., Chen M., Zhao H., Zhang L. *Sol-Gel Science and Technology*, 2020, **94**, 375;
3. Wang Y., Wang B., Wang J., Ren Y., Xuan Ch., Liu Ch., Shen Ch. *Hazardous Materials*, 2012, **344**, 849.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-33-90169

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МИНЕРАЛОПОДОБНОЙ МАТРИЦЫ СО СТРУКТУРОЙ МУРАТАИТА ДЛЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ЖИДКИХ ВАО

Безднякова Е.А., Романова О.В., Погляд С.С., Кожанов А.А., Аглиуллина Л.М.

АО «ГНЦ НИИАР», 433507, Димитровград, Западное ш., 9.
pryzhevskaya@mail.ru

Проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО) является одной из главных для атомной промышленности. Имобилизация РАО является трудоемкой из-за высоких требований, предъявляемых к матрицам для включения РАО и к технологическим процессам ее осуществления. Одним из основных показателей качества матричного материала, изложенных в НП-019-15, является гидролитическая стойкость при 25^oC для радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²³⁹Pu [1].

В работе представлены результаты химической устойчивости минералоподобной матрицы со структурой муратаита, следующего состава масс. %: 55 TiO₂, 10 MnO₂, 10 CaO, 5 Al₂O₃, 5 Fe₂O₃, 5 ZrO₂, 10 ВАО. Вместо оксида железа был добавлен компонент фракции конструкционных материалов (сталь ЭП823). Подготовленную шихту пропитывали нитратным раствором ОЯТ с суммарной активностью 2,7×10⁸ Бк. Кроме рафината в шихту добавляли оксиды стабильных изотопов РЗЭ: Eu₂O₃ – 0,193%, CeO₂ – 1,91%, Nd₂O₃ – 6,07%, Sm₂O₃ – 1,83%.

Химическую устойчивость определяли в соответствии с ГОСТ 52126-2003 [2].

Показана высокая гидролитическая стойкость керамической матрицы. Скорости выщелачивания компонентов матрицы находятся в пределах, указанных в НП-019-15, и составляют 10⁻⁵-10⁻⁸ г/(см²×сут). Замена оксида железа на фракцию конструкционных материалов (сталь ЭП823) не оказывает влияния на химическую устойчивость матрицы. Следует отметить низкую удерживающую способность муратаита к цезию и о необходимости выделения его в отдельную фракцию до иммобилизации.

Литература:

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15), утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 июня 2015 г. № 242
2. ГОСТ 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. — М.: Издательство стандартов, 2006. — 8 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНОГО СТРОНЦИЯ МЕТОДАМИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Белов А.А., Шичалин О.О., Лембиков А.О., Грицук Д.В., Папынов Е.К.

*Дальневосточный федеральный университет,
690922, Владивосток, бухта Аякс, 10, остров Русский
nefryty@gmail.com*

В настоящей работе был проведен синтез матрицы SrTiO_3 перовскитоподобной структуры для иммобилизации радиоактивного ^{90}Sr . Основой для конечной формы керамического материала послужил наноразмерный порошок (рисунок 1), полученный методом золь-гель цитратного синтеза по методу Печини. Дальнейшая обработка порошка производилась методом искрового плазменного спекания.

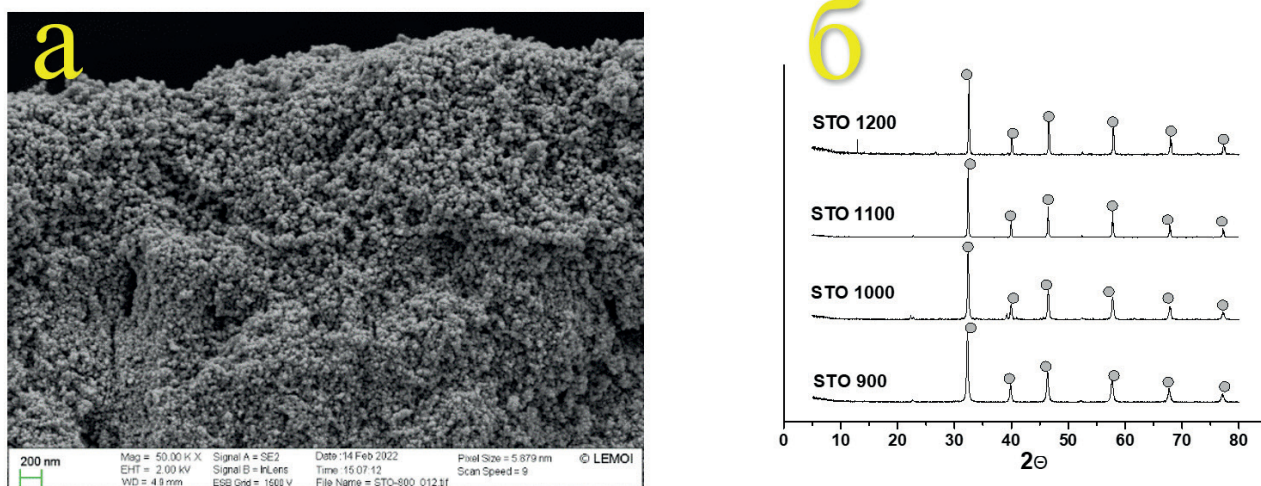


Рисунок 1. а) РЭМ изображение золь-гель порошка;
б) SrTiO_3 Дифрактограммы полученных образцов керамики

Была получена серия образцов от 900–1200 °С. РФА-анализ подтвердил неизменность фазового состава керамики при росте температуры (рисунок 2).

Была произведена оценка гидролитической устойчивости, а также физико-механических эксплуатационных характеристик керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00304)

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МКФ КОМПАУНДА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ХЛОРИДАМИ В НАГРЕТЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

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

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19
ksysha_3350@mail.ru*

Проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО) – ключевая на пути развития атомной энергетики России, в том числе при переходе к замкнутому ядерному топливному циклу (ЯТЦ). Для замыкания ЯТЦ разрабатываются новые типы реакторов на быстрых нейтронах и новые виды топлива, в том числе новые методы переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Так, при пирохимической переработке смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ОЯТ образуется новый тип РАО – отработавший электролит, который должен быть переведен в стабильную твердую форму. В работе [1] мы показали возможность отверждать данный тип РАО с использованием магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ и отметили высокую механическую, термическую (при 180 и 450°C), гидролитическую (при комнатной температуре) и радиационную (облучение ускоренными электронами до дозы 10^8 Гр) устойчивость образующегося компаунда.

В данной работе были синтезированы образцы МКФ компаунда, содержащие 12 масс.% смеси солей хлоридов в системе $Li_{0.4}K_{0.28}La_{0.08}Cs_{0.016}Sr_{0.016}Ba_{0.016}Cl$, как имитатора отработавшего электролита, в том числе содержащие 23 масс.% минерального модификатора – природного цеолита (Сокирницкое месторождение, Закарпатская область). Изучена гидролитическая устойчивость полученных образцов компаунда, а именно – проведено выщелачивание согласно тесту ГОСТ Р 52126-2003 при контакте с бидистиллированной водой при повышенной температуре (90 ± 3) °С, что имитировало последствия радиоактивного распада иммобилизованных радионуклидов в МКФ компаунде, и в растворе пероксида водорода H_2O_2 , что имитировало возможный радиолиз подземных вод. Выщелачивание проводили в растворах H_2O_2 с концентрацией 0,7 и 7 масс.%, которая может быть достигнута спустя 10 и 100 лет контакта.

Отмечено, что гидролитическая устойчивость МКФ компаунда при повышенной температуре сохраняется на высоком уровне и снижается при увеличении содержания H_2O_2 в контактной воде. Так, дифференциальная скорость выщелачивания Sr из образцов при повышенной температуре составляет около 10^{-7} г/(см²·сут), что ниже нормативных требований (не более 10^{-6} г/(см²·сут)). При возможном содержании H_2O_2 в природной воде до 0,7 и 7,0 масс.% и размещении в таких растворах отвержденных ВАО показано, что скорость выщелачивания К не изменяется, а скорость выщелачивания Mg и P увеличивается примерно до 4 и до 10 раз, соответственно, относительно результатов контакта образцов в бидистиллированной воде.

Литература

1. Kulikova S.A., Danilov S.S., Matveenko A.V. et al. *Appl. Sci.*, 2021, **11**, 11180.

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

РОБОТИЗИРОВАННАЯ УСТАНОВКА СОРТИРОВКИ И ПАСПОРТИЗАЦИИ РАО

Белозуб А.Н.^а, Даляев И.Ю.^а, Похитонов Ю.А.^б

^а ФГАНУ «Центральный научно-исследовательский и опытно-конструкторский институт робототехники и технической кибернетики», Санкт-Петербург,

^б Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28,

* уарokhitonov@mail.ru

При функционировании предприятия ядерного топливного цикла образующиеся радиоактивные отходы (РАО) подлежат регламентированной переработке и кондиционированию в зависимости от их вида¹. Сбор и переработка отходов происходит согласно требованиям нормативной документации. Несколько иначе может обстоять дело при выводе из эксплуатации. Основными особенностями потока РАО от вывода из эксплуатации² можно обозначить: образование РАО в относительно короткий период работ, объемы, многократно превышающие образование РАО в ходе эксплуатации, большая доля загрязненного металла и строительных конструкций, в том числе крупногабаритных изделий и загрязненного грунта, широкая номенклатура отходов, в том числе по составу существенно отличающаяся от образующихся при эксплуатации ОИАЭ.

В этом случае характеристика отходов становится принципиально большим, трудоемким и важным этапом работ, для выполнения которого необходимы автоматические устройства большой производительности, позволяющие автоматически сортировать поступающие отходы с целью отделения нерадиоактивных составляющих, которые можно отнести к освобожденным от контроля, либо с целью отделения наиболее радиотоксичных составляющих для перевода основного объема РАО в другой класс.

Для решения этой задачи в настоящее время в ЦНИИ РТК проводится разработка технического облика роботизированной установки и паспортизации РАО (РУСП РАО) для автоматизации процесса и снижения его себестоимости. Проведенные патентные исследования показали, что разработка подобных установок проводится в разных странах и основными тенденциями развития являются роботизация, повышение производительности и использование искусственного интеллекта.

К настоящему времени проведен анализ и разработаны предложения по оптимизации технологических процессов, выполнено обоснование компоновки РУСП РАО и его технического облика, разработаны предварительные алгоритмы работы системы технического зрения (СТЗ) в части определения характеристик захватываемых фрагментов РАО при сортировке и проведены их исследовательские испытания, разработано предварительное программное обеспечения (ПО) для реализации системы управления манипулятором совместно с СТЗ, подтверждена возможность использования нейросетей в задаче классификации материалов по изображению.

Литература

1. СП 2.6.6.1168-02 Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2002). – М.: Центрмг, 2019. – 61 с.
2. Особенности обращения с РАО от вывода из эксплуатации / И.Л. Абалкина, И.И. Линге // Радиоактивные отходы. – 2018. – №3(4). – С. 6–14.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ВАО ЭКСТРАКЦИОННОЙ СМЕСЬЮ НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННОГО ДИКАРБОЛЛИДА КОБАЛЬТА И ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Бизин А.В., Шишкин Д.Н., Голецкий Н.Д.

*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28,
bizin@khlopin.ru*

При переработке ОЯТ АЭС образуется высокоактивный рафинат, содержащий долгоживущие трансплутониевые элементы (ТПЭ), а также продукты деления, подлежащие дальнейшему отверждению и захоронению.

Для сокращения объемов РАО, подлежащих глубинному захоронению, предложено проводить фракционирование рафината с выделением фракций редкоземельных элементов (РЗЭ), ТПЭ, Cs и Sr с их последующим отдельным отверждением (рисунок 1).

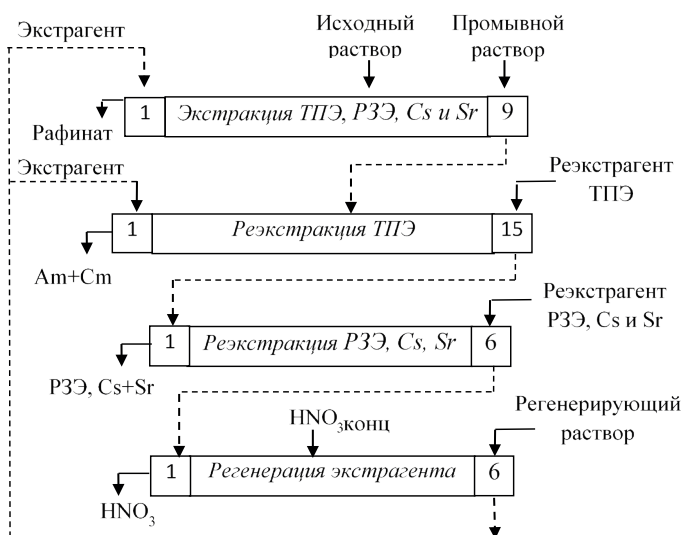


Рисунок 1. Технологическая схема фракционирования ВАО

Экстракционная система – смесь на основе ди-2-этилгексил фосфорной кислоты, полиэтиленоксида и хлорированного дикарболлида кобальта в тяжелом полярном разбавителе – нитробензотрифториде. Предлагаемая экстракционная система позволяет совместно извлечь из рафината первого экстракционного цикла и затем разделить фракции РЗЭ, ТПЭ, Cs и Sr.

Динамические стендовые испытания проводили на модельном растворе ОЯТ на стенде центробежных экстракторов МЦЭ-30-12 в «горячей» камере. Длительность стендового эксперимента составила 18 ч. Модельный исходный раствор представлял собой 0,2 моль/л HNO_3 , 7 г/л $\Sigma\text{РЗЭ}$, 3 г/л по сумме щелочноземельных элементов с введением индикаторной метки изотопов Cs-137, Eu-154 и Am-241.

При испытании схемы из 4 экстракционных блоков в первом блоке полнота извлечения ТПЭ составила 99,9 %, очистка фракции от РЗЭ до 100 раз. На третьем блоке получена фракция цезия, стронция и РЗЭ, очищенная от альфа-излучателей в 200 раз.

Работа будет продолжена в направлении проверки схемы на реальном высокоактивном рафинате и выделения Cs и Sr в отдельную фракцию.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕХНОЛОГИИ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КОНЦЕНТРАТАХ НИЗКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Бобров П.А., Слюнчев О.М., Силич Н.В., Старовойтов Н.П.

ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск,
cpl@po-mayak.ru

Заключительной стадией технологического процесса переработки низкоактивных отходов (НАО) химико-металлургического производства является операция сушки концентрированных суспензий (концентрата).

В процессе промышленной эксплуатации участка переработки НАО отмечена низкая производительность узла сушки концентратов, по сравнению с проектными значениями, что связано с присутствием в отходах органических веществ различной природы (ПАВ, масла).

По результатам анализа работы технологического передела и проведения лабораторных исследований показано, что повысить производительность узла сушки возможно за счет комплексного подхода, который предполагает как оптимизацию конструкции узла сушки, так и проведение окислительной обработки концентрата реактивом Фентона.

Целями испытаний являлись определение основных показателей процесса окислительной переработки концентратов на действующем технологическом оборудовании, а также оценка взрывопожаробезопасности процесса окисления.

В результате испытаний установлено, что после окисления реальных концентратов НАО объем суспензии снижается от 3 до 6 раз.

Анализ отходящих газов в процессе опытных испытаний показал, что горючих газообразных продуктов при проведении окислительной обработки в значимых объемах не образуется, таким образом, данный технологический процесс взрывопожаробезопасен.

Установлено, что присутствующие органические вещества разрушаются в концентрате при температурах от 280 °С до 450 °С.

Отмечено, что время сушки окисленного концентрата в 3 раза меньше, чем у неокисленного, что позволяет существенно сократить время протекания процесса переработки отходов.

Показана принципиальная возможность отверждения высушенных окисленных концентратов в цементные матрицы с получением компаунда, соответствующего нормативным требованиям.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ 10-Й ХУТОР В ЩЕЛОЧНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Болдырев К.А.^а, Свительман В.С.^а, Морозов И.А.^б, Крупская В.В.^б

*^аИнститут проблем безопасного развития атомной энергетики Российской Академии Наук,
115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52
kaboldyrev@ibrae.ac.ru*

^бИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии Наук, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35с2,

Бентонитовые материалы обладают уникальными характеристиками, сочетающими высокую сорбционную активность и высокие гидроизоляционные свойства, вследствие чего рассматриваются в качестве одного из потенциальных материалов инженерных барьеров безопасности каскада мультибарьерной защиты при изоляции радиоактивных отходов. Вследствие этого прогнозирование изменения свойств бентонитовых материалов в условиях пункта окончательной изоляции является актуальной задачей.

В работе изложены результаты моделирования эволюции бентонита марки 10-й Хутор в условиях пункта окончательной изоляции, в том числе на границе цемент/бентонит в условиях воздействия повышенных температур. Модель создавалась на основе экспериментального исследования трансформации бентонита щелочного выщелата портландцемента и представляет развитие модели, разработанной в [1]. В работе оценивалось влияние на свойства бентонита условий ПГЗРО – высокощелочного выщелата портландцемента и повышенной температуры.

Параметризация разработанной модели осуществлялась при помощи расчетного кода MOUSE [2]. Для того, чтобы учесть сопряженные с этим неопределенности, а именно то, что набор параметров, при которых модель достаточно хорошо описывает эксперимент, может быть не единственным, процедура оптимизации параметров была дополнена шагом кластеризации полученных решений, были получены кластеры решений. Такой подход дает возможность увидеть не одну подходящую комбинацию параметров, а достаточно полный набор альтернативных вариантов параметризации, из которых эксперт может аргументированно выбрать наиболее реалистичный.

Бентонит марки 10-й Хутор обладает высокой химической устойчивостью, значения констант скоростей в уравнении растворения значительно ниже литературных. Разработанная модель может быть применена как для прогнозирования эволюции свойств материалов на основе глин, так и для оценки состава поровой воды бентонита.

Эксперименты проводились при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №20-35-90039.

Литература

1. Morozov I. et al. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // Applied Sciences. – 2022. – Т. 12. – №. 6. – С. 3074.
2. Линге И. И., Уткин С. С., Свительман В. С., Дерябин С. А. Расчетное обоснование долговременной безопасности и оптимизация решений по захоронению РАО и выводу из эксплуатации: тенденции, потребности, возможности // Радиоактивные отходы. 2020. № 2 (11). С. 85—98. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-2-85-98.

РАСТВОРЕНИЕ ОКСИДОВ АКТИНОИДОВ В КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

Степанов С.И., Бояринцев А.В.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9
chao_step@mail.ru*

Начальной операцией переработки оксидного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в карбонатных средах является перевод топливной композиции в карбонатный раствор, т.е. растворение, прежде всего, основы – оксидов урана и плутония, а затем и других актиноидов: нептуния, америция и кюрия в растворах карбоната/бикарбоната натрия или аммония. В топливной композиции ОЯТ актиноиды представлены преимущественно в виде диоксидов. Однако растворимость карбонатных соединений An(IV) в карбонатных растворах низка. Для повышения концентрации актиноидов в таких растворах их необходимо окислить до An(VI), поэтому одним из вариантов перевода An(IV) в карбонатные растворы является их окислительное растворение в присутствии подходящего окислителя. Другим вариантом, позволяющим перейти к окисленным формам, является предварительная волоксидация. Но и в этом случае, даже для легко окисляемого U(IV), процесс заканчивается образованием U_3O_8 . Полное окисление U(IV) до U(VI) в процессе волоксидации возможно только при его проведении в присутствии карбонатов щелочных металлов [1].

При окислительном растворении An(IV) в карбонатных средах необходимо использовать окислительные системы с высоким ОВП. При этом растворение сопровождается образованием промежуточных продуктов, характеризующихся малой растворимостью, осаждающихся на поверхности растворяемых частиц оксидов актиноидов и создающих диффузионное сопротивление реагирующим компонентам.

В настоящей работе представлены данные по окислительному растворению оксидов An(IV) в растворах карбоната/бикарбоната натрия или аммония, в присутствии или в отсутствие углекислого газа, и при различных вариантах механического воздействия на поверхность растворяемых частиц оксидов для устранения диффузионных барьеров, образуемых в результате плакирования поверхности частиц промежуточными продуктами, имеющими ограниченную растворимость в карбонатных средах.

Литература

1. Чекмарев А.М., Важенков М. В., Степанов С. И., Бояринцев А. В., Цивадзе А. Ю. *Радиохимия*. 2017, **59**, 298.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИНИДОВ И ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ПРИ ПЕРЕПЛАВЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТВС ВВЭР-440

Будин О.Н., Кузнецов И.В., Каленова М.Ю., Щепин А.С., Мельникова И.М.

*Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ»),
115524, г. Москва, ул. Электродная, д.2, стр.1, этаж/помещ.2/III ком.72
o.n.budin@gmail.com*

Одним из перспективных способов обращения с металлическими радиоактивными отходами является шлаковый переплав, обеспечивающий перевод радионуклидов в шлаковую фазу и максимально возможную компактизацию¹⁻⁴. В зависимости от состава используемого флюса, металлической садки и технологических параметров процесса поведение радионуклидов может существенно различаться. В связи с чем в настоящей работе проведено исследование распределения актинидов и продуктов деления (ПД) по металлической, шлаковой и газовой фазам при взаимодействии КМ ОТВС ВВЭР-440 (60 масс % Э110 – 40 масс % 12X18H10T) с оксидным (19,5 CaO – 2,5 MgO – 78,0 Al₂O₃) и оксидно-фторидным (50 CaF₂ – 25 MgF₂ – 25 CaO) флюсами в интервале температур 1000-2000°C.

По результатам термодинамического моделирования (ТД) шлакового переплава в среде аргона определено поведение ключевых элементов – U, Pu, подлежащих возврату в ЯТЦ, и Cs, являющегося основным дозообразующим компонентом оболочек твэлов. Использование оксидно-фторидного флюса позволяет перевести до 100 мас.% U и Pu в шлак, причем U извлекается в форме CaUO₄, Ca(UO₂)₂(PO₄)₂, CsUF₆; Pu – (Ca_{0,8}Pu_{0,2})TiO₃, Cs (58,31 масс%) – CsUF₆ и Cs₂CO₃. Миграция цезия в газовую фазу происходит до 40,86 масс% в формах Cs, Cs₂CO₃ и Cs₂CrO₄. При изучении взаимодействия оксидного флюса с КМ ОТВС установлено, что уран частично остается в металле в элементарном виде, остальная часть извлекается в шлаковую фазу (21,2 масс%) в форме UO, UO₂. Плутоний полностью концентрируется в металлической фазе. Более 80 % Cs испаряется в элементарном виде при 2000 °С, который не несет значительной нагрузки на систему газоочистки ввиду низкого содержания (менее 6,2 мкг/кг оболочек), остальное фиксируется в металлической матрице.

Экспериментальная верификация ТД расчетов проведена с использованием вакуумной печи. Фрагменты сплава, флюс и U₃O₈ загружались в тигли из оксида циркония. U₃O₈ использовался в качестве имитатора актинидов и ПД, что обусловлено крайне низким (менее 10⁻⁴ % от массы металла) содержанием остальных актинидов и ПД, находящегося ниже предела обнаружения аналитических приборов. Количество сплава в каждом из экспериментов 5 – 6 г, флюса – 10 % от массы металла, U₃O₈ – 0,02 % от массы металла. Температура процесса и продолжительность изотермической выдержки составляли 1900°C и 60 мин. соответственно. Сопоставляя полученные данные, подтверждена сходимость результатов термодинамического моделирования и экспериментальных исследований.

Литература

1. Каленова М.Ю. и др. *Ядерная физика и инжиниринг*, 2019, 3. 298
2. Кузнецов И.В. и др. *Электрометаллургия*, 2019, 10. 38
3. Бычков С. И. и др. *Радиоактивные отходы*, 2021, 2. 105
4. Гудим Ю.А. и др. *Черная металлургия*, 2016, 7. 173

РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ РАДИАЦИОННЫХ И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАО

Варлаков А.П., Германов А.В., Ивлиев М.В., Чаузова М.В.

*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», 123098, Москва, улица Рогова, 5а,
APVarlakov@bochvar.ru*

Измерения радиационных и физико-химических характеристик РАО должны выполняться по аттестованным методикам (методам) измерений с применением средств измерений утвержденного типа. Для операций и правил выполнения измерений (испытаний) одних и тех же величин, аналогичных для различных типов РАО, допускается разработка типовых методик измерений (измерений при испытаниях). Для измерения радиационных характеристик РАО в виде объектов небольшого объема (до 15 л) разработан алгоритм контроля точности измерений с помощью аттестованных объектов в форме цилиндра или параллелепипеда, заполненных материалом с плотностью $1,2 \div 1,3$ г/см³. Материал внутри сосуда пропитывается образцовым раствором радионуклидов с энергиями гамма-квантов в требуемом диапазоне. В случае измерения контейнеров или больших упаковок обосновано применение аттестованных объектов, моделирующих ситуацию «точечный источник за двумя слоями защиты», где первый слой моделирует стенку контейнера, а второй – материал отходов. Результаты работ оформлены в виде типовых методик измерений удельной активности гамма-излучающих радионуклидов в пробах и контейнерах с РАО. Для измерений в РАО содержания сложнодетектируемых радионуклидов обосновано применение метода жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии и разработаны соответствующие типовые методики измерений удельной активности изотопов ²³⁹Pu, ²³⁵U, ⁹⁰Sr, ³H, ¹⁴C, ³⁶Cl, ¹²⁹I, ⁵⁵Fe, ⁶³Ni. Для унификации процесса измерений радиационных характеристик РАО в АО «ВНИИНМ» разработаны и утверждены приказом генерального директора Госкорпорации «Росатом» от 02.12.2020 №1/1433-П «Единые отраслевые методические указания по измерению радиационных характеристик отходов».

Для измерений физико-химических характеристик РАО сформированы и обоснованы перечни веществ, контролируемых в РАО при захоронении, в зависимости от их морфологии, радионуклидного состава и типа используемой упаковки. Кроме того, обоснованы и экспериментально проверены оптимальные методы измерений и испытаний, главными требованиями к которым были простота и доступность для реализации на предприятиях, а также максимально широкая область применения. Результаты работ оформлены в виде стандарта Госкорпорации «Росатом» и типовых методик измерений при испытаниях цементных компаундов с РАО на механическую прочность, термическую, химическую устойчивость, устойчивость к длительному пребыванию в воде, а также типовых методик измерений содержания свободной жидкости, органических гниющих, биологически активных и разлагающихся веществ и тепловыделения в РАО. Все разработанные типовые методики измерений и типовые методики измерений при испытаниях прошли экспериментальную апробацию на реальных РАО и имитаторах РАО с подтверждением показателей точности измерений.

На основании проведенных работ АО «ВНИИНМ» для предприятий отрасли проводит комплексную разработку методического обеспечения контроля характеристик РАО при передаче их на захоронение.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ И ЦЕЗИЯ ПРИ ОСТЕКЛЫВАНИИ ВАО В БОРОСИЛИКАТНУЮ МАТРИЦУ

Киприянов И.А., [Вербицкий К.В.](#), Мелентьев А.Б., Шабурова Е.С.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озерск, пр-кт Ленина, д. 31
cp1@po-mayak.ru

Для обеспечения работы перспективного малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк», предназначенного для отверждения растворов ВАО от переработки ОЯТ, были проведены исследования, направленные на изучение поведения при остекловывании ряда ПД, а также других компонентов перерабатываемых растворов. Варка боросиликатного стекла производилась в тигле объемом 80 мл при дозировке на поверхность расплава исходного солевого раствора – имитатора упаренного высокоактивного рафината от переработки ОЯТ, содержащего такие элементы, как Cs, Sr, Zr, Tc, PЗЭ и продукты коррозии.

Было установлено, что для использованного в работе БС-стекла, содержащего 22%–масс. B_2O_3 и 48% SiO_2 , а также модифицирующие добавки, оптимальной являлась варка при температуре 950 °С, позволяющая достичь включения до 12 % оксидов целевых компонентов в стекло. Варка стекол при более низкой (900 °С) и более высокой температуре приводила к получению стекла, содержащего кристаллическую фазу. Унос Cs с ПГФ при 900-950 °С в условиях опытов составил порядка 40%, при этом около 12 % от введенного в систему элемента осело на поверхностях газохода. При 1000 – 1060 °С унос Cs возрастал до ~ 80 %. При температурах варки от 900 до 1000 °С степень уноса Tc была значительной, и составляла 90 – 95 %, при этом в газоходе задерживалось до 17 % Tc.

Выявлено, что для выбранной конфигурации установки с близко расположенными питателем и газоходом наблюдалось поступление в барботер нелетучих компонентов (La, Sr, Ce, Zr, Fe, Nd), обусловленное уносом капель при вскипании дозируемого раствора на поверхности расплава. Интенсивность уноса росла с увеличением температуры варки (расплава), и, например, для Sr при 1060 °С достигала 21 %. При этом в барботере отмечали образование осадков сложного состава (напр., $NdFeO_3$), образованных из смешанных оксидов компонентов.

Показано, что при дозировке этиленгликоля совместно с исходным раствором при варке БС-стекла, унос компонентов в ПГФ (в том числе, и за счет капельного уноса) снижался в 2-3 раза при отсутствии негативных эффектов, таких, как выбросы парогазовой фазы или сажи.

О ЛОГИКЕ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПО «ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ» РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

Нечаев А.Ф., Винницкий В.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., дом 24-26/49 литера А,
afnechaev@yandex.ru*

Проблема «обезвреживания» облученного графита возникла в связи с масштабным выводом из эксплуатации уран-графитовых ядерных установок различного назначения. Масса реакторного графита в мире оценивается в 260 000 т; в России – в 60 000 т. Удельная активность графита ПУГР, обусловленная преимущественно долгоживущими радионуклидами ^{14}C и ^{36}Cl , составляет 10^6 – $2 \cdot 10^9$ Бк/кг и 10^4 – $2 \cdot 10^7$ Бк/кг., соответственно, но в 2-5% случаев может превышать 10^{10} Бк/кг [1, 2].

Деструктивные и дезактивационные технологии переработки (сжигание, пиролиз, газификация, испарение в низкотемпературной плазме, окисление в расплаве солей и др.) по разным причинам не позволяют радикально решить проблему отходов графита. В частности, из-за выброса в атмосферу суммарно до 260 ПБк радиоуглерода при сжигании (гипотетически наиболее эффективном методе переработки) с потенциально опасными последствиями для человека и биологического многообразия окружающей среды.

Таким образом, единственным сценарием «обезвреживания» является захоронение. Захоронение графита отечественных ПУГР осуществляется в реакторных шахтах на глубине до 45 м, и эта технология признана безопасной.

Для энергетических УГР «захоронение на месте» неприемлемо в принципе. Причём, поскольку от 80 до 90% графита относится ко второму классу, захоронение, в соответствии с регулированием, должно проводиться в глубинных ПЗРО. Тариф на захоронение таких отходов составит более 2 000 000 руб./м³ (брутто), а суммарные затраты только по тарифу – от 80 до 120 млрд. руб. за ~30 тыс. т энергетического графита. При этом, однако, концентрация радиоуглерода в энергетическом графите ниже, топливные просыпи практически отсутствуют и, к тому же, контейнеры являются дополнительным барьером безопасности. В этих условиях различие в подходах к захоронению «промышленного» и «энергетического» графита, по меньшей мере, не логично.

Действительно, не существует ни одной фундаментальной причины для разделения графита по типам реакторов, в которых он эксплуатировался. Поэтому необходимо, наконец, определиться – либо облученный графит разрешено размещать в приповерхностных ПЗРО, либо нет.

С учетом принципов референтности и легитимности в работе обсуждается концепция строительства приповерхностного ПЗРО на навечно отчужденных землях ПО «Маяк» или СХК. Реализация этого сценария позволит снизить затраты на захоронение «энергетического» графита не менее чем на 60 млрд руб.

Литература

1. Цыганов А.А., Хвостов В.И., Комаров Е.А. и др. *Известия Томского политехнического университета*, 2007, **310** (2), 94.
2. Дорофеев А.Н., Комаров Е.А., Захарова Е.В. и др. *Радиоактивные отходы*, 2019, **2** (7), 18.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ СЕЛЕНА СУЛЬФИДНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

Волков И.Н.,^а Макаров А.В.,^а Сафонов А.В.,^а Зиньковская И.И.^б

^аИнститут физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва;
volckow.il@yandex.ru

^бОбъединённый институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна

⁷⁹Se является продуктом деления урана с периодом полураспада $3,27 (8) \times 10^5$ лет. Одним из важных факторов радиозоологической опасности ⁷⁹Se является мобильность его окисленных анионных соединений (селенат и селенит-ионы) в природе и низкая включаемость селена в материалы матриц и барьерные материалы. Для надежной и долговременной иммобилизации ⁷⁹Se необходим поиск новых перспективных материалов.

Одним из перспективных подходов является создание условий для восстановления селена и его иммобилизация в виде селенид-ионов. Подобными восстановителями, имеющими хорошее сродство со многими типами матриц и барьерных материалов, являются сульфидные минералы. В данной работе проведен скрининг природных сульфидных материалов для иммобилизации селена. Установлено, что наиболее эффективными материалами являются стибнит, борнит, пирротин, марказит, аурипигмент и пирротин с примесью галенита (рис.1.)

Анализ кинетики иммобилизации селена свидетельствует о ее комплексном механизме, важную роль играют длительные процессы (10-20 суток) восстановления. Результаты последовательной десорбции показывают, что большая часть селена находится в прочно фиксируемой форме. 15-30% в зависимости от минерала находится в восстановленной форме, для селена на борните доля восстановленной формы составляет 57%. Одним из возможных механизмов иммобилизации может быть сорбция или кристаллизация с участием гидроксидов железа. На основании данных СЭМ было установлено, что на большинстве материалов распределение селена было достаточно равномерно, с некоторым эффектом концентрирования на дефектах поверхности.

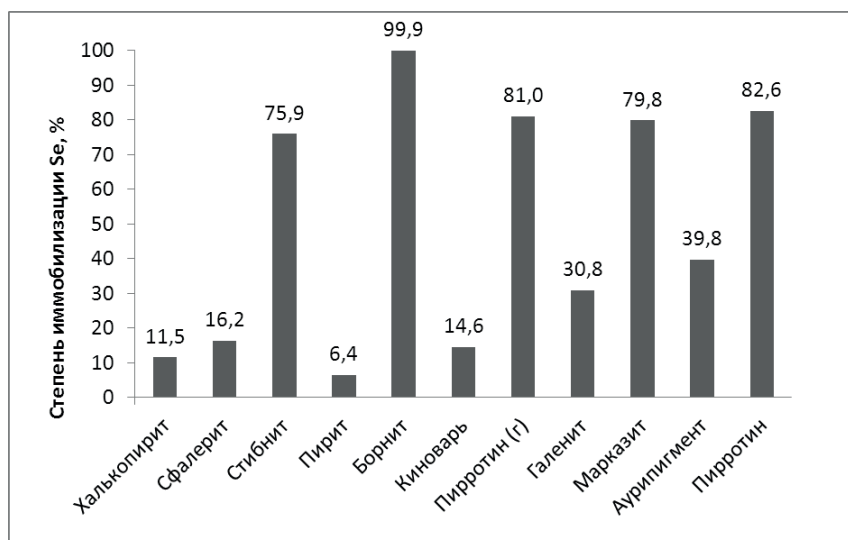


Рисунок 1. Степень иммобилизации Se различными сульфидными минералами

ВЛИЯНИЕ НЕСИЛИКАТНОГО ЖЕЛЕЗА НА СОРБЦИЮ УРАНА НА ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Волков И.Н., Захарова Е.В.

*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва;
volckow.il@yandex.ru*

Увеличение числа выводимых из эксплуатации объектов, задействованных в ЯТЦ, приводит к росту потребностей природных материалов, необходимых для сооружения инженерных барьеров безопасности. Использованию бентонитовых глин (содержание основного сорбционно-активного минерала – монтмориллонита >70 %) в качестве барьерных материалов посвящен большой объем исследований, однако такие глины не всегда являются эффективным сорбентом для урана. Изотопы урана присутствуют в различных типах РАО, направляемых на захоронение, при этом уран является одним из наиболее мобильных радионуклидов в объектах окружающей среды.

Исследование проводили с образцами глин, которые хорошо сорбировали уран, при этом содержали менее 40% монтмориллонита. В глинах детально определяли содержание железа в различных формах и оценивали их роль в процессе сорбции урана[1,2]. Общее содержание железа в исходных образцах составляло от 2,5 % до 9 %, несиликатных форм от 1 % до 3 % в виде окристаллизованных и аморфных соединений.

Оценка вклада железа в процесс сорбции урана проводилась сравнением сорбционных характеристик образцов исходных и после удаления несиликатного железа. На таких образцах наблюдалось снижение степени сорбции радионуклида более чем на 50 %.

Сравнение результатов селективной десорбции образцов исходных и не содержащих несиликатного железа подтверждает взаимосвязь аморфных форм железа с ураном, что проявляется при перераспределении форм нахождения радионуклида. Следует отметить, что на образце после извлечения несиликатного железа отсутствуют прочнофиксированные формы урана.

Наличие несиликатного железа в образцах способствует сорбции урана, что подтверждает возможность использования исследованных природных глин в качестве самостоятельного материала или компонента смеси для барьерного материала.

Литература

1. Водянский Ю. Н. Химические аспекты поведения урана в почвах (обзор литературы). – М.: Почвоведение, 2011, 8, 940-952.
2. Зонн С. В. Железо в почвах. – М.: Наука, 1982.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ОБЪЕМЕ ГРАФИТОВЫХ БЛОКОВ УГР

Волкова А.Г., Захарова Е.В., Павлюк А.О.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4
Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Томская обл., 634050
anna.agv@yandex.ru*

В период до 2038 планируется вывести из эксплуатации (ВЭ) все энергетические уран-графитовые реакторы (УГР) типа РБМК-1000. В настоящее время из 11 УГР остановлены 2 реактора на ЛАЭС. Обращение с облученным реакторным графитом остается одним из основных вопросов при ВЭ объектов с УГР, для которых определен вариант «Ликвидация». Безопасная реализация этого варианта (демонтаж кладки, контейнеризация, хранение, захоронение графита) невозможна без характеристики загрязнения в объеме графитовых блоков и оценки прочности фиксации радионуклидов, главным образом, долгоживущих (ДЖН).

ДЖН β -излучатели ^{14}C ($T_{1/2} - 5730$ лет) и ^{36}Cl ($T_{1/2} - 31000$ лет) определяют потенциальную опасность основной массы облученного графита. Величина удельной активности радионуклидов, учитывая вариации их распределения в объеме блока, имеет важное значение на этапе демонтажа кладки и последующих этапах обращения с графитом. Для определения таких характеристик была разработана специальная схема отбора образцов из облученных графитовых блоков ЛАЭС. Проводились также исследования распределения изотопов «топливного происхождения» в образцах графитового блока, отобранных в районе инцидента.

Анализ полученных результатов показал, что распределение ^{14}C в объеме блока практически гомогенное. Накопление изотопа в графите УГР (диапазон значений в блоках $10^5 - 10^6$ Бк/г) зависит линейно от флюенса нейтронов. Распределение ^{36}Cl в объеме блока хаотичное, но, в основном, в границах определенного диапазона ($10^2 - 10^3$ Бк/г), и только 7 % графита имеет аномально высокие значения до $5 \cdot 10^3$ Бк/г. Распределение радионуклидов «топливного происхождения» в объеме блока неравномерное, что отражается в их повышенном содержании с внешних и внутренней (отверстие) поверхностей. Имеет место проникновение радионуклидов вглубь блока. Наиболее интенсивно этот эффект проявляется для продуктов деления, в меньшей степени – для актинидов.

Процесс выщелачивания радионуклидов из графитовых отходов характеризуется рядом особенностей, отличающих их от других типов РАО. Степень выщелачивания ^{14}C зависит от состава контактирующего раствора. Для ^{36}Cl таких различий не наблюдается. Скорость выщелачивания ^{36}Cl на два-три порядка выше, чем ^{14}C , несмотря на то, что содержание ^{14}C выше на два-три порядка. Состав раствора не оказывает влияние на процесс выщелачивания изотопов Am, Cm и Pu, нет различий по интенсивности их выщелачивания из раствора одного состава (скорость выщелачивания $\sim 10^{-5}$ г/см² сут).

Полученные результаты будут использованы в качестве исходных данных при обосновании безопасности ВЭ УГР по варианту «Ликвидация».

ЭКСТРАКЦИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ КРАУН- ЭФИРАМИ В НОВЫХ ФТОРИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Володина Н. Ю.^а, Ткаченко Л. И.^а, Кенф Е.В.^а, Смирнов И.В.^а,
Аляпышев М.Ю.^б, Бабаин В.А.

^аАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, 2-й Мушинский проспект, 28

^бАО «Полиметалл», Санкт-Петербург, проспект Народного Ополчения, 2
natalya-volodina-2012@mail.ru

Проблема обращения с радиоактивными отходами является одной из основных для атомной энергетики. Наиболее серьёзную опасность представляют высокоактивные отходы, образующиеся при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Одним из подходов к решению проблемы с высокоактивными отходами является фракционирование – т.е. выделение из высокоактивных отходов фракций наиболее опасных радионуклидов.

Известно, что радиоактивные цезий и стронций являются одними из основных дозообразующих и теплогенерирующих радионуклидов. Извлечение фракции цезий-стронций позволит захоранивать отходы в приповерхностных пунктах захоронения после их непродолжительного хранения, что будет способствовать обеспечению радиационной безопасности в долгосрочной перспективе.

Для извлечения фракции цезий-стронций в Радиевом институте были предложены новые перспективные экстракционные смеси на основе краун-эфиров и фторированных растворителей. Цель данной работы – проверка экстракции цезия и стронция этими смесями.

В ходе данной работы была проведена проверка смесей краун-эфиров во фторированных растворителях для извлечения цезия и стронция из азотнокислых растворов. Для совместного извлечения металлов была выбрана экстракционная система состава 0,05 моль/л ДТБДЦГ18К6 + 0,08 моль/л ДТБДБ18К6 в БК-1. При экстракции стронция из модельного раствора данной смесью были достигнуты коэффициенты распределения 12,0, 9,2 и 5,5 при трех последовательных контактах соответственно. Для цезия полученные коэффициенты оказались равны 3,1, 2,1 и 2,0 в аналогичных условиях. Таким образом, было показано, что цезий и стронций эффективно извлекаются экстракционной смесью на основе краун-эфиров в новом растворителе БК-1 из многокомпонентного модельного раствора.

ОПЫТНАЯ ПРОВЕРКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТА НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ

Широков А.И., [Ворошилов Ю.А.](#), Лукин С.А., Логунов М.В., Конников А.В., Бугров К.В., Миндеров А.В., Чадов С.М., Макаров О.Н.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru

В рамках реализации проекта «Сбалансированный ЯТЦ» проведены испытания технологии экстракционного выделения фракции цезия-стронция из реального раствора ВАО от переработки ОЯТ применительно к задаче формирования при переработке ОЯТ «короткоживущей» фракции радиоактивных отходов, позволяющей исключить её захоронение в глубоких геологических формациях при осуществлении её возврата заказчику. Принципиальная схема процесса, реализованная на экстракторах типа смеситель – отстойник, представлена на рисунке 1.

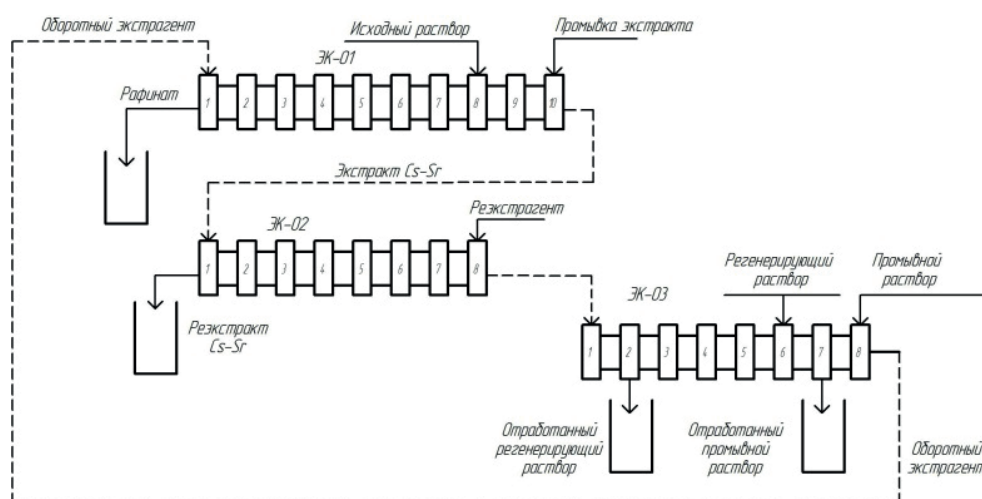


Рисунок 1. Принципиальная схема процесса выделения фракции цезия-стронция

В ходе испытаний показано, что стронций и цезий эффективно извлекаются смесью дициклогексил-18-краун-6 и дибензо-21-краун-7 в бинарном тяжелом разбавителе, степень их выделения на блоке экстракции достигала 99,1 и 96,9 % от исходного количества соответственно, при этом основное количество химических примесей сбрасывалось в рафинат.

Реэкстракция стронция и цезия проходила на восьми экстракционных ступенях. Эффективность реэкстракции цезия варьировалась от 48 до 100 %, а стронция от 86 до 100 %. Указанный разброс связан с нестабильной работой блока, обусловленной плохим гравитационным расслаиванием эмульсии экстрагента с водой. Совместно с целевыми компонентами в реэкстракт также поступали барий, кальций и калий. В итоговом реэкстрате стронция и цезия достигнуты требуемые коэффициенты очистки от большинства стабильных макрокомпонентов (РЗЭ, коррозионных примесей и других) и α -активных радионуклидов, которые составили от 10^2 до 10^3 .

РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ ПРОДУКТОВ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СНУП ОЯТ

Гёзаян Л.В., Родин А.В., Понизов А.В.

ФБУ НТЦ ЯРБ, 107140, Москва, Малая Красносельская д.2/8 корп. 5
gezalyan@secnrs.ru

При переработке смешанного нитридного уран-плутониевого топлива пирохимическим способом планируется использовать горючие материалы, свойства которых в настоящее время мало изучены, в том числе показатели их пожаровзрывоопасности [1]. Одним из основных показателей пожаровзрывоопасности является температура самовоспламенения материала, однако существующие стандартные методы для ее определения не применимы к радиоактивным средам [2]. В этой связи создание методик для определения пожаровзрывобезопасных параметров проведения технологических процессов переработки СНУП ОЯТ, а также граничных условий, при которых наступает самовоспламенение порошков, является актуальной задачей.

Проведенный анализ литературных данных [3] показал, что наиболее подходящими способами изучения твердых порошков, используемых в технологии переработки СНУП ОЯТ, являются дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрия (ДСК-ТГ). Для отработки режимов проведения исследований была проведена серия испытаний с использованием доступных и неактивных материалов с известными параметрами: металлического порошка магния (Mg); металлического порошка циркония (Zr); гидрида алюминия (AlH₃).

Эксперименты проводились с целью установления влияния на протекание процесса окисления следующих факторов: скорость нагрева образца; масса навески; наличие флегматизатора; состав атмосферы; доступ окислителя к материалу.

По результатам проведенных исследований показано, что для корректности определения кинетических параметров окисления порошков следует стремиться к минимальной скорости нагрева образцов, минимальным массам навесок. Установлено, что наличие флегматизатора не вносит изменения в характер окисления образца, изменение состава атмосферы в широких диапазонах содержания кислорода не показывает существенного влияния на начальные процессы окисления. Также установлено, что в случае затруднении в доступе атмосферы наблюдается снижение скорости окисления, это может влиять на определяемое значение показателя пожаровзрывоопасности. Проведенные исследования позволили разработать перечень рекомендаций по изучению потенциальной пожаровзрывоопасности продуктов пирохимической переработки СНУП ОЯТ методом ДСК-ТГ.

Литература

1. Гупало В.С., Чистяков В.Н., Кормилицина Л.А., Кормилицин М.В., Осипенко А.Г. Технико-экономический анализ и оптимизация полных технологических схем обращения с РАО на полуфункциональном комплексе пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива быстрых реакторов // Технология металлов. М. 2014 г.
2. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
3. Rao G. A. R. Oxidation behavior of U₂N₃ // Thermochemica acta. – 1990. – Т. 159. – pp. 349-356.

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКЕ

Герасимова Л.Г.^а, Николаев А.И.^б, Щукина Е.С.^б, Маслова М.В.^а, Артеменков А.Г.

^а *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ РАН
Россия, 184209, г. Апатиты, Мурманской обл.*

^б *ЦНМ КНЦ РАН, Россия, 184209, г. Апатиты, Мурманской обл.*

Среди неорганических сорбционных материалов на практике широко используются алюмосиликаты – цеолиты. Термическая и радиационная стабильность, селективность, достаточно хорошие сорбционные свойства и возможность получения материалов в гранулированной форме делают их весьма привлекательными для использования. Известные алюмосиликаты обладают низкой химической стабильностью, что значительно сокращает сроки и области их применения. Титаносиликатные материалы обладают уникальными свойствами, обусловленными наличием ионообменных функциональных групп и геометрическими параметрами кристаллической решетки, которая обеспечивает отличную поглощательную способность, селективность к определенным ионам и молекулам. Высокая химическая стабильность позволяет использовать такие материалы для очистки жидких радиоактивных отходов и токсичных веществ в широком интервале изменения pH.

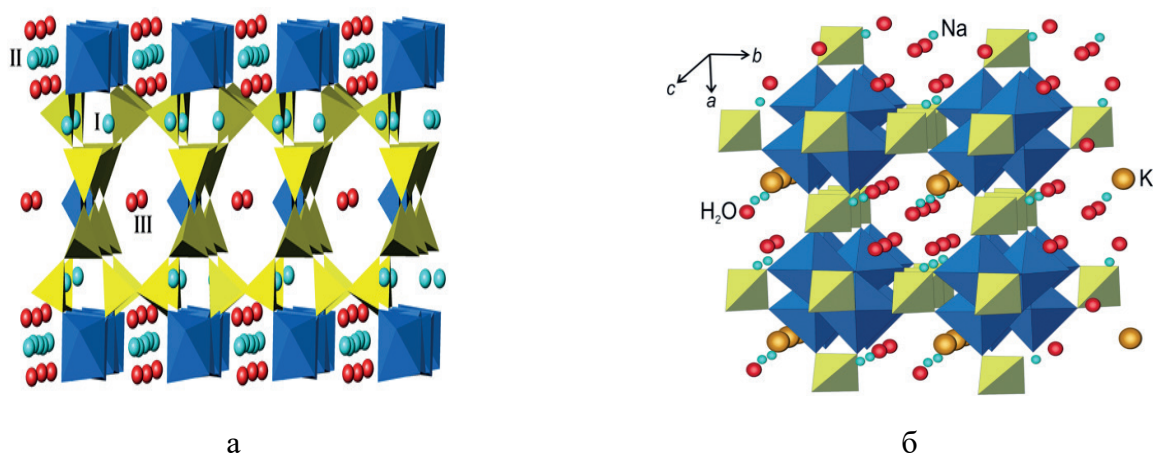


Рисунок 1. Кристаллическая структура щелочных титаносиликатных минералов:
а – зорит; б-иванюкит. Тетраэдры SiO_4 октаэдры TiO_6 образуют каркас. В каналах каркаса
находятся катионы натрия, калия и молекулы воды

Обширные физико-химические и технологические исследования в названной области позволили авторам разработать новую технологию получения щелочного титаносиликатного сорбента из текущих титансодержащих техногенных отходов обогащения хибинской апатито-нефелиновой руды. Удалось проверить и оптимизировать параметры основных технологических операций, протекающих в системах различного солевого состава. Так, в сульфатно-аммонийных системах (в качестве титансодержащего компонента использовали $\text{СТА}-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) кристаллизуется двухфазный осадок, состоящий из фаз, подобных минералам зорита и иванюкита, при их массовом соотношении, равном примерно 1:0.8-1.0. Монофазный осадок в виде кристаллов иванюкита образуется в сульфатной системе (используется $\text{СТМ-TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). При изучении технических и сорбционных свойств полученных при проведении испытаний сорбентов установлено, что поглощение катиона Cs^+ обусловлено замещением катиона Na^+ , находящегося в межкаркасном пространстве кристалла. Катион Sr^{2+} также замещает Na^+ и дополнительно осаждается на частицы сорбента за счет щелочной реакции его поверхности. Сорбционная емкость по Sr^{2+} составляет, в среднем, для порошка $170 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, для гранул - $160 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, а по Cs^+ соответственно $275 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, $245 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$.

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ И КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ТРО В СТРОЯЩЕМСЯ РЕГИОНАЛЬНОМ ЦЕНТРЕ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ И ДОЛГОВРЕМЕННОГО ХРАНЕНИЯ РАО В ПРИМОРСКОМ КРАЕ

Горбунова О.А.

ФГУП «ФЭО»

В отделении Фокино ДВЦ «ДальРАО» – филиале ФГУП «ФЭО», бухта Сысоева, ведется строительство Регионального центра кондиционирования и долговременного хранения радиоактивных отходов. Отходы САО, НАО, ОНАО представлены металлическими крупногабаритными фрагментами, неметаллическими сжигаемыми и прессуемыми ТРО, грунтами в смеси со строительным мусором. Для сокращения объемов ТРО и приведения к критериям приемлемости разработаны, изготовлены, доставлены на строительную площадку, находятся в стадии монтажа и пуско-наладочных работ следующие технологические комплексы:

- комплекс сжигания твердых и горючих жидких РАО, включая узел загрузки, систему газоочистки, бокс выгрузки и герметизации зольного остатка;

- установка сепарации радиоактивно загрязненных грунтов, включая их предварительное обезвоживание и сортировку (изъятие металлических и крупногабаритных фрагментов), дробление, сушку с системой спецвентиляции и очистки отходящих газов, и затем автоматическое разделение/сепарацию по результату гамма-детектирования в сплошном потоке с выгрузкой в контейнеры трех потоков грунта категории «чистый», «ОНАО», «НАО», а также систему дезактивации рабочих поверхностей и сбора вторичных ЖРО, узел характеристики и паспортизации конечной упаковки РАО 4 класса;

- комплекс («Камера САО») дистанционного фрагментирования, сортировки, абразивной очистки и сушки крупногабаритных ТРО, включая приемный шлюз для исходных контейнеров с ТРО типа УК-Т(М), КРАД-3,0, ЗМК-3,0, манипуляторы и систему видеонаблюдения для выполнения внутри камеры технологических операций, систему дезактивации рабочих поверхностей и сбора вторичных ЖРО, систему спецвентиляции, транспортную систему рольгангов для перемещения конечных 200-л бочек с разделанными ТРО на дальнейшую переработку (прессование, размещение в НЗК);

- комплексы («Боксы НАО») для сортировки и фрагментирования ТРО, абразивной дезактивации, сушки, формирования и перемещения промежуточных упаковок для дальнейшей переработки (прессование, ванная дезактивация, сжигание);

- комплекс жидкостной ванной химической и электрохимической дезактивации металлических ТРО, включая грузоподъемные механизмы и кантователи; вспомогательные узлы подготовки дезактивационных растворов; систему очистки и нейтрализации с частичным додозированием реагентов и повторным использованием отработанных дезактивационных растворов для сокращения вторичных ЖРО; бокс радиационного контроля при выводе очищенного «чистого» металла из категории РАО;

- комплекс суперпрессования ТРО в 200-л бочках, включая суперпресс-1800, манипулятор для автоматической укладки спрессованных «блинов» в контейнер НЗК с максимально эффективным использованием объема контейнера;

- линию кондиционирования и формирования конечной упаковки РАО 3 и 4 класса, удовлетворяющей критериям приемлемости для окончательного захоронения, включая транспортную систему рольгангов и механизмы загрузки упаковок ТРО после прессования, сжигания, фрагментирования; установку цементирования для приготовления цементного компаунда на вторичных ЖРО (дезрастворы, конденсаты сушки, сжигания, сливы обезвоживания грунтов), заливки цементного компаунда в пустоты между ТРО в контейнере НЗК (КМЗ), отбора проб, герметизации крышки; комплекс радиационного контроля и паспортизации.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУМЯ МЕТОДАМИ ГЛУБИНЫ ПРОНИКНОВЕНИЯ ЦЕЗИЯ-137 В СТЕНЫ РЕАКТОРНОГО ЗАЛА

Громов Н.Н., Потапов В.Н., Смирский Ю.Н., Семин И.А., Степанов А.В.

НИЦ «Курчатовский институт»,
123182, Москва, Площадь Ак. Курчатова, д.1
strizh31@yandex.ru

С целью уменьшения количества радиоактивных отходов в процессе демонтажа реакторного зала определена глубина проникновения ^{137}Cs в стены. Глубину проникновения ^{137}Cs в стены определяли методом послойного секционирования и спектрометрическим методом, используя предварительно отобранные керны. Послойное секционирование кернов на глубину 3-5 мм осуществляли методами высверливания и скалывания. Метод послойного секционирования является надежным, но достаточно трудоемким. Альтернативой может быть спектрометрический метод измерения глубины проникновения, основанный на изменении соотношения скоростей счета в пиках полного поглощения ^{137}Cs с энергиями 32 и 662 кэВ. Схема эксперимента представлена на рис. 1

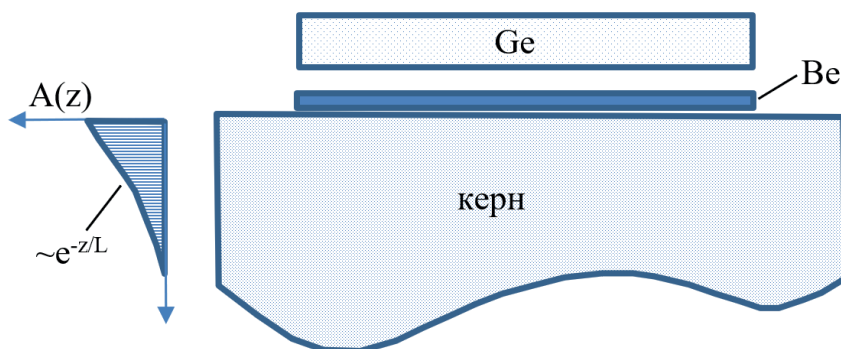


Рис.1. Схема эксперимента по определению глубины проникновения ^{137}Cs в керн с использованием планарного полупроводникового детектора

Установлено, что глубина проникновения ^{137}Cs в стены не превышает 3 мм, удельная активность при этом уменьшается на 1-2 порядка. Результаты, полученные обоими методами, показали хорошее совпадение. Несмотря на неопределенность измерений спектрометрическим методом, он может успешно применяться для оценки глубины проникновения ^{137}Cs в стены до ~20мм. Для уменьшения количества радиоактивных отходов предложено удалять поверхностный слой стен на глубину до 5 мм.

Таблица 1. Результаты определения глубины проникновения ^{137}Cs в стены

Номер керна	Глубина проникновения цезия-137, мм	
	Метод механического секционирования	Спектрометрический метод
С-1	2,8	3,5
D-1	2,4	1,6
Б _{хр}	2,6	1,1
В	2,6	2,7

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ от 14.08.2019 № 1808).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ РАФИНАТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

Давыдова П.В., Егорова О.Н., Корнейко Ю.И., Королев В.А.,
Красников Л.В., Лумпов А.А., Рябков Д.В.

АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринской пр., д. 28
davydova@khlopin.ru

Широко распространенным методом обращения с жидкими высокоактивными отходами (ВАО) является остекловывание. Наличие в ВАО металлов платиновой группы – Rh, Ru, Pd (МПП) – вызывает некоторые эксплуатационные проблемы, такие как осаждение МПП в ходе плавки на дно аппарата, затруднения при выдаче стекла из плавителя, а в долгосрочной перспективе – расстекловывание полученного материала [1]. Известными способами проблема извлечения МПП из ВАО не решается. Так, например, с помощью гексацианоферрата алюминия из высокоактивного рафината можно извлечь палладий полностью, а рутений и родий на 46 и 1 %, соответственно [2]. В сумме можно извлечь <50 % МПП, что недостаточно для обеспечения безаварийной работы плавителя.

В нашей работе приводятся результаты проверки возможности полного извлечения МПП из высокоактивного рафината с помощью синтезированного гексацианоферрата(II) железа(III) (ГЦФ-Fe). Из азотнокислых растворов при комнатной температуре в ГЦФ-Fe полностью переходит только палладий, степень извлечения родия и рутения невелика, но увеличивается с ростом температуры и становится при 80 °С >95 % для Rh и >90 % для Ru. Изменение концентрации азотной кислоты в интервале от 1 до 5 моль/л практически не сказывается на степени извлечения МПП. Суммарное извлечение МПП составляет более 95 %.

ГЦФ-Fe может быть получен не только как таковой, но и *in situ*, то есть добавлением гексацианоферрата(II) калия (желтой кровяной соли, ЖКС) непосредственно в раствор, содержащий МПП и расчетное количество железа(III). Применение такого подхода позволило в найденных оптимальных условиях полностью извлечь МПП из модельного раствора.

Предложенный способ извлечения МПП из ВАО с помощью ГЦФ-Fe [3] положен в основу разрабатываемой промышленной технологии.

Литература:

1. Goel A., McCloy J., Pokorny R., Krugel A.A. // Journal of Non-Crystalline Solids: X. 2019. No. 4.
2. Takashi Onishi, Ken Sekioka, Mitsuo Suto et al. Adsorption of platinum-group metals and molybdenum onto aluminum ferrocyanide in spent fuel solution. Energy Procedia 131 (2017) 151-156
3. Давыдова П.В., Корнейко Ю.И., Королев В.А., Красников В.А., Егорова О.Н. Патент RU 2762694 от 28.12.2020 «Способ извлечения родия, рутения и палладия из азотнокислых растворов».

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Наука и инновации».

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АДСОРБЕНТОВ ^{85}Sr НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ Ca-Mg-Zr

Иванец А.И.,^а Шашкова И.Л.,^а Китикова Н.В.,^а [Дикая А.С.](#),^а
Дроздова Н.В.,^а Радкевич А.В.,^б Зарубо-Венглинская Е.Э.^б

^аИнститут общей и неорганической химии НАН Беларуси,
220072, Минск, ул. Сурганова, 9, корп. 1;
dikaia-an@mail.ru

^бОбъединенный институт энергетических и ядерных исследований –
Сосны, 220109, Минск, а/я 119

Радионуклиды ^{137}Cs и ^{85}Sr являются основными продуктами ядерного деления и совместно с ^{60}Co входят в состав жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Фосфаты многовалентных металлов (Ti, Zr, Ca, Mg) широко используются для извлечения указанных радионуклидов благодаря высокой эффективности, а также химической и радиационной стабильности.

Цель работы – изучение закономерностей адсорбции ионов $\text{Sr}(\text{II})$ фосфатами Ca-Mg-Zr, а также обоснование эффективности при очистке ЖРО.

Образцы Zr-1-2 и Zr-1-4 представляют собой аморфные мезопористые адсорбенты, полученные гетерогенным взаимодействием фосфатированного доломита $\text{Ca}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и водного раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Для изучения влияния химического состава на адсорбционные свойства мольное соотношение $\text{Zr} / (\text{Ca} + \text{Mg})$ варьировали от 0,36 до 1,1. Адсорбцию Sr^{2+} (V/m 250 мл/г) и ^{85}Sr (V/m 500 мл/г) исследовали методом статической адсорбции, время контакта 24 ч.

Максимальная адсорбционная емкость из 0,05M раствора Sr^{2+} составила 152,8 и 82,1 мг/г для образцов Zr-1-2 и Zr-1-4, K_d ^{85}Sr – $7,4 \cdot 10^3$ и $3,5 \cdot 10^3$ мл/г. Образец Zr-1-2 проявляет более высокую эффективность в щелочной среде (pH 9,0-10,0), в то время как Zr-1-4 – в нейтральной (pH = 7,0).

Адсорбционная емкость (q_e) Sr^{2+} , мг/г							
Образец	pH 3,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	1,0 M NaCl	0,01 M CaCl_2	0,1 M CaCl_2
Zr-1-2	61,1	52,0	56,5	68,9	41,3	31,7	12,0
Zr-1-4	49,3	46,4	62,1	57,6	24,4	39,5	7,0
Коэффициент распределения (K_d) ^{85}Sr , мл/г							
Образец	pH 4,0	pH 7,0	pH 10,0	0,1 M NaCl	0,05 M CaCl_2		
Zr-1-2	$6,2 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^3$	$7,4 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^2$		
Zr-1-4	$1,6 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$		

Введение ионов Na^+ сопровождается незначительным снижением эффективности адсорбции ионов $\text{Sr}(\text{II})$, в большей степени выраженным для Zr-1-4. При этом на фоне ионов Ca^{2+} наблюдается снижение q_e и K_d в 2-6 раз. Полученные результаты будут использованы при обосновании одностадийной очистки ЖРО от радионуклидов ^{137}Cs , ^{85}Sr и ^{60}Co .

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Беларуси (грант №21/06-01).

СООСАЖДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ КОБАЛЬТ-60 И ЦЕЗИЙ-137 НА ФЕРРОЦИАНИДНОМ ОСАДКЕ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

Егамедиев С.Х., Нурбаева Д.А., Сотволдиев Д., Хужаев С.С.

*Институт Ядерной Физики Академии Наук Республики Узбекистан,
100214, Узбекистан, Ташкент, пос. Улугбек, ул. Улуга Гулямова 1,
egamedievs@mail.ru*

Целью настоящей работы было изучение соосаждения радионуклидов Cs-137 и Co-60 на ферроцианидном осадке на основе железа и никеля.

Изучение соосаждения радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs проводили из реальной воды из бака № 5А объекта СОРО ИЯФ АН РУз. Активность воды по радионуклиду цезий-137 составляла $A_{\text{Cs-137}} = 3818$ Бк/л, по радионуклиду кобальт-60 - $A_{\text{Co-60}} = 8268$ Бк/л.

В таблице 1 приведены результаты по соосаждению радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs от количества вводимого осадителя – желтой кровяной соли. Как видно из таблицы, при проведении совместного соосаждения гидроксидов железа и никеля при $\text{pH}=8$ не приводит к сорбции радионуклидов кобальта и цезия. Количественная сорбция радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs наблюдается при осаждении катионов катионов $\text{Fe}(+3)$ и $\text{Ni}(+2)$ в виде ферроцианидов после добавки осадителя желтой кровяной соли. Оптимальные условия количественного соосаждения радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs с образующимся ферроцианидным осадком на основе смеси железа и никеля достаются при весовом соотношении $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]/[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$, равным 2-3. При этом радионуклиды ^{60}Co и ^{137}Cs количественно сорбируются на ферроцианидном осадке. Степень адсорбции радионуклида ^{60}Co составляет 99,3%, а степень адсорбции радионуклида ^{137}Cs составляет 100%. По-видимому, железо(+3) и никель (+2) образуют труднорастворимые смешанные ферроцианиды $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ после добавления ферроцианидов калия, вместе с которыми в осадок количественно переходят радионуклиды ^{60}Co и ^{137}Cs .

Таблица 1. Влияние количества осадителя $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ на соосаждение радионуклидов цезия-137 и кобальт-60

№ опыта	pH раствора	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ г/л	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ г/л	NiSO_4 г/л	Коэффициент очистки	
					^{60}Co	^{137}Cs
1	pH=8	-	0,05	0,05	1,8	1,1
2	pH=8	0,1	0,05	0,05	139	$> 10^3$
3	pH=8	0,15	0,05	0,05	150	$> 10^3$
5	pH=8	0,2	0,05	0,05	132	$> 10^3$

Таким образом, изучено соосаждение радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs на ферроцианидном осадке на основе смеси железа и никеля. Установлено, что образующийся осадок на основе ферроцианидов железа и никеля количественно сорбирует радионуклиды кобальта и цезия. При этом коэффициент очистки по Co-60 составляет 130-150, а коэффициент очистки по Cs-137 составляет более 10^3 .

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Мацкевич А.И., Токарь Э.А. Маркин Н.С., Паламарчук М.С., [Егорин А.М.](#)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия, andrey.egorin@yandex.ru

Предложен способ глубокой дезактивации отработанных ионообменных смол (ОИОС), переработка и утилизация которых в настоящий момент сохраняет свою актуальность. Способ предполагает предварительную обработку щелочным раствором с последующей промывкой либо минеральными кислотами, либо растворами, содержащими Zn-ЭДТА [1, 2], для удаления растворимой части неорганических отложений (круда). Дальнейшая глубокая дезактивация осуществляется под действием постоянного тока в электрохимической ячейке, где ОИОС размещается между анодом и катодом. В качестве электролита использовали 0,1М раствор H_2SO_4 с добавкой в виде $FeSO_4$. Каждые 24 часа ОИОС промывали концентрированным раствором $NaNO_3$ для десорбции радионуклидов, связанных с функциональными группами смолы, и повышения эффективности дезактивации. Процесс дезактивации под действием постоянного тока сопровождается удалением труднорастворимых частиц круда с поверхности ОИОС, которые затем легко могут быть отделены от электролита фильтрацией. Такие частицы содержат в себе основную долю активности, которая обусловлена присутствием радионуклидов Co-60 и Nb-94. В электролит и раствор $NaNO_3$ переходит небольшая доля активности в виде Cs-137 (рисунок 1). Результатом такой обработки является снижение активности реальной ОИОС на 4 порядка.

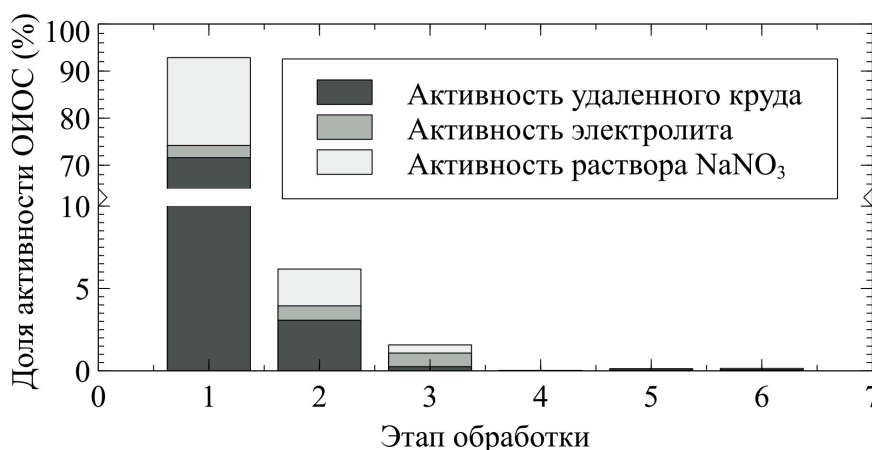


Рисунок 1. Доля суммарной активности, удаляемая со смолы с частицами или растворами в процессе дезактивации; длительность каждого этапа обработки составляла 24 часа; сила тока 1 А.

Литература

1. Palamarchuk M., Egorin A., Tokar E., Tutov M., Marinin D., Avramenko V. Decontamination of spent ion-exchangers contaminated with cesium radionuclides using resorcinol-formaldehyde resins // Journal of Hazardous Materials. 2017. Vol. 321. P. 326–334.
2. Паламарчук М.С., Токарь Э.А., Тутов М.В., Егорин А.М. Дезактивация отработанных ионообменных смол, загрязнённых радионуклидами цезия и кобальта // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23, № 9. С. 20–24.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (Проект № 18-73-10066-П) <https://rscf.ru/project/18-73-10066/>.

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ МАТЕРИАЛОВ ИББ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНЫ БИКЛЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К УРАНУ И НЕПТУНИЮ

Жаркова В.О., Бомчук А.Ю., Волкова А.Г.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4
v.zarkova11@gmail.com*

Реализация федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2030 года» предполагает создание приповерхностных пунктов захоронения радиоактивных отходов 3-го и 4-го классов. Согласно требованиям федеральных норм и правил в области использования атомной энергии, обеспечение долговременной безопасности при захоронении радиоактивных отходов предусматривает соблюдение принципа многобарьерности, то есть создание системы защитных барьеров (инженерных и естественных), препятствующих распространению ионизирующего излучения и радиоактивных веществ в окружающую среду. В качестве материалов внутренних и внешних инженерных барьеров безопасности (ИББ) рассматривают, как правило, природные глины^[1,2]. Выбор материалов для сооружения ИББ должен проводиться с учетом влияния всех компонентов многобарьерной системы, в том числе изменения состава подземной воды под воздействием компонентов материалов защитных барьеров и компонентов радиоактивных отходов.

В качестве объекта исследования была выбрана глина месторождения «Биклянское». Согласно данным рентгенографического анализа, содержание глинистых минералов в исследованном образце составляет 70-80%, из них 27-44% смектита, 30-40% каолинита и 5-10% иллита. Такой материал может рассматриваться в качестве аналога применяемых в настоящий момент каолин-бентонитовых смесей^[3].

Сорбционные свойства биклянской глины по отношению к ^{233}U и ^{237}Np были определены в системах с модельной водой, соответствующей по составу подземным водам в зоне размещения ПЗРО, и с модельной водой, насыщенной компонентами материалов защитных барьеров. Во втором случае коэффициенты межфазового распределения (K_d) радионуклидов возрастали на 1-2 порядка. Вероятно, в модельных системах с компонентами материалов ИББ происходила не только сорбция радионуклидов на алюмосиликатах, но и соосаждение с образующимися малорастворимыми соединениями.

Литература

1. Крупская В.В., Бирюков Д.В., Белоусов П.Е., Лехов В.А., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Применение природных глинистых материалов для повышения уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия // Радиоактивные отходы. - 2018. - № 2 (3). - С.30-43.
2. 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.
3. 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.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БЕНТОНИТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ

Закусина О.В.^а, Закусин С.В.^{а,б}, Тюпина Е.А.^в, Крупская В.В.^{а,б}

^а ИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный переулок 35,
o.zakusina@yandex.ru

^б МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1,

^в РХТУ имени Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев 20

В настоящее время в связи с разработкой глубинного захоронения радиоактивных отходов в кристаллических породах участка Енисейский стоит вопрос о концепции инженерных барьеров безопасности (ИББ). В данной концепции бентонит, как глинистый материал, обладающий уникальными свойствами, играет важную роль в обеспечении безопасности захоронения на длительный период времени. Функционирование и стабильность бентонитовых барьеров и их основных компонентов – смектитов – изучались в многочисленных лабораторных и полномасштабных экспериментах, имитирующих условия, возникающие в ПГЗРО. Один из значимых негативных сценариев в условиях ПГЗРО – это воздействие на бентонит высокощелочных растворов, которые образовались в результате выщелачивания подземными водами бетонных конструкций ПГЗРО.

В данном исследовании представлены результаты лабораторных экспериментов по взаимодействию бентонитовых глин из четырех месторождений – Таганское (Казахстан), 10-й Хутор (респ. Хакасия, РФ), Даш-Салахлинское (Азербайджан) и Зырянское (Курганская обл., РФ) – с 15 М растворами щелочей КОН и NaOH при 20 °С в течение 1 и 6 месяцев. Помимо pH и температуры раствора, а также содержания растворимых и/или реактивных фаз в бентонитовых глинах ИББ, большое значение имеют структурные характеристики их основных компонентов – смектитов, такие как: диоктаэдрический или триоктаэдрический характер заполнения октаэдрических сеток 2:1 слоев, Ca/Mg²⁺ или Na⁺ катионы располагаются в межслоевом пространстве, содержание «иллитовых» K⁺ межслоев, наличие изоморфных замещений в структуре 2:1 слоев и, как следствие, величина и распределение заряда по тетраэдрическим и октаэдрическим сеткам, характер распределения катионов по цис- и транс-позициям в октаэдрических сетках и размер первичных частиц смектитов. Смектиты исследуемых бентонитовых глин (Таганский бентонит – высокозарядный монтмориллонит, 10-й Хутор – низкозарядный монтмориллонит, Даш-Салахлинский – низкозарядный Al-Fe-монтмориллонит, Зырянский – Al-Fe-бейделлит) были детально охарактеризованы комплексом методов: рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия, дифференциальный термический анализ, рентгенофлуоресцентный и микронзондовый анализ. Данные бентониты в ходе эксперимента показали различную степень и характер преобразований под воздействием щелочей, что определяется влиянием совокупности характеристик структуры смектитов.

В ходе проведения лабораторных экспериментов были выявлены особенности состава и строения как самих глин, так и смектитов, которые будут определять стабильность глинистых материалов в условиях повышенной щелочности в период эксплуатации ПГЗРО, и могут быть использованы для обоснования выбора материала глинистых барьеров безопасности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-17-00252).

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ Cs-137 ИЗ ЦЕМЕНТИРОВАННЫХ ТРО, ОБРАЗУЕМЫХ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Зарубо-Венглинская Е.Э., Зарубо А.М., Вороник Н.И., Сасковец В.В.

*Государственное научное учреждение
«Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»
Национальной академии наук Беларуси, 220109, Минск, а/я 119, Республика Беларусь,
venglinskaya.e@gmail.com*

Для очистки радиоактивных отходов сорбционными методами важно учитывать множество параметров: характеристики сорбентов, растворов, условия сорбции, дальнейший путь загрязненного сорбента – место и глубина захоронения, прямое или с предварительным заключением в матрицу, тип матрицы и т.д. В данной работе оценивали скорость выщелачивания радионуклида цезия-137 из цементной матрицы, содержащей загрязненные радионуклидом сорбенты (образцы серий 1 и 2, отличающиеся размером частиц: 3 мм и 1-3 мм соответственно) на основе модифицированного горючего сланца. В предыдущих работах установлено, что способ обработки сланца незначительно влияет на эффективность сорбции им радионуклидов. Модификацию сланца проводили термообработкой с целью удаления из него основной части органической составляющей. Вследствие того, что минеральная составляющая горючих сланцев имеет преимущественно глинисто-мергелистый состав [1], эти материалы проявляют высокую сорбционную активность относительно радионуклидов. Кроме того, горючие сланцы – природные материалы, и стоимость их невелика, что привлекает к ним внимание и исследовательский интерес.

Предварительная оценка эффективности статической сорбции цезия-137 изучаемыми сорбентами из модельных растворов ЖРО с начальной активностью $\sim 10^5$ Бк/л в условиях ограниченного объема при отношении объема раствора к массе сорбента 1000 мл/г при постоянном перемешивании при 200 об/мин. в течение 24 ч действительно показала высокие значения коэффициента распределения радионуклида: $7,3 \cdot 10^3$ мл/г для образцов серии 1 и $1,7 \cdot 10^3$ мл/г для образцов серии 2. Оценку скорости и степени выщелачивания цезия-137 из цементированного сорбента проводили в соответствии с ГОСТ 29114-91. Согласно ГОСТ Р 51883-2002 скорость выщелачивания цезия-137 из цементного компаунда не должна превышать $1 \cdot 10^{-3}$ г/см²·сут. Установлено, что скорость выщелачивания радионуклида из цементной матрицы, содержащей загрязненные сорбенты на основе модифицированного горючего сланца, составляет $4,3 \cdot 10^{-4}$ г/см²·сут в первые сутки и не более $1,1 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут на 30-е сутки для образцов серии 1; $7,9 \cdot 10^{-3}$ г/см²·сут в первые сутки и $5,9 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут на 30-е сутки для образцов серии 2. Однако стоит отметить, что скорость выщелачивания цезия-137 из образцов серии 2 уже на третьи сутки уменьшается до допустимых значений согласно ГОСТ Р 51883-2002, и составляет $9,0 \cdot 10^{-4}$ г/см²·сут.

Таким образом, скорость выщелачивания цезия-137 из образцов загрязненных горючих сланцев обеих исследованных в работе серий удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 51883-2002. Из этого следует, что загрязненные цезием-137 сорбенты на основе модифицированных горючих сланцев могут быть рекомендованы для иммобилизации цементом и последующего захоронения как ТРО.

Литература

1. Лиштван П.Л. и др. Качественные показатели горючих сланцев. *Природопользование*, 2012, **22**, 1.

УДАЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Зеленин П.Г., Милютин В.В.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4
p.zelenin@outlook.com*

В работе представлены результаты экспериментов по электрохимическому окислению (ЭХО) различных органических веществ с использованием проточного диафрагменного электрохимического реактора производства российской компании ЗАО «Институт Электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира». Конструкция электролизных аппаратов, благодаря разделению катодных и анодных продуктов реакций с помощью керамической мембраны, обеспечивает наилучшие условия протекания электрохимического процесса.

Полученные результаты показали, что процесс ЭХО наиболее эффективно протекает в присутствии в обрабатываемом растворе хлорид-ионов в количестве 0,5-1,0 г/дм³. При этих условиях удается практически полностью окислить такие органические вещества, как щавелевую, этилендиаминтетрауксусную (ЭДТА), нитрилтриуксусную (НТА), диэтилентриаминпентауксусную (ДТПА) кислоты, а также анионогенные и неионогенные ПАВ.

Для определения влияния предварительного ЭХО на сорбционное извлечение радионуклида ¹³⁷Cs на ферроцианидном сорбенте ФНС и ¹⁵²Eu на сульфокатионите Токем 308 была проведена сорбция в статических условиях из раствора, содержащего 1,0 г/дм³ ЭДТА и 1,0 г/дм³ хлорид-ионов до и после ЭХО. Время проведения обработки – 3 часа, сила тока – 0,8 А, напряжение – 2,7-3,1 В. Значения коэффициентов распределения (K_d) ¹³⁷Cs на ферроцианидном сорбенте ФНС и ¹⁵²Eu на сульфокатионите Токем 308 при сорбции из исходного и обработанного раствора приведены в таблице.

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения (K_d) ¹³⁷Cs на ферроцианидном сорбенте ФНС и ¹⁵²Eu на сульфокатионите Токем 308 при сорбции из исходного и обработанного раствора

Радионуклид (сорбент)	K_d , см ³ /г в растворе:	
	Исходный раствор	Обработанный раствор
¹³⁷ Cs (ФНС)	$8,9 \times 10^3$	$6,0 \times 10^5$
¹⁵² Eu (Токем 308)	<1	$5,3 \times 10^4$

Представленные результаты показывают, что после ЭХО растворов, содержащих ЭДТА, эффективность сорбционного извлечения радионуклидов ¹³⁷Cs и ¹⁵²Eu резко возрастает, что свидетельствует о высокой степени деструкции ЭДТА в процессе электрохимического окисления.

Таким образом, метод электрохимического окисления с использованием проточных диафрагменных электрохимических реакторов российского производства является весьма эффективным для удаления различных органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ из водных растворов, в т.ч. из жидких радиоактивных отходов.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ФЕРРОЦИАНИДА K-Ni В СФОРМИРОВАННЫЙ *in-situ* ГИБРИДНЫЙ СОРБЕНТ Ni(OH)₂/ХИТОЗАН ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Земскова Л.А., Токарь Э.А., Шлык Д.Х., Егорин А.М.

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН
Российская Федерация, Приморский край, 690022, Владивосток,
проспект 100-летия Владивостока, 159
zemskova@ich.dvo.ru*

Ферроцианиды (ФОЦ) переходных металлов не могут быть эффективно использованы в качестве сорбентов (селективных, например, к цезию) непосредственно в виде порошков вследствие пептизации в растворах, особенно в щелочной среде. Принято использовать ФОЦ переходных металлов в составе композиционных сорбционных материалов, полученных на основе полимеров (синтетических или природных), либо в присутствии минеральной матрицы-носителя. Известно о способности ионов Fe(CN)₆³⁻ и Fe(CN)₆⁴⁻ легко интеркалировать в различные слоистые двойные гидроксиды путем ионного обмена или соосаждения с образованием материалов, эффективных для сорбции радионуклидов.

Цель работы – создание гибридных сорбционных материалов на основе простого слоистого гидроксида никеля, иммобилизованного в хитозановую (ХТЗ) матрицу, модифицированных ферроцианидом, для извлечения цезия.

В докладе обсуждается способ получения композиционного материала ФОЦ K-Ni, осажденного на неорганический носитель, – простой слоистый гидроксид α-Ni(OH)₂, который, в свою очередь, осажден с биополимером хитозаном (в качестве внешнего темплата) вследствие гомогенного гидролиза мочевины. Способ получения материала осуществляют вначале путем формирования геля α-Ni(OH)₂ в геле ХТЗ при температуре 90 °С в результате гомогенного подщелачивания раствора при гидролизе мочевины. Затем в систему вносят K₄Fe(CN)₆ для коагуляции композиционного материала ФОЦ K-Ni/Ni(OH)₂/ХТЗ. Сорбент промывают водой, сушат на воздухе и при 105 °С.

Обсуждается механизм формирования композита, заключающийся в замещении ферроцианид-ионами ионов, интеркалированных в межслоевое пространство гидроксида никеля. Определены сорбционные свойства сорбента в сопоставлении со свойствами гибридного материала Ni(OH)₂/ХТЗ. Гидроксид никеля, осажденный в хитозане, обладает достаточно высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к ¹³⁷Cs. Присутствие ферроцианида K-Ni улучшает сорбционные свойства.

Идентификацию продуктов проводили по данным рентгенофазового анализа (РФА). РФА продуктов сорбции ионов [Fe(CN)₆]⁴⁻ гидроксидом никеля в композитах с хитозаном подтверждает образование в них новой фазы – смешанного гексацианоферрата(II) Ni-K (или двойной соли). Однако присутствие на рентгенограммах пика d₀₀₃ указывает, что α-Ni(OH)₂ сохраняется в составе композитных сорбентов.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Института химии ДВО РАН по теме 0265-2019-0002.

РАЗРУШЕНИЕ НИТРАТА АММОНИЯ ДИОКСИДОМ АЗОТА, ГЕНЕРИРУЕМЫМ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Зительникова О.В., Камаева Е.А., Мурзин А.А., Рябкова Н.В.

*АО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д.28,
zitelnikova@khlopin.ru*

В данной работе рассмотрена возможность разрушения нитрата аммония диоксидом азота, генерируемым при взаимодействии азотной кислоты и этиленгликоля.

При переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуется значительное количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО), большую часть которых составляют среднеактивные отходы (САО) с содержанием нитрата аммония 2-4 моль/л.

Высокое содержание нитрата аммония в растворах от переработки ОЯТ негативно сказывается на свойствах цементной матрицы на этапе цементирования САО. А именно, существенно снижает ее химическую стойкость, повышает скорость выщелачивания радионуклидов с поверхности цементного компаунда при концентрации более 0,12 моль/л. Поэтому для обеспечения безопасности в ходе окончательной утилизации технологических аммоний-содержащих растворов и ЖРО необходимым условием является разложение нитрата аммония до простых стабильных продуктов.

Изучение методов разрушения нитрата аммония в растворах САО от переработки ОЯТ является актуальной задачей, т.к. применяемые в настоящее время в России способы разрушения нитрата аммония имеют свои недостатки.

В ходе экспериментов исследовано взаимодействие азотной кислоты и этиленгликоля, рассмотрены особенности протекания реакции в присутствии или отсутствии катализаторов, проверена возможность разложения нитрата аммония с использованием этиленгликоля в лабораторных условиях и подобраны оптимальные параметры для проведения данного процесса с наиболее высокой производительностью.

Установлено, что наиболее эффективно процесс разрушения нитрата аммония проходит при следующих условиях: концентрация HNO_3 : 4-6 моль/л; концентрация этиленгликоля: 0,6-0,7 моль/л; в присутствии ванадиевого катализатора; добавление этиленгликоля возможно одной порцией после нагрева раствора до 68 ± 2 °С; длительность проведения реакции – 2 часа в диапазоне температур $65 \div 85$ °С до остаточной концентрации нитрата аммония 0,04 моль/л.

Достоинствами данного способа разрушения нитрата аммония являются: малый расход катализатора реакции, простота аппаратного оформления, недорогие реагенты, отсутствие разбавления раствора за счет применения жидкого безводного реагента и непродолжительный период времени проведения процесса.

ГРУППОВОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ РАФИНАТА ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

**Зуева М.В.^а, Двоеглазов К.Н.^а, Корченкин К.К.^б, Загладкин Е.О.^б, Зверев Д.В.^а,
Богданов А.И.^а, Металиди М.М.^б**

^а АО «ВНИИНМ», Москва, ул. Рогова, д.5а, 123060,
zueva@bochvar.ru

^б АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д.28, 194021

С развитием ядерной энергетики накопление благородных металлов – рутения, родия и палладия (МПП) среди других продуктов деления (ПД) становится сопоставимым с их добычей из природного сырья. В этой связи нарастает объем исследований методов их выделения из высокоактивных отходов и очистки от продуктов деления.

К настоящему времени наиболее простым способом выделения МПП из растворов считается электрохимическое выделение на катоде, который позволяет не только сконцентрировать МПП, но одновременно и произвести очистку от большинства ПД, не способных восстанавливаться до твердых форм на катоде.

Исследование проводили в два этапа. В ходе первого этапа определяли оптимальные параметры, таких как: величина подаваемого тока, продолжительность воздействия тока, скорость подачи раствора в статическом и динамическом режимах. Для этого использовали растворы-имитаторы ПУРЭКС-процесса, содержащие МПП.

На втором этапе работы использовали добавку высокоактивного рафината, полученного при экстракционной переработке раствора от растворения фрагмента ТВЭЛ с ОЯТ ВВЭР-1000 Балаковской АЭС с выгоранием 47,3 ГВт×сут/тU.

В статическом режиме показано, что увеличение плотности тока выше 200 мА/см² ухудшает степень выделения МПП на катоде. Для увеличения полноты выделения МПП из азотнокислых растворов требуется введение реагента для удаления образующейся азотистой кислоты.

Изготовлена и испытана проточная электрохимическая ячейка камерного исполнения для выделения суммы МПП. В результате испытания на имитаторе рафината ОЯТ в режиме замкнутой циркуляции раствора через ячейку и промежуточную емкость достигнуто выделение палладия на 97,7%, родия на 96,2%, рутения на 84% при плотности тока на катоде 20 мА/см².

При испытаниях процесса в динамическом режиме из рафината ОЯТ ВВЭР-1000 суммарно выделено палладия 94,6%, родия 30,7%, рутения 40,9% при изменяемой плотности тока на катоде от 20 до 174 мА/см². Изменение плотности тока влияет не пропорционально на полноту выделения МПП.

ВАРИАНТНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТ ПО ВЫВОДУ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБЪЕКТОВ ЯДЕРНОГО НАСЛЕДИЯ

Иванов А.Ю., Ильясов Д.Ф., Линге Ин.И., Соболев А.И.

*ИБРАЭ РАН, Москва
aivanov@ibrae.ac.ru*

Реализация мероприятий направления «Мониторинг эффективности реализации программных мероприятий, включая вариантное прогнозирование состояния ядерной и радиационной безопасности на долгосрочный период, нормативное и информационное обеспечение реализации Программы» Федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2030 года» ориентировано на создание научно-обоснованных подходов для решения масштабных проблем в области вывода из эксплуатации объектов ядерного наследия и реабилитации территорий их исторического размещения.

Показано, что процедуру вариантного прогнозирования состояния ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия для подготовки к выводу из эксплуатации с последующей реабилитацией территорий с учетом современных требований получения и обработки информации необходимо проводить на основе применения новых подходов, подробно описывающих весь комплекс работ, связанных как с исследованием состояния радиационной обстановки объектов, так и оценкой применимости существующих или перспективных технологических решений для выбора оптимальных схем организации и практики проведения работ.

Для решения этой задачи проведена формализация состояния объекта ядерного наследия в виде репрезентативных массивов данных, организованных, как информационно-аналитическая система на основе детализированных цифровых информационных моделей, интегрированных в систему принятия оптимального решения в отношении вывода из эксплуатации объекта ядерного наследия.

Представлены основные подходы к формированию цифровых информационных моделей, содержащих сведения об объектах: инженерно-строительные характеристики, результаты радиоэкологического мониторинга, данные радиационного контроля. Показаны возможности применения совокупности информации для вариантного прогнозирования работ по выводу из эксплуатации объектов ядерного наследия с учетом различных технологических решений.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЁКОЛ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Иванов Д.В.,^а Смирнова А.А.,^б Митрофанов А.А.,^б Елисеев А.А.,^б Петров В.Г.^б

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

*^бМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

Захоронение высокоактивных отходов (ВАО), возникающих в результате переработки ОЯТ, важная проблема современной атомной энергетики. Утилизация ВАО является многостадийным процессом, включающим в себя иммобилизацию отходов в специально подобранную по физико-химическим и радиационным свойствам матрицу. Для захоронения ВАО перспективными являются стеклянные матрицы, что связано с их высокой устойчивостью к радиолизу, механической прочностью, а также относительной простотой и дешевизной синтеза. В настоящее время для иммобилизации ВАО активно разрабатываются матрицы на основе боросиликатных стёкол, обладающие высокой гидролитической устойчивостью и хорошей растворимостью широкого диапазона элементов.

Но при высоких радиационных нагрузках стекло может кристаллизоваться, что приводит к повышению его хрупкости и способствует выходу радионуклидов из матрицы с образованием металлических фаз радиоактивных элементов. При разработке новых составов матриц необходимо гарантировать их радиационную стабильность на протяжении длительного времени (сотни или даже тысячи лет). Экспериментально отслеживать изменения радиационной устойчивости матрицы в течение такого продолжительного периода практически невозможно. Облегчить данную задачу позволяет использование теоретического моделирования. Таким образом, целью исследовательской работы является разработка подходов моделирования радиационных процессов, происходящих в стеклах при высокой дозовой нагрузке, и оценки радиационной устойчивости матриц.

Моделирование синтеза матриц заданного состава было осуществлено методами молекулярной динамики в программе DLPOLY 4. Был создан компьютерный код, позволяющий отслеживать изменение состава и структуры матрицы, образование металлических фаз радиоактивных элементов, и оценивать устойчивость матрицы к радиационным процессам. Для сопоставления результатов теоретического моделирования с экспериментальными данными была синтезирована стеклянная матрица состава $60Si_2O_3 \cdot 12,7Na_2O \cdot 16B_2O_3 \cdot 3,5Al_2O_3 \cdot 1,3ZrO_2 \cdot 5,7CaO \cdot 0,36CeO_2$.

МЕТОДЫ РАДИОХИМИИ И ДИСТАНЦИОННОЙ РАДИОМЕТРИИ ПРИ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ИСТОРИЧЕСКОГО ОЯТ

Громов Н.Н., [Иванов О.П.](#), Смирский Ю.Н., Степалин И.А., Степанов А.В.

НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва,
Ivanov_OP@nrcki.ru

В работе рассмотрено совместное использование методов радиохимии и дистанционной радиометрии при определении выгорания топлива реакторов, работавших на ранних этапах развития атомной энергетики.

Отработавшее ядерное топливо энергетических установок после выдержки отправляют на перерабатывающие предприятия. В соответствии с нормами обращения с ядерными материалами, отправляющая сторона обязана предоставлять информацию о содержании в них ^{235}U . Если условия облучения неизвестны, то остаточное количество обогащенного урана можно оценить разными способами: по выделяемой тепловой энергии работающего реактора (при наличии таких данных), измерением активности продуктов деления, в частности, ^{137}Cs [1], радиохимическим исследованием состава образцов ОЯТ. Эти подходы определения выгорания топлива показаны на примере топлива ядерной установки «Ромашка» [2].

Установка «Ромашка» представляет собой реактор, в котором в едином блоке выделяемое тепло преобразуется в электроэнергию. Реактор был запущен 14 августа 1964 г. и проработал в непрерывном режиме 625 сут на мощности 40 кВт до полной остановки в 1966 г..

Определение выгорания по продуктам деления было проведено на основе данных радиометрических измерений ^{137}Cs , проведенных в двух разных геометриях. Важно, что для определения выгорания этим методом необходимо знать исходные параметры топлива.

Радиохимический подход включал определение удельной активности ^{137}Cs , ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U с помощью методики, описанной в [3].

Полученные результаты по величине выгорания ^{235}U двумя рассмотренными методами имеют расхождение. Проведено обсуждение причин расхождения. Несмотря на то, что радиохимические данные имеют большее отклонение от оценок по тепловой энергии (наверное, наиболее правильный результат для этих образцов), подход с использованием радиохимии имеет несомненные преимущества. Его можно применять, когда начальное обогащение топлива неизвестно, что очень важно при работе с ОЯТ, образовавшимся на ранних этапах развития ядерной энергетики.

Литература

1. Потапов В.Н., Волкович А.Г., Смирский Ю.Н. Спектрометрический способ оценки характеристик отработавшего ядерного топлива. — Атомная энергия, 2009, т. 106, вып. 5, с. 273—277.
2. Кухаркин Н. Е., Кулыгин В. М., Павшук В. А. Курчатовский институт воздушно-космическому флоту страны. Опередившие время. — М.: НИЦ «Курчатовский институт», 2018. 160 с.
3. Степанов А.В., Смирский Ю.С., Семин И.А., А.Г.Волкович. Экспресс метод анализа радиоактивных отходов на присутствие компонентов топливной матрицы. Радиохимия, 2016, т.58. №3, т.302-304.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ от 14.08.2019 № 1808).

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ И ИСПЫТАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УЗЛОВ ЛАБОРАТОРНОЙ СИСТЕМЫ СБОРА ЗОЛЕЙ

**Истомин И.А., Пашковский Р.В., Степанов С.В., Солопенко М.М.,
Нестеров В.А., Ануфриева А.З.**

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «МАЯК»,
Челябинской обл., г. Озерск, пр. Ленина, д. 31, 456784,
mayak@po-mayak.ru*

Работа посвящена решению задач по выводу из эксплуатации аварийных блоков АЭС «Фукусима-Дайичи». В частности, требовалось решить проблему безопасного извлечения, контейнеризации и хранения образовавшихся в результате аварии радиоактивных отходов.

В ходе научно-исследовательской работы, реализованной на ФГУП «ПО «Маяк» совместно с АО «Техснабэкспорт», разработана и изготовлена лабораторная система сбора золей, образующихся в результате фрагментации образцов облученного ядерного топлива и модельных композиций топливосодержащих материалов.

В результате практической реализации схемы очистки от пылевидных частиц удалось:

- разработать новую конструкцию циклона для малогабаритных систем очистки воздуха в экспериментальных целях, позволяющую анализировать механические включения в воздухе на всех этапах операции фрагментации;
- определить оптимальную скорость воздушного потока на входе в циклон, обеспечивающую максимальное удержание пылевидной фракции в приёмной ёмкости и минимальное отложение продуктов фрагментации топливной композиции непосредственно в камере реза;
- получить данные по распределению пылевидных частиц различной плотности в пробоотборной линии установки;
- изучить механизм распределения частиц в зависимости от их размера (гранулометрическая характеристика пыли);
- отработать метод определения размеров частиц пыли методом микроскопирования;
- провести анализ работоспособности основных узлов и механизмов циклона и пробоотборных устройств.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ U(VI) НА БЕНТОНИТЕ В УСЛОВИЯХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Кадакина А.В.,^a Семенкова А.С.,^a Крупская В.В.,^b Закусин С.В.,^b Закусина О.В.,^b Покидько Б.В.,^b
Романчук А.Ю.,^a Калмыков С.Н.^a

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1,
alyonakad50@gmail.com

^bИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., 35

Для надежной изоляции радиоактивных отходов (РАО) необходимо создание многобарьерной защитной системы, одним из перспективных компонентов которых считаются бентонитовые глины, благодаря их высоким сорбционным и противодиффузионным свойствам. Для оценки пригодности различных бентонитов для сооружения инженерных барьеров необходимо исследование механизмов взаимодействия актинидов, входящих в состав РАО, с этими материалами в широком диапазоне условий окружающей среды. Сложность состава природных бентонитовых глин, а также различия в составе водного раствора сильно затрудняют эту задачу.

U(VI) представляет интерес, как один из основных компонентов РАО, который при нейтральных и щелочных рН склонен к комплексообразованию с карбонат-ионами, повсеместно присутствующими в природных водах, что делает его высокоподвижным. Целью работы является определение влияния условий окружающей среды на закономерности сорбции U(VI) на бентонитах.

В работе были проведены сорбционные эксперименты на порошках бентонитовых глин месторождений Катч (Индия) и Зырянское (Россия) в широком диапазоне значений рН и ионных сил раствора. В экспериментах использовались как природные глины, содержащие примесь минерала гетита (α -FeOOH), так и очищенные от него образцы, а также варьировался состав раствора. При помощи масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) определен состав ионов, поступающих в раствор при взаимодействии с глинами. Для изучения физико-химических форм U(VI) на поверхности бентонита использован метод спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS). Кроме того, была изучена кинетика сорбции U(VI) в модельном растворе природной воды на ненарушенных образцах, отобранных из кернов прототипа инженерного барьера.

На основании зависимостей сорбции U(VI) от рН было показано, что основным механизмом взаимодействия U(VI) с бентонитами в условиях окружающей среды является комплексообразование с краевыми центрами на поверхности. Понижение сорбции U(VI) при рН > 7 обусловлено конкурирующими реакциями комплексообразования уранила с карбонат-ионами в растворе. Проведено термодинамическое моделирование взаимодействия U(VI) с бентонитами при различных условиях. Показано, что присутствие катионов в растворе оказывает сильное влияние на сорбцию U(VI). Снижение сорбции U(VI) на бентоните при рН > 7 в растворах, содержащих Ca(II), коррелирует с образованием растворимых тройных комплексов Ca-UO₂-CO₃. Показано, что присутствие фосфат-ионов в растворе приводит к понижению сорбции U(VI) при рН 5-9.

Установлено, что присутствие гетита в бентоните не увеличивает общую сорбцию U(VI). Показано преимущественное взаимодействие с глинистой фракцией в присутствии гетита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-73-00135.

КЕРАМИЧЕСКАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ИВАНЮКИТА ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ Cs И Sr: СИНТЕЗ, МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

**Калашникова Г.О.^а, Папынов Е.К.^б, Николаев А.И.^{а,в}, Герасимова Л.Г.^{а,в},
Паниковский Т.Л.^а, Грязнова Д.В.^а, Пахомовский Я.А.^{а,г}, Глазунова М.Ю.^г,
Яковенчук В.Н.^{а,г}, Тананаев И.Г.^а, Кривовичев С.В.^а**

^аЦентр наноматериаловедения ФИЦ «Кольский научный центр Российской Академии Наук»,
184209, Апатиты, Ферсмана 14,
g.kalashnikova@ksc.ru

^бДальневосточный федеральный университет, 690922, остров Русский, пос. Аякс, 10,
^вИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева ФИЦ
КНЦ РАН, 184209, Апатиты, Академгородок 26а,

^гГеологический институт, ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Апатиты, Ферсмана 14

Синтетический аналог минерала иванюкита (SIV) в ряде работ рассматривается в качестве перспективного сорбента для локализации радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr , из жидких радиоактивных отходов [1]. Спекание порошкообразного SIV, предварительно насыщенного модельными катионами цезия и стронция, ранее проводилось только в лабораторных условиях с использованием муфельных печей общего назначения типа SNOOL 30/110. Отмечено, что полученная таким способом керамика обладает устойчивыми свойствами к кислотному выщелачиванию и содержит в своем основном составе субмикронные зерна рутила, пирохлоро-, лейцити- и голландитоподобных фаз. В условиях работы с реальными радиоизотопами в настоящее время отработанные сорбенты рекомендовано подвергать спеканию в высокоплотные керамические изделия в цилиндрических печах для отверждения высокоактивных и среднеактивных отходов. По этой причине в настоящей работе были исследованы варианты получения керамических таблеток на основе образцов сорбента SIV, насыщенного модельными катионами Sr^{2+} и Cs^+ , при помощи электроимпульсного SPS-спекания в специализированных печах, уже нашедших применение в области медицины для изготовления керамических имплантов [2].

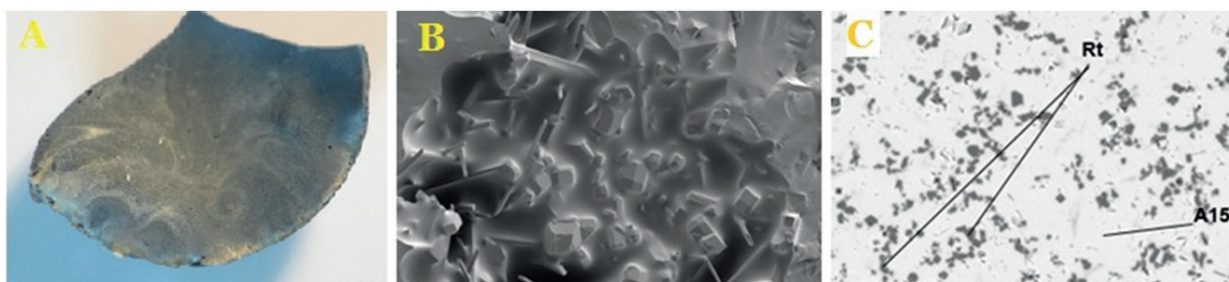


Рисунок 1. Фотография образца керамической таблетки Cs-SIV, полученной при 1000°C (А), SEM-изображения неполированной поверхности образца (В) и полированного среза (С). Фаза A15 по химическому составу близка к голландиту, фаза Rt – соответствует рутилу (С).

Литература

1. Бритвин С.В., Герасимова Л.Г., и др. *Химическая технология*, 2015, 4, 229-238.
2. Egorin A.M., Dranikov A.N., et al. *Journal of Materials Science*, 2020, 55, 9374-9384.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФосАгро/ЮНЕСКО/ИЮПАК проект № 4500422248 и государственного задания ЦНМ КНЦ РАН FMEZ 2022–0019.

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ТИТАНАТНО-ЦИРКОНАТНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ФРАКЦИОНИРОВАННЫХ ВАО

Каленова М.Ю.^а, Кузнецов И.В.^а, Юдинцев С.В.^б

^аАкционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ») *mykalenova@rosatom.ru*

115524, г. Москва, ул. Электродная, д.2, стр.1, этаж/помещ.2/III ком.72

^бИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)
119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35

Достичь радиационно-миграционной эквивалентности в обозримые сроки возможно с использованием процессов фракционирования, позволяющих значительно сократить объем образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) высокоактивных отходов (ВАО), извлечь ценные продукты деления (ПД) и вернуть актиниды в ядерный топливный цикл [1]. Невостребованные радионуклиды при этом разделяются на несколько фракций по принципу близости химических свойств, что позволяет подобрать для них гармоничные конечные формы. Целесообразно использование минералоподобных матриц (МПМ), обладающих повышенными емкостью и устойчивостью к внешним воздействиям в сравнении с консервативными конечными формами. В случае РЗЭ или РЗЭ-ТПЭ фракций оптимальны титанатные и титанатно-цирконатные структуры, применение которых позволяет сократить объем образующихся отходов до 9 раз при отверждении оставшихся ПД в боросиликатное стекло.

Известно множество методов синтеза МПМ, особый интерес представляет технологичная и высокопроизводительная индукционная плавка в холодном тигле [2]. Однако промышленно освоенная технология отверждения фракций ВАО в матрицы на сегодняшний день отсутствует, а зрелость отдельных решений недостаточна для их интеграции в радиохимическое производство. В связи с чем впервые предложен подход, совмещающий агломерацию матричных материалов с жидкими ВАО и последующую плавку в холодном тигле и обладающий рядом преимуществ: минимизация пылеуноса; улучшенная энергоэффективность за счет предварительного обезвоживания шихты; возможность радиохимического аппаратурного исполнения; сниженный абразивный и коррозионный износ оборудования вследствие образования гарнисажного слоя.

Проведена успешная апробация подхода, синтезирована укрупненная партия до 8 кг МПМ со структурами пироклора $\text{Ln}_2\text{ZrTiO}_7$ и орторомбического титаната $\text{Ln}_4(\text{Ti,Zr})_9\text{O}_{24}$. Исследование полученных керамик показало, что характеристики соответствуют либо превосходят требования, предъявляемые к конечным формам ВАО. Скорости выщелачивания РЗЭ из МПМ, определенные на 28-е сутки воздействия, составили $1,37 \times 10^{-7}$ и $7,12 \times 10^{-9}$ г/см²×сут, значения пределов прочности при сжатии – 179 ± 26 и 150 ± 10 МПа. Облучение матриц ускоренными электронами до 5×10^9 Гр не приводило к искажению кристаллической структуры или ухудшению изолирующих свойств.

Литература

1. Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Бабаин В.А., Скобцов А.С. *Радиохимия*, 2020, **62**, 463.
2. Стефановский С.В., Юдинцев С.В. *Успехи химии*, 2016, **85**, 962.

Работа выполнена в рамках единого отраслевого плана ГК «Росатом», проект ТЦПМ-25.

УДАЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ НАНОФИЛЬТРАЦИИ

Каптаков В.О., Милютин В.В.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4
v.kapt@yandex.ru

В работе представлены результаты экспериментов по извлечению микроколичеств различных радионуклидов с использованием нанофильтрационной (НФ) мембраны NanoNF-1812 производства российской компании «РН Нанотех».

В ходе проведения экспериментов определяли главную характеристику НФ мембран – задерживающую способность (R), которую рассчитывали по формуле:

$R = (1 - A_{\phi}/A_0) \times 100\%$, где A_{ϕ} , A_0 – активность радионуклида в фильтрате после мембраны и в исходном растворе соответственно.

Задерживающую способность НФ мембраны по микроколичествам различных радионуклидов определяли из модельного раствора, содержащего $10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaNO}_3$, $\text{pH}=6,0$ и индикаторные количества ($\sim 10^5 \text{ Бк/дм}^3$) радионуклидов: ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co и ^{152}Eu . Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения задерживающей способности (R) НФ мембраны по радионуклидам ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co и ^{152}Eu

Радионуклид	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	^{152}Eu
R, %	45 ± 13	$95 \pm 4,5$	$98,5 \pm 1,0$	$98,0 \pm 1,5$
Форма радионуклида	$\text{Cs}^+ \sim 100\%$	$\text{Sr}^{2+} \sim 100\%$	$\text{Co}^{2+} \sim 100\%$	$\text{Eu}^{3+} \sim 58\%$; $\text{EuNO}_3^{2+} \sim 41\%$; $\text{Eu}(\text{OH})^{2+} \sim 1\%$

Представленные результаты показывают, что наименьшая задерживающая способность НФ мембраны (45%) наблюдается для радионуклида ^{137}Cs , что связано с нахождением радионуклида в растворе в виде однозарядных ионов $^{137}\text{Cs}^+$. Более высокие значения R (95-99%) наблюдаются для многозарядных радионуклидов ^{90}Sr , ^{60}Co и ^{152}Eu .

Метод НФ был использован для очистки реальных жидких радиоактивных отходов радиохимического корпуса Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН). Химический состав воды: общее солесодержание – $0,25 \text{ г/дм}^3$, общая жесткость – $2,5 \text{ мг-экв/дм}^3$, ХПК – $50 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, $\text{pH}=8,3$. В исходную воду вносили индикаторные количества ($\sim 10^5 \text{ Бк/дм}^3$) радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am , ^{152}Eu и ^{239}Pu . Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Значения задерживающей способности (R) НФ мембраны по различным радионуклидам при очистке сточных вод ИФХЭ РАН

Радионуклид	^{137}Cs	^{90}Sr	^{241}Am	^{152}Eu	^{239}Pu
R, %	75 ± 7	$90,8 \pm 1,8$	$99,4 \pm 0,1$	$91,2 \pm 1,7$	$99,6 \pm 0,5$

Полученные результаты показали, что нанофильтрация является эффективным методом удаления различных радионуклидов из радиоактивных сточных вод.

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МОДЕЛЬНОГО СТЕКЛА ОДЦ ГХК, ОБЛУЧЕННОГО УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Карпович Н.Ф., Кольцова Т.И., Сластихина П.В., Алой А.С., Наумова Ю.А.

АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, Россия

Источниками воздействия радиации на остеклованные ВАО являются β -распад продуктов деления, α -распад актинидов и сопровождающее их γ -излучение. Радиационные повреждения, происходящие в таких стеклах, будут накапливаться вместе с дозовой нагрузкой на протяжении до 10^4 лет и дольше. Ускоренный набор поглощенной дозы в лабораторных исследованиях по обоснованию устойчивости стекол к радиационному воздействию проводят за счет применения нескольких видов внешнего и внутреннего облучения [1].

Ранее нами была проведена оценка радиационной устойчивости стекла базового состава ОДЦ ГХК облучением потоком ускоренных на циклотроне МПЦ-20 протонов для моделирования радиационных повреждений, максимальная поглощенная доза составила $1,41 \cdot 10^9$ Гр [2].

В настоящей работе были проведены эксперименты по моделированию дозовой нагрузки с помощью облучения электронами с дискретным увеличением дозы 10^8 , 10^9 , 10^{10} Гр. Облучение проводили на резонансном трансформаторе электронов РТЭ-1В. Образцы были подготовлены в виде дисков толщиной $\approx 0,9$ мм.

По результатам РФА, все образцы после облучения оставались аморфными, значения плотности с увеличением дозовой нагрузки изменялись в пределах погрешности измерения.

После облучения поверхность образцов с поглощенной дозой 10^8 и 10^9 Гр не изменилась. Методом СЭМ на поверхности образца с поглощенной дозой 10^{10} Гр обнаруживались микротрещины.

Известно, что основным недостатком ускоренного набора дозы облучением электронами является миграция натрия в зоне имплантации электронов [1]. Результаты послойного (от 1 до 5 мкм) анализа поверхности (СЭМ/РСМА) облученных образцов показали значительное уменьшение содержания натрия в образце с максимальной поглощенной дозой. Миграция натрия в глубь образца приводит к уменьшению молярного объема приповерхностного слоя стекла, к возникновению поверхностных напряжений и, как следствие, образованию трещин, что понижает водостойкость этого образца в 4 раза по сравнению с исходным и образцами с поглощенной дозой 10^8 и 10^9 Гр.

В результате проведенных исследований показано, что боросиликатное стекло сложного состава после облучения ускоренными электронами с поглощенной дозой 10^8 и 10^9 Гр сохраняет неизменность структуры и водостойкости в пределах ± 10 % по отношению к исходному состоянию.

Литература

1. Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuler S. Radiochim. Acta, 2017. 105. 11. 927-959.
2. Алой А. С., Ковалев Н. В., Прокошин А. М., Карпович Н. Ф. и др. Радиоактивные отходы, (14). 2021. 3.

ВАРИАНТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЩЕЛОЧНЫХ ВАО ФГУП «ПО «МАЯК». ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Козлов П.В., Ремизов М.Б., Лукин С.А., Зубриловский Е.Н.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озерск, Челябинская обл., пр. Ленина, 31,
cpl@po-mayak.ru

Особую проблему на ФГУП «ПО «Маяк» представляет хранилище высокоактивных пульп, образовавшихся в результате применения осадительных технологий при переработке облученного топлива ядерных реакторов, которое активно функционировало с 1968 по 1986 гг. Основу осадков составляют гидроксиды железа, никеля, хрома, сульфиды железа и никеля, ферроцианиды никеля-цезия и титана-цезия. Растворная часть отходов представляет собой высокоминерализованные растворы, химический состав которых обусловлен преимущественно соединениями натрия: нитратом, гидроксидом, алюминатом и нитритом. Активность растворной части РАО на 99,9 % определяется радионуклидом Cs-137. Активность осадка обусловлена радионуклидами цезия, стронция, плутония и америция. В результате длительного хранения в емкостях сформировался особый вид гетерогенных отходов: высокоактивный осадок с активностью 10-20 Ки/кг в донной части емкости и декантат с активностью 1-2 Ки/л. Основная потенциальная опасность от комплекса емкостей-хранилищ – разгерметизация емкостей, срок службы которых составляет более 50 лет.

Вопросами извлечения и переработки указанных отходов на предприятии занимались в течение последних трех десятков лет, наиболее интенсивно – с 2008 года. В 2011 году была предложена первоначальная схема комплексной переработки растворной и осадочной части ВАО. В дальнейшем сотрудниками предприятия совместно с рядом научно-исследовательских организаций были продолжены разработки отдельных стадий технологии переработки НВАО, направленные на упрощение схемы и повышение ее гибкости как с точки зрения варьирования параметров перерабатываемых ВАО, так и использования различных установок отверждения. По итогам проведенных работ в 2020 году была предложена оптимизированная схема переработки НВАО, которая будет реализована в рамках создаваемого на радиохимическом производстве в соответствии с ФЦП «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2015-2030 годы» нового комплекса остекловывания.

Дальнейшее развитие технологии включает проработку 4 вариантов переработки растворной части отходов:

- 1 – базовый, включает переработку растворной части НВАО методом цементирования;
- 2 – оптимизированный, включает переработку растворной части НВАО методом цементирования с упариванием растворной части до солесодержания 600-700 г/л;
- 3 – экономичный, включает сорбционное или экстракционное выделение радионуклидов цезия из растворной части с последующим размещением очищенных растворов в один из специальных промышленных водоемов (СПВ) ФГУП «ПО «Маяк»;
- 4 – экологичный, включает сорбционное или экстракционное выделение радионуклидов цезия из растворной части с последующим цементированием очищенных растворов.

Для переработки осадков рассматривается два варианта, которые предусматривают:

- 1 – растворение осадка с последующим остекловыванием в печи джоулева нагрева типа ЭП;
- 2 – растворение осадка с последующим выделением радионуклидов экстракционными и сорбционными методами и остекловыванием, а очищенный раствор, содержащий основную часть макрокомпонентов, отверждается цементированием.

Выбор способа переработки накопленных ВАО можно сделать по результатам технико-экономической оценки вариантов с учетом общественно-политических факторов.

ПРЕДЛОЖЕНИЯ ФГУП «ПО «МАЯК» ПО КОРРЕКТИРОВКЕ НП-019-15 В ЧАСТИ ТРЕБОВАНИЙ К ЦЕМЕНТНОМУ И СТЕКЛОПОДОБНОМУ КОМПАУНДУ

Козлов П.В., Ремизов М.Б., Лукин С.А., Зубриловский Е.Н.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озерск, Челябинская обл., пр. Ленина, 31,
cpl@po-mayak.ru

Одним из основополагающих нормативных документов, определяющих требования к качеству отвержденных форм радиоактивных отходов, является НП-019-15 «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности». Содержание указанного документа, в частности, перечень приведенных матричных материалов и их характеристики в последние годы неоднократно подвергаются критике специалистов многих отраслевых организаций, что связано, по-видимому, с развитием новых проектов по иммобилизации ЖРО в перспективные материалы и появлением критической массы новых экспериментальных данных, противоречащих изложенным в документе нормативным ограничениям.

Логика и цели внесения изменений в НП-019-15, по мнению специалистов ФГУП «ПО «Маяк», должны быть следующими:

- корректировка показателей для наиболее востребованных в настоящее время матриц;
- расширение номенклатуры матричных материалов внутри крупных классов, снятие жестких ограничений по составу;
- уменьшение перечня контролируемых показателей, фиксация только критически важных для обоснования безопасности для более широкого внедрения тестирования образцов, в т.ч. реальных;
- корректировка оставленных показателей с учетом наработанного массива экспериментальных данных, опыта промышленного применения и принципа разумной достаточности.

В 2021 году в НП-019-15 был внесен ряд изменений, в первую очередь, легализующий различные виды стеклообразных компаундов вне зависимости от их химического состава. Кроме того, был внесен ряд корректировок в формулировки и значения нормируемых характеристик стеклоподобных компаундов. Однако проделанную работу нельзя назвать законченной как по стеклу, так и по остальным типам компаундов, в частности, по такому распространенному в существующей практике и в новых проектах, как цемент.

Для формирования научно и технически обоснованного перечня нормируемых характеристик и их значений требуется провести сбор имеющейся информации по свойствам матриц, ее анализ, формирование и выполнение НИОКР для устранения «белых пятен». Указанные работы должны проводиться с привлечением широкого круга специалистов.

ОЦЕНКА НАДЁЖНОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЦЕЗИЯ-137 В КОМПАУНДЕ НА ОСНОВЕ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА

Козлов П.П., Клименко О.М., Тюпина Е.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. 9
kozlov.p.p@muctr.ru*

К цементированным РАО предъявляется ряд нормативных требований, основными среди которых являются высокая механическая прочность ($> 4,9$ МПа) и надёжность локализации радионуклидов, характеризующаяся скоростью выщелачивания ^{137}Cs , как самого подвижного компонента РАО, не превышающей $1 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут). Механическая прочность напрямую зависит от количества минералов алита и белита, которых, по литературным данным, содержится больше в белом цементе (БЦ) по сравнению с широко используемым в атомной отрасли обычным (серым) портландцементом (ОПЦ) за счёт отсутствия в составе железосодержащих фаз. Однако, не смотря, на высокую прочность, скорость выщелачивания радионуклидов из компаунда, полученного при затворении портландцемента в индивидуальном виде, часто не соответствует установленным нормам, в связи с чем применяются сорбционные добавки, наиболее популярными из которых являются природные глинистые материалы, например, бентонит.

Целью данной работы является исследование иммобилизирующих свойств белого цемента, представленного на рынке РФ как в индивидуальном виде, так и с включением в его состав бентонитовой глины методом длительного выщелачивания.

Для изготовления образцов были использованы БЦ «Artel» и шлакопортландцемент (ШПЦ) «Диана» марок ЦЕМ I и ЦЕМ III/A-III соответственно, затворяющий вяжущее раствор нитрата цезия-137, бентонит месторождения 10-й Хутор в количествах 7 и 20% от массы цементного материала, выбранные на основании литературных данных, водоцементные соотношения (В/Ц), равные 0,3 и 0,5 для образцов без и с включением в их состав бентонита. Длительное выщелачивание проводилось по методике ГОСТ Р 52126-2003. Определение активностей выщелатов, а также образцов до и после испытаний производилось с помощью γ -спектрометра «Мультирад-гамма», эталонного источника « $^{137}\text{Cs}+^{40}\text{K}$ » и ПО «Прогресс 5.1».

В ходе работы было установлено, что скорости выщелачивания из цементных матриц без бентонита на протяжении 60 суток эксперимента составляет $2,2 \cdot 10^{-2}$ и $2,6 \cdot 10^{-2}$ г/(см²·сут) для ШПЦ и БЦ соответственно, что на порядок превышает установленный ГОСТ Р 51883-2002 верхний предел, получить значения ниже которого удалось путём 7%-ной добавки сорбента в состав образцов. Добавка в 20% бентонита к БЦ привела к снижению скорости выщелачивания до значения на порядок ниже как регламентированного ГОСТ верхнего предела, так и аналогичного для ШПЦ с тем же количеством бентонита в составе компаунда. Степень выщелачивания ^{137}Cs из образцов БЦ с 20% бентонита составила всего 2%, что также на порядок меньше, чем полученные результаты для образцов ШПЦ (28%).

Таким образом, включение бентонита в состав компаундов на основе белого цемента позволяет добиться значений скорости выщелачивания в пределах установленной нормы, что в совокупности с механической прочностью, существенно превышающей значения для ШПЦ ($32,3 \pm 0,6$ МПа), делает его перспективным материалом для кондиционирования РАО.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА МАГНИЙ-АММОНИЙ-ФОСФАТНЫЕ МАТРИЦЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ АЭС С ВВЭР

Кононенко О.А., Милютин В.В.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4.
koa1978@mail.ru*

При работе АЭС с реакторами типа ВВЭР образуются жидкие радиоактивные отходы – кубовые остатки выпарных аппаратов с общим солесодержанием до 500 г/л. Основной солевой составляющей кубовых остатков являются нитраты и бораты натрия и калия. Свыше 95% активности кубовых остатков определяется радионуклидами цезия – ^{134}Cs и ^{137}Cs . Для отверждения кубовых остатков обычно используют метод цементирования. При использовании для этой цели портландцемента получаются матрицы, содержащие не более 10% солей.

В работе исследовали включение модельного раствора кубовых остатков, состоящего из смеси $\text{Na}_2\text{H-BO}_3$, NaH_2BO_3 и NaNO_3 с общим солесодержанием 509 г/л (37,3% масс.) в магний-аммоний-фосфатные матрицы состава $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в присутствии водорастворимых полимеров – лигносульфоната натрия, полистиролсульфоната натрия, полиакрилата натрия, водорастворимого крахмала, поли-N-винилпирролидона, гидроксиэтилцеллюлозы, желатины, полиакриламида, эпоксидной смолы ДЭГ-1 и поли(диаллилдиметиламмоний) хлорида. Матрицы получали отверждением модельного раствора с растворенным в нем полимером, меченного ^{137}Cs , эквимольной смесью $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с MgO при обычной температуре. Концентрация полимера в растворе – менее 3 масс.%. Было показано, что в отсутствие полимеров матрицы не удовлетворяют требованиям к цементированным ТРО, т.е. имеют прочность ниже 50 кг/см^2 и скорость выщелачивания β -радионуклидов (^{137}Cs) $> 10^{-3} \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$. Все изученные полимеры анионной природы (лигносульфонат натрия, полистиролсульфонат натрия и полиакрилат натрия) снижают прочность матриц в 3-5 раз. Увеличивают прочность матриц до приемлемых значений полимеры: ДЭГ-1, крахмал и полиакриламид; наилучшие результаты по прочности для каждого из них получены при их содержании в отверждаемом растворе соответственно 1,1; 2,3 и 1,8 масс.%. Наилучшей упрочняющей добавкой является полиакриламид, при использовании которого прочность получаемых матриц составляет 73 кг/см^2 .

Исследованные полимеры практически не влияли на выщелачивание ^{137}Cs . Для снижения скорости выщелачивания ^{137}Cs до $10^{-4} \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ в отверждаемый раствор вводили сухой ферроцианид никеля-калия $\text{K}_{1,33}\text{Ni}_{1,33}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в количестве $5,3 \cdot 10^{-3}\%$ от массы матрицы. В итоге получили матрицы, содержащие 17% солей и удовлетворяющие требованиям к цементированным ТРО по прочности и выщелачиванию ^{137}Cs .

ОТВЕРЖДЕНИЕ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОТНУЮ КИСЛОТУ

Кононенко О.А., Милютин В.В.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4.
koa1978@mail.ru*

В процессе проведения технологических операций на радиохимических предприятиях и при эксплуатации АЭС образуются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), содержащие азотную кислоту. При переработке азотнокислых ЖРО их нейтрализуют раствором NaOH, упаривают, затем отверждают, как правило, методом цементирования.

В работе исследовали возможность замены для нейтрализации азотнокислых ЖРО NaOH на Ca(OH)₂ с целью уменьшения объема цементированных РАО. Для этого проводили включение в матрицы из портландцемента М500 (ПЦ), содержащих упрочняющие добавки, – диатомитовый порошок (ДП) и гидрофильный аэросил (ГАЭ) 45% раствора NaNO₃ (плотность – 1,37 г/мл) и 50% раствора Ca(NO₃)₂ (плотность – 1,50 г/мл). Исследованные растворы близки к насыщенным при 20°C. Было установлено, что при цементировании обоих растворов можно получить матрицы, удовлетворяющие требованиям к цементированным радиоактивным отходам по прочности, водостойкости и выщелачиванию ¹³⁷Cs, при водовязущем (В/В) отношении не выше 0,85. Для 50% раствора Ca(NO₃)₂ оптимально вязущее состоит из 82,2% ПЦ и 17,8% ДП, а для 45% раствора NaNO₃ – из 86% ПЦ, 8,5% ГАЭ и 5,5% ДП. Для В/В=0,85 с этими связующими на 60-е сутки твердения получают матрицы прочностью 70 кг/см² – при отверждении раствора Ca(NO₃)₂ и 58 кг/см² – при отверждении раствора NaNO₃, при этом седиментации связующего в процессе твердения не происходит в обоих случаях. При одинаковом В/В суспензии на основе 50% раствора Ca(NO₃)₂ – менее вязкие, чем суспензии на основе 45% раствора NaNO₃. Показано, что при В/В=0,85 объем образующихся твердых радиоактивных отходов, полученных из 50% раствора Ca(NO₃)₂, на 12 об. % меньше по сравнению с матрицами, полученными при цементировании 45% раствора NaNO₃.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что ЖРО, содержащие азотную кислоту, перед цементированием выгоднее нейтрализовать не традиционно применяемым для этой цели NaOH, а Ca(OH)₂ или CaCO₃, с последующим упариванием раствора до 50% концентрации по Ca(NO₃)₂.

ОЧИСТКА КОМПЛЕКСОНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ОТ КАТИОНОВ КОБАЛЬТА

Петров А.М., Корнейков Р.И., Аксенова С.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Мурманская область*

Результатом эксплуатации ядерных установок атомных электростанций является образование высокосолевых многокомпонентных жидких радиоактивных отходов (ЖРО), основной вклад в удельную активность которых вносят радионуклиды $^{134,137}\text{Cs}$, ^{60}Sr и ^{60}Co . Переработка таких ЖРО осложняется присутствием существенно превосходящих по содержанию в отношении радионуклидов (в частности, $^{134,137}\text{Cs}$ и ^{60}Sr), близких по химическим свойствам нерадиоактивных компонентов. Кроме того, наличие в ЖРО лигандов органических кислот (щавелевой, лимонной, этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА)) затрудняет выделение из растворов радионуклидов переходных металлов (в частности ^{60}Co), образуя с ними устойчивые в широком диапазоне значений pH соединения. Для выделения из многокомпонентных высокосолевых растворов $^{134,137}\text{Cs}$ и ^{60}Sr в промышленности применяются ионообменные процессы. Среди ионитов используются феррацианидные матрицы переходных металлов (избирательны к $^{134,137}\text{Cs}$), матрицы на основе диоксида марганца (III, IV) (избирательны к ^{60}Sr). Для выделения из растворов ^{60}Co , связанного с остатками органических кислот, предложена предварительная окислительная деструкция органической составляющей, с последующим выделением ^{60}Co известными методами, например, соосаждением. Такие методы энергетически затратны, например, окисление озоном.

Цель работы заключалась в разработке эффективного и простого в организации метода извлечения кобальта из технологических растворов, содержащих остатки органических кислот, на примере ЭДТА.

В основе данного метода лежит замещение кобальта в органическом комплексе на катионы металла, образующие с указанными органическими ацидолигандами более прочные соединения, чем катион кобальта, в частности, Fe^{3+} , с последующим выделением из раствора на носителе – свежесожденного в этом же растворе $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При этом содержание Fe^{3+} должно превышать содержание остатков органических кислот. Исследования проводили при разных длительности выдержки, температуре и равновесном значении pH ионного замещения катионов металлов. Установлено, что, несмотря на существенное различие в константах устойчивости Fe^{3+} и Co^{2+} с ЭДТА, замещение Co^{2+} на Fe^{3+} протекает крайне медленно. Так, при повышении времени выдержки с 3-х до 10-ти суток при $T=20^\circ\text{C}$ $\text{pH}=3$ степень извлечения кобальта при соосаждении $\text{pH}=12$ увеличивается с 56 до 72%. Экспериментально найдено, что увеличение температуры выдержки до 90°C приводит к повышению степени извлечения кобальта из раствора, что объясняется смещением равновесия в сторону замещения Co^{2+} на Fe^{3+} в органическом комплексе. Так, при 8 часовой термообработке раствора степень извлечения кобальта из раствора была выше 99%. Выявлено, что при понижении равновесного значения pH замещения до 2 при 10-ти дневной выдержке при $T=20^\circ\text{C}$ степень выделения Co^{2+} при соосаждении повышается и составляет 95%, что обусловлено большей устойчивостью комплексных соединений ЭДТА и Fe^{3+} , чем в при pH, равном 3. При образовании с органическим лигандом более устойчивого комплекса, в котором центральным ионом является $\text{Co}(\text{III})$, восстановление последнего до $\text{Co}(\text{II})$ предложено проводить введением в раствор водорастворимых соединений $\text{Fe}(\text{II})$ с последующим замещением в органическом комплексе катионов кобальта(II) на железо(III).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАО

Коробатова Н.М., Штенберг М.В., Королева О.Н.

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
456317, Челябинская обл., г. Миасс, тер. Ильменский заповедник
n.korobatova@yandex.ru

Для иммобилизации РАО используют различные матрицы, в частности, применяют пористые материалы. Известен способ использования для таких целей пенокорунда¹. Также используются материалы на основе пористых стеклянных матриц, например, алюмоборосиликатного стекла².

В данной работе мы проводили исследования натриевой германоборосиликатной системы. Германий способен менять свое координационное число в зависимости от состава, что приводит к разнообразию структур, существующих в стеклах. Целью нашей работы было определить, как влияет изменение соотношения оксидов SiO_2 и GeO_2 на структуру исходного стекла и характеристики пористых материалов. Мы синтезировали исходные стекла составов $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 23\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (70-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{GeO}_2$, где $x = 14, 35, 42$ мол. %, а также $12\text{Na}_2\text{O} \cdot 33\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (55-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{GeO}_2$, где $x = 36,7, 55$ мол. %. Исследования проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Из полученных образцов синтезировали пористые стекла. Методом азотной порометрии определили характеристики полученных материалов (табл. 1).

В работе отмечено влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ на структуру исходного стекла, а также на характеристики пористого стекла. Отмечено что вторичный германий не осаждается в процессе кислотного выщелачивания при синтезе пористого стекла. Новый пористый материал обладает значительными удельной поверхностью и мезопористостью, что делает его перспективным в качестве использования для инкапсуляции жидких и газообразных радиоактивных отходов.

Таблица 1. Характеристики пористых германо-силикатных стекол

Образец	Уд. пов-ть, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
$56\text{SiO}_2 \cdot 14\text{GeO}_2$	37,1	0,012	0,007
$35\text{SiO}_2 \cdot 35\text{GeO}_2$	61,4	0,040	0,013
$28\text{SiO}_2 \cdot 42\text{GeO}_2$	141,5	0,085	0,026
$18,3\text{SiO}_2 \cdot 36,7\text{GeO}_2$	147,5	0,130	0,042
55GeO_2	120,6	0,098	0,035

Литература

- Захаров М.А., Потемкина Т.И., Козарь А.А. *Неорганические материалы*, 1993, **29** (3), 379.
- Abbasi A., Davarkhan R., Avanes A., Yadollahi A., Ghannadi-Maragheh M., Sepehrian H. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, **30**, 369.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-17-20005.

ПЕРЕВОД ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИТИЙ И БЕРИЛЛИЙ, В БЕЗОПАСНОЕ СОСТОЯНИЕ

Коробейников Д.А.^а Семенов А.А.,^а Аникин А.С.,^а Букин А.Н.,^{а,б} Лизунов А.В.,^а
Хватов Д.М.,^а Шевердяев М.С.^а

^а АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара», 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5А,
asanikin@bochvar.ru

^б Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва
Миусская пл., 9

Развитие термоядерной энергетики предполагает активное использование как трития, являющегося одним из компонентов термоядерного горючего, так и бериллия, материала облицовки первой стенки токамаков. Как бериллий, так и тритий представляют существенную опасность в связи со своей высокой токсичностью. Перспектива образования больших количеств отходов, содержащих бериллий и тритий, требует комплексного подхода к решению этой проблемы. В качестве универсальной матрицы для иммобилизации бериллия и трития были выбраны цементобетонные составы. Исследовано влияние пластифицирующих добавок на физико-механические свойства цементобетонных матриц и на выщелачивание из них бериллия и трития.

Показано, что при иммобилизации бериллия в цементобетонных матрицах пластифицирующие добавки играют очень важную роль. При их использовании эмиссия бериллия, заключенного в матрицу, существенно снижается, повышаются прочность цементобетонного камня, его водонепроницаемость и морозостойкость. Показано, что введение суперпластификаторов из класса поликарбоксилатов повышает адгезию цементобетонного камня по отношению к нерастворимому в воде оксиду бериллия. Установлено, что в форме фторбериллата аммония бериллий вплоть до концентраций 7,43 граммов бериллия на литр надежно удерживается цементобетонной матрицей на основе портландцемента ПЦ 500-Д0-Н, модифицированной такими добавками. После выдержки в воде образцов, содержащих 11,1 г/л бериллия, в течении года концентрация бериллия в растворе уже существенна и достигает 0,3 мг/л. Иммобилизация бериллия модифицированной матрицей носит пороговый характер, а при отсутствии в бетоне добавок эмиссия бериллия линейно растет с увеличением его концентрации в образцах во всем диапазоне. Выявлена заметная корреляция выщелачивания бериллия с процессом выщелачивания алюминия, тогда как с выщелачиванием других макрокомпонентов бетона корреляции не наблюдается. В качестве наиболее вероятных минеральных форм бериллия в составе цементного камня выделены эвклаз, бавенит, аминовит, а также лейфит и миларит.

Исследования иммобилизации трития в форме тритированной воды цементобетонными матрицами на основе различных вяжущих показали, что удержание трития в них слабое, оно почти не зависит от состава бетона и наличия в нем пластифицирующих добавок. Для иммобилизации трития и длительного хранения тритированных отходов в составе цементобетонных матриц рекомендовано использовать в качестве дополнительного барьера металлические емкости, препятствующие выходу трития в окружающую среду вплоть до его полного радиоактивного распада. При иммобилизации отходов, содержащих тритий, могут быть использованы более простые цементобетонные составы, не содержащие пластифицирующих добавок. Если отходы, помимо трития, будут содержать также нерадиоактивный бериллий, то целесообразно использовать модифицированные цементобетонные составы и также заливать их в герметичные металлические емкости. Разработаны технологические регламенты по цементированию отходов АО «ВНИИНМ».

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ОКСИДОВ B_2O_3/SiO_2

Неволина Л.А., Штенберг М.В., Королева О.Н.

*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
456317, Челябинская обл., г. Миасс, тер. Ильменский заповедник
l_shabunina@mail.ru*

Боросиликатные стекла и стеклокерамические материалы являются одной из форм для иммобилизации радиоактивных отходов. Главным вопросом при использовании такого вида матриц является устойчивость под воздействием pH среды и РТ-условий¹⁻³.

В данной работе проведены исследования модельных боросиликатных стекол после термического воздействия для выяснения особенностей их кристаллизации в зависимости от соотношения стеклообразующих оксидов B_2O_3/SiO_2 . Были синтезированы стекла системы $K_2O-B_2O_3-SiO_2$, содержащие 30 мол. % K_2O при различном соотношении B_2O_3/SiO_2 . Полученные образцы были измельчены и подвергнуты термической обработке 500 °С в течение 24 часов. Для исходных и термически обработанных стекол были зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния света и выполнен рентгенофазовый анализ.

Боросиликатные стекла с содержанием B_2O_3 в количестве 60 мол. % характеризуются наибольшей степенью кристалличности. При этом в исходном стекле отмечается максимальное количество триборатных структурных группировок и асимметричных боратных треугольников с немостиковыми атомами кислорода. При термическом воздействии в данном стекле образуются кристаллогидраты бората калия. Изменение соотношения стеклообразующих оксидов в составе стекла приводит к изменению типа преобладающей кристаллической фазы. В стеклах с содержанием B_2O_3 в количестве 30 мол. % образуется дисиликат калия и дендриты водного бората калия. При более низком содержании оксида бора (20 мол. %) стекло не имеет следов кристаллизации, боратнокремниевый каркас образует полимеризованную сетку, относительно равномерно вмещающую модифицирующие элементы. Таким образом, стекло, содержащее 20 мол. % B_2O_3 , является наиболее устойчивым к термическому воздействию.

Литература

1. Corkhill C.L., Cassingham N.J., Heath P.G., Hyatt N.C. *International Journal of Applied Glass Science*, 2013, **4** (4), 341.
2. Matzke H. Vernaz E. *Journal of Nuclear Materials*, 1993, **201**, 295.
3. Zhu H., Wang F., Liao Q., Wang Y., Zhu Y. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, **249**, 122936.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-17-20005.

БЕНТОНИТЫ МИНУСИНСКОЙ ВПАДИНЫ (РЕСП. ХАКАСИЯ) КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ

Королева Т.А.,^а Закусина О.В.,^а Морозов И.А.,^а Закусин С.В.,^{а,б} Крупская В.В.^{а,б}

^а ИГЕМ РАН, г. Москва, Старомонетный пер., д. 35, 119017,
tanakoro@yandex.ru

^б МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, 119991

Бентониты обладают уникальными свойствами, и поэтому рассматриваются в большинстве концепций подземных геологических захоронений радиоактивных отходов (ПГЗРО) в кристаллических породах. В России на настоящий момент разрабатываются различные компоновки системы инженерных барьеров безопасности (ИББ), где в качестве одного из компонентов предполагается бентонитовая глина. Месторождения Минусинской впадины (республика Хакасия): 10й Хутор, Бентойское и Карасукское, наиболее перспективны по свойствам бентонитов и по своей логистике. Все они являются одновозрастными, имеют диагенетическое происхождение, располагаются в пределах развития визейских (C_1v) образований континентальной туфо-песчаноглинистой угленосной формации и имеют достаточно большой возраст для набухающих бентонитов.

Месторождение 10-й Хутор эксплуатируется в настоящий момент, и по темпу добычи его запасы, скорее всего, иссякнут к моменту ввода в эксплуатацию ПГЗРО. Два других месторождения – Бентойское и Карасукское, еще готовятся к вводу в эксплуатацию. Для обоснования безопасности ПГЗРО на участке «Енисейский» уже проводятся работы по изучению строения и свойств бентонитов месторождения 10-й Хутор. Одной из актуальных задач по выбору материалов для ИББ является оценка возможности переноса результатов, полученных для бентонитов месторождения 10-й Хутор, на участки месторождений Бентойское и Карасукское. Таким образом, целью данного исследования является сравнение состава и строения монтмориллонита, как основного компонента бентонитовых глин месторождений 10-й Хутор, Бентойское и Карасукское. В задачи исследования входило: анализ изменения содержания монтмориллонита, получение численных данных о составе 2:1 слоя, изоморфных замещений, величине заряда и его распределении между октаэдрическими и тетраэдрическими сетками, а также получение данных о влиянии строения монтмориллонита рассматриваемых месторождений на изоляционные свойства бентонитов.

Проведенные исследования выявили вариации содержания монтмориллонита из бентонитов различных пластов и месторождений, а также небольшие варианты в изменении состава 2:1 слоя, которые сказываются на величине ЕКО и, как следствие, на величине давления набухания. Одними из важнейших результатов проведенной работы можно считать отсутствие видимых следов иллитизации, что ранее указывалось в работе [1], и довольно близкий состав монтмориллонита в изученных пластах месторождений. Таким образом, проводимые испытания свойств и эволюции бентонитов м-я 10-й Хутор могут быть впоследствии, после проведения тестовых испытаний, перенесены на бентониты других месторождений данной провинции.

Литература

1. Belousov P., Chupalenkov N., Christidis G.E., et al. (2021). Carboniferous bentonites from 10Th Khutor deposit (Russia): Composition, properties and features of genesis. Applied Clay Science, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106308>

Работа подготовлена при финансовой поддержке РФФ, проект №22-17-00252.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ НОВЫХ ВАНДАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Корытцева А.К., Плюснина У.Е., Сметанина К. Е, Литонова Н.С., Орлова А.И.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»
603022, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23,
koak@mail.ru*

Работа направлена на разработку и исследование новых кристаллических материалов, предназначенных для иммобилизации радиоактивных компонентов и отходов различной степени сложности. С этой целью в нашем коллективе исследуются соединения со структурами природных минералов монацита, коснарита, лангбейнита, витлокита, поллуцита, циркона, обладающих высокой изоморфной емкостью [1]. На их основе получены ортофосфаты, содержащие в своем составе актиниды, продукты деления тяжелых ядер (лантаниды, цезий, стронций, барий, рубидий, тантал, др.), «технологические» элементы (железо, алюминий, цирконий, никель, др.), найдены их характеристики устойчивости по отношению к разрушающим факторам природного и техногенного происхождения. Данное исследование является продолжением ранее начатых исследований, направленных на создание более широкой группы неорганических соединений с тетраэдрическими оксоанионами XO_4 , где X – атомы в состояниях окисления 5+, и высокоустойчивых в экстремальных условиях новых керамических материалов на их основе.

Впервые получены тройные ортованадаты лантаноидов составов $CaLnZr(VO_4)_3$ ($Ln=Yb, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd$). Синтез образцов осуществляли осаждением их метаванадатом аммония из кислых растворов соответствующих солей кальция, лантаноидов и циркония, с последующим отжигом прекурсоров при температурах до 900°C. Проведено исследование влияния режимов синтеза на фазовый состав и уровень дисперсности порошков. Выработаны рекомендации по оптимальному режиму синтеза указанных соединений.

Закономерности структурообразования и свойства порошков ванадатов исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, растровой электронной микроскопии. Для сравнения условий фазообразования синтезированы также простые ортованадаты составов $LnVO_4$ ($Ln = Yb, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd$). Установлены зависимости кристаллографических параметров от катионных составов и их соотношений.

Показано, что как тройные, так и простые ванадаты кристаллизуются в структурном типе циркона, независимо от радиуса лантаноида. Это является их отличием их ортофосфатов аналогичных составов, которые кристаллизуются в структурном типе монацита в случае крупных катионов (Eu-La) и в структурном типе циркона в остальных случаях. Подобная разница связана с большим радиусом ванадат-иона по сравнению с фосфат-ионом.

Литература

1. Orlova A. I., Ojovan M. I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization, 2019, 12, 2638.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21–13–00308 «Высокоустойчивые керамические материалы на основе сложных соединений с тетраэдрическими оксоанионами XO_4 : моделирование, строение, свойства и научные основы новых технологий синтеза».

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ ТРО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ, СОДЕРЖАЩИХ ИЗДЕЛИЯ ИЗ РЕЗИНЫ, ФТОРОПЛАСТА, ПЛАСТИКОВ

Кошечев А.М.^а, Алекберов З.М.^а, Виданов В.Л.^б, Шадрин А.Ю.^а

^а *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А.А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д.5а;
AnMKoscheev@bochvar.ru*

^б *АО «Прорыв», 107140, г. Москва, ул. М. Красносельская, д 2/8, корп.4*

В процессе эксплуатации радиохимических производств образуются нетехнологические твердые радиоактивные отходы, в том числе ТРО аналитических лабораторий, обращение с которыми представляет собой наиболее сложную проблему в силу многообразия типов материалов. К таким отходам относятся кюветы, вials и лабораторная посуда с однократным использованием, изготовленные из пластика (полипропилен, фторопласт) или стекла, а так же СИЗ и обтирочный материал (одноразовые и камерные каландровые перчатки, т.е. резина, ветошь и бумага). Уровень загрязнения подобных ТРО по ОСПОРБ-99/2009 можно оценить, как САО, ориентировочное загрязнение резиновых изделий не превышает $10^4 - 10^5$ Бк/кг. Для перевода данного класса ТРО в категорию НАО необходимо снизить количество содержащихся в них актиноидов, в частности, Pu так, чтобы удельная активность отходов составляла не более 10^3 Бк/кг. Отмывка от ДМ таких изделий методом погружения не эффективна из-за нахождения загрязнения внутри порового пространства, куда проникновение дезактивирующих растворов затруднительно.

Целью работы являлась проверка возможности использования сверхкритических флюидов для дезактивации (переработки) нетехнологических ТРО аналитической лаборатории, содержащих изделия из резины (камерные перчатки из каландровой резины, уплотнительные элементы, одноразовые перчатки), фторопласта, полипропилена.

Все материалы нарезались на плоские образцы круглой формы диаметром 14 мм. В работе использовался рабочий раствор нитрата Pu(IV) концентрацией 20 мг/л и концентрацией азотной кислоты около 0,8 моль/л. На образцы материалов с одной стороны наносилось 10 мкл препарата, содержащего нитрат Pu(IV). Образцы материалов высушивались в вытяжном шкафу в течение не менее 10 дней. После выдержки проводилось прямое определение активности образцов на альфа-спектрометре, а также после процесса дезактивации.

В качестве дезактивирующего состава использовали ТБФ, насыщенный азотной кислотой до 4 моль/л, который растворяли в сжиженном и сверхкритическом CO₂.

Изучали влияние температуры, давления и времени выдержки на эффективность удаления плутония с поверхности образцов полимерных материалов.

В результате проведенных исследований установлено, что:

- наиболее эффективно дезактивация протекает при увеличении давления до 25 МПа для всех видов данных материалов;
- длительное время выдержки в экстракционном аппарате негативно сказывается на степени дезактивации;
- для фторопласта повышение температуры до 80 °С способствует удалению плутония с поверхности образцов, для резины, напротив, наиболее эффективно дезактивация проходит при более низких температурах – от критической (34 °С) до 50 °С.

Эффективность использования СФ дезактивации для изделий из резины и пластиков позволит примерно в 10 раз снизить количество плутония, направляемого в РАО, а так же обеспечить перевод большинства исследуемых отходов лаборатории из категории САО в категорию НАО.

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ РАО С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ И МЕТОДА ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Варлаков А.П.,^а Жеребцов А.А.,^б Германов А.В.,^а Маряхин М.А.,^а Крапивина М.К.^а

^а АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», 123098, Москва, улица Рогова, 5а,
APVarlakov@bochvar.ru

^б АО «Прорыв», 107140, Москва, Малая Красносельская ул., 2/8

Кондиционирование ЖРО, содержащих бораты и сульфаты, ПАВ и органические вещества, тритий, отработанные ионообменные смолы может быть проведено с использованием минеральных вяжущих материалов (цементов). Достоинствами технологии является дешевизна, отсутствие вторичных отходов, устойчивость матриц к выщелачиванию, термическим и радиационным нагрузкам [1, 2].

В качестве матриц для иммобилизации РАО были использованы шлакощелочные вяжущие на основе металлургических шлаков, при гидратации и твердении которых образуются системы с геополлимерной структурой, обладающие высокими физико-механическими свойствами и гидролитической устойчивостью.

Улучшение свойств цементной матрицы за счет снижения водоцементного отношения, уплотнения структуры, сокращения объема пор и снижения содержания свободной воды достигнуто применением метода горячего изостатического прессования (ГИП). Проведены исследования по иммобилизации в цементные матрицы солевых ЖРО, содержащих тритий, методом ГИП, оценка влияния параметров синтеза и радиационных нагрузок на их свойства и структуру.

В результате испытаний цементных компаундов на механическую прочность, морозостойкость, химическую стойкость установлено соответствие их свойств регламентированным требованиям. Прочность на сжатие образцов составляла до 120 МПа. Скорость выщелачивания радионуклидов цезия составляла $^{137}\text{Cs } 10^{-6} - 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$. Цементные компаунды были подвержены воздействию ионизирующего излучения до значений поглощенной дозы 1ГГр и 10^{19} расп./г. В результате испытаний на радиационную стойкость потеря прочности на сжатие составила не более 20%, под действием радиационных нагрузок образцы сохраняли фазовый состав и структуру.

С целью оптимизации технологического процесса для иммобилизации отходов в виде солевого плава и отработанных ионообменных смол проведены предварительные испытания по синтезу матриц путем горячего прессования, которое представляет собой одновременное механическое прессования и термическую обработку цементной смеси в металлической капсуле. Получены физико-химические характеристики матрицы: прочность на сжатие до 50 МПа при степени наполнения солевым плавом до 50 % по весу и ионообменной смолой до 50 % по объему.

Литература

1. Жеребцов А.А., Капустин В.В., Варлакова Г.А. [и др.] // Атомная энергия. 2019. Т. 127. Вып. 6. С. 328 – 331.
2. Варлаков А.П., Германов А.В., Маряхин М.А. [и др.] // Атомная энергия. 2021. Т. 130. Вып. 4. С. 218 – 222.

ПРИМЕНЕНИЕ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ФОРМ U(VI) ПРИ СОРБЦИИ НА ГЛИНАХ РАЗНОГО СОСТАВА

Крот А.Д.,^а Власова И.Э.,^а Семенкова А.С.,^а Кадакина А.В.,^а Романчук А.Ю.,^а Тригуб А.Л.^б

^аМГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3
anna.d.krot@gmail.com

^бНИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова 1

Низкая водопроницаемость и хорошие сорбционные свойства по отношению ко многим радионуклидам позволяют рассматривать глины как перспективный материал для барьерных систем при захоронении радиоактивных отходов. Кроме того, ввиду широкой распространенности глин в природе, при исследовании поведения радионуклидов в окружающей среде возникает задача изучения их взаимодействия, а именно: структуры образуемых поверхностных комплексов, их устойчивости, миграционных свойств и превращений при изменении внешних условий. Особенное внимание уделяется техногенному урану, как наиболее частому загрязнителю окружающей среды в результате человеческой деятельности в области ядерной промышленности за последние десятилетия.

Действенным методом для определения типов поверхностных комплексов является спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS, X-Ray Absorption Spectroscopy). Анализ области дальней тонкой структуры (EXAFS, Extended X-Ray Absorption Fine Structure) позволяет определить типы атомов в локальном окружении урана и расстояния до них. Основываясь на этих данных, можно строить предположения о характере образуемых комплексов, их устойчивости и миграционных свойствах. Для исследования сорбированных комплексов этот метод оказывается особенно важным, поскольку такие системы с крайне низкой концентрацией урана и отсутствием упорядоченности структуры изучать лабораторными методами затруднительно.

В данной работе методом спектроскопии рентгеновского поглощения были определены параметры локального окружения урана в сорбированных комплексах на глинах месторождений Зырянское, Таганское, Катч, Вайоминг, в разных условиях pH среды и концентраций урана. Структура локального окружения – последовательность координационных сфер, и типы атомов в них – для всех образцов одни и те же. Однако, в зависимости от состава глины, межатомные расстояния варьируются в характерных диапазонах. Экваториальная координационная сфера расщеплена на две с расстояниями 2.24-2.31 Å и 2.40-2.46 Å. Координационные сферы атомов Si/Al поверхности глины расположены на расстояниях, изменяющихся в более широких пределах: ~ 3.15, 3.4 и 3.6 Å для бидентатной и монодентатной координации.

В работе было показано, что при сорбции на глинах различных месторождений образуется несколько типов комплексов, вклад которых изменяется при изменении значения кислотности среды и состава глины. Для подтверждения предполагаемых по межатомным расстояниям структур дальнейшим шагом представляется компьютерное моделирование этих систем. Расчет разных структурных конфигураций и их соотнесение со спектрами позволит надежно определять типы поверхностных комплексов в значимых для окружающей среды системах и условиях.

Авторы благодарны проф. д.ф.-м.н. Кристине Квашниной и к.г.-м.н. Елене Базаркиной за помощь в измерениях XAS в Европейском центре синхротронных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-73-20051.

ПРОГРАММА ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ НА УЧАСТКЕ «ЕНИСЕЙСКИЙ»

Крупская В.В.^{а,б}, Закусина О.В.^а, Закусин С.В.^{а,б}, Тюпина Е.А.^в, Савельева Е.А.^г, Уткин С.С.^г

^а ИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный переулок 35,
o.zakusina@yandex.ru

^б МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1,

^в РХТУ имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9,
^г ИБРАЭ РАН, 115191, Москва, Большая Тульская ул. 52

Инженерные барьеры безопасности в совокупности с естественными должны, с одной стороны, ограничивать выход радионуклидов за установленные пределы, с другой – обеспечивать защиту уже РАО от неблагоприятных внешних воздействий и, по возможности, от непреднамеренного вторжения человека. В работе представлен ретроспективный взгляд на планирование мероприятий по созданию системы инженерных барьеров безопасности ПГЗРО на участке «Енисейский» (Красноярский край). Эти мероприятия включают в себя работы по обоснованию выбора материала для буферной зоны и обратной засыпки тоннелей и шахт с учетом наиболее перспективных компоновок подземной части пункта захоронения.

Главные задачи – получение численных характеристик эволюции состава, строения и свойств материалов ИББ в модельных условиях ПГЗРО, а также обеспечение научно-методического сопровождения работ по оценке критериев приемлемости уплотненных (компактированных) материалов ИББ и обоснования выбора этих критериев. Несмотря на остающиеся вариации в разрабатываемых концепциях, нами были сформулированы функции безопасности, которые должны обеспечиваться материалами буферной зоны ПГЗРО, а также составлен и проанализирован список свойств и характеристик, которые обеспечивают достижение буферным слоем требуемых функций безопасности. Принципиально показано, что достижение большинства требуемых показателей при создании уплотненных материалов и при реализации ряда геотехнических решений возможно.

Важным аспектом работы по ИББ является не только получение данных для моделирования, но и собственно проведение моделирования эволюции системы ПГЗРО в прогнозируемых условиях, разработка и тестирование комплексных моделей. Для этого была создана система моделирования, предполагающая развитие по мере получения новых данных, для оценки безопасности ПГЗРО, которая будет использована на последующих этапах разработки ИББ. Кроме того, реализовываются долгосрочные лабораторные и модельные эксперименты по эволюции глинистых материалов в прогнозируемых условиях ПГЗРО, численные результаты которых будут использованы при моделировании эволюции системы ИББ на заданную перспективу времени.

Проводимые исследования позволят скорректировать развиваемые модели, сузить фронт работ на последующих этапах и оптимизировать план дальнейших исследований по созданию системы инженерных барьеров безопасности.

Разработка программы проводилась в рамках реализации «Комплексной программы исследований в обоснование долговременной безопасности захоронения РАО и оптимизации эксплуатационных параметров (Красноярский край)». Исследование эволюции СИБ проводится частично за счет гранта РНФ (проект № 22-17-00252).

ОПЫТ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СМЕШАННЫХ НИТРИДОВ УРАНА, ПЛУТОНИЯ, АМЕРИЦИЯ И НЕПТУНИЯ

Кузин М.А., Абрамов С.В., Льопа С.В.

АО «ГНЦ НИИАР», 433510, г. Димитровград Ульяновской обл.,
Западное шоссе, 9
DisputFuzzy@niiar.ru

Накопление долгоживущего радионуклида америция-241 в продуктах переработки отработавшего ядерного топлива обуславливает необходимость поиска методов минимизации или стабилизации его количества. Одним из возможных вариантов решения данной проблемы является вовлечение америция в топливные композиции на основе смешанных нитридов урана и плутония. Наиболее изученной, экспериментально обоснованной для реализации в промышленных масштабах является технология карботермического синтеза и спекания таблеток смешанных нитридов урана, плутония.

Целью работы является изготовление и исследование таблеток смешанных нитридов урана, плутония, америция и нептуния.

В результате выполнения работ получены данные по содержанию америция в СНУП топливе при различных параметрах процессов; изготовлены и протестированы партии таблеток с исходным содержанием америция 0,4; 0,7 и 1,1% масс, получены образцы с плотностью до 12,6 г/см³. Металлографические исследования показали, что Np и Am, в общем, равномерно распределены по сечению таблеток. Массовая доля Np в сумме изотопов U, Pu и Np не изменяется при выбранных технологических режимах изготовления экспериментальных партий. Существуют условия, при которых массовая доля Am в таблетках не уменьшается как относительно содержания Am в оксидах актинидов перед синтезом, так и относительно его содержания в шашках после карботермического синтеза до спекания. Также при определённых содержаниях Am наблюдается снижение его концентрации на периферии относительно центра таблетки после спекания.

Работа выполнена в рамках проектного направления «Прорыв».

ОБРАЩЕНИЕ С ФОСФАТНЫМИ И ХЛОРИДНЫМИ ОТХОДАМИ ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

Кузин М.А., Томилин С.В.

*АО «ГНЦ НИИАР», 433510, г. Димитровград Ульяновской обл.,
Западное шоссе, 9
DisputFuzzy@niiar.ru*

При переработке отработавшего оксидного уран-плутониевого ядерного топлива пироэлектрохимическим методом по «Димитровградскому пирохимическому процессу» (DDP) образуются два основных вида твёрдых высокоактивных отходов: отработавший электролит (солевой плав хлоридов щелочных металлов NaCl-2CsCl), используемый в качестве среды-растворителя, и фосфатный осадок, образующийся при регенерации электролита. Регенерацию электролита проводят с целью многократного его использования в технологическом цикле.

Целью работы является анализ опыта обращения с фосфатными и хлоридными отходами пироэлектрохимической переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах.

В данной работе описан опыт остекловывания высокоактивных фосфатных осадков совместно с отработавшим электролитом с предварительной его конверсией в метафосфаты и без конверсии. Результаты исследований гидролитической и термической стойкости стеклоподобных образцов, полученных в результате остекловывания отработавшего плава, содержащего хлориды щелочных металлов и фосфатного концентрата, в алюмофторфосфатной стекломатрице позволяют рекомендовать её для кондиционирования данных видов отходов с целью получения химически и термически стойких стеклоподобных материалов.

ОРГАНИЗАЦИЯ И ВЕДЕНИЕ МОНИТОРИНГА РАДИАЦИОННОЙ ОБСТАНОВКИ ПРИ ВЫВОДЕ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЯРОО

Кузнецов А.Ю.^а, Бочаров К.Г.,^б Мамакина Н.В.^а

^а ЧУ «СГИК Росатома», 119180, Москва, Старомонетный пер., д.26

A_Quznetsov@mail.ru

^б Госкорпорация «Росатом», 119017, Москва, ул. Б.Ордынка, д. 24

Особое внимание при работах на объектах использования атомной энергии уделяется мониторингу радиационной обстановки. Вывод из эксплуатации является завершающей стадией жизненного цикла объектов использования атомной энергии, при проведении работ по выводу из эксплуатации ядерных и радиационноопасных объектов (ВЭ ЯРОО) состав и частота радиоактивных выбросов будут изменяться с течением времени и, в конечном итоге, прекратятся после окончания работ.

Дезактивация, демонтаж, обращение с отходами при ВЭ ЯРОО могут привести к потенциальному появлению радиоактивных веществ в окружающей среде. Также при выводе из эксплуатации весьма вероятно появление поверхностных рассредоточенных источников радиоактивного загрязнения, которые сложно контролировать, поэтому мониторинг радиационной обстановки приобретает дополнительное значение.

Ответственность за обеспечение безопасности работ по выводу из эксплуатации на своей площадке несет эксплуатирующая организация. Организация мониторинга радиационной обстановки в санитарно-защитной зоне и зоне наблюдения также является обязанностью эксплуатирующей организации. Отдельной задачей является мониторинг содержания радионуклидов в техногенных объектах (наружные поверхности стен, территория, прилегающая к объекту вывода).

В докладе приводится анализ организации и ведения мониторинга радиационной обстановки при проведении работ по выводу из эксплуатации и реабилитации территорий по позициям:

- Организация мониторинга радиационной обстановки при выводе из эксплуатации (реабилитации территорий);
- Объем мониторинга радиационной обстановки согласно проектной документации (рабочей документации, проекта производства работ или иной документации, по которой проводятся работы);
- Фактический объем мониторинга радиационной обстановки.

Опыт ведения работ по ВЭ ЯРОО показывает, что эксплуатирующие организации весьма ответственно подходят к обеспечению безопасности проведения работ, что выражается, в частности, в значительном превышении фактического объема мониторинга радиационной обстановки проектных показателей.

ОПЫТ ИСПЫТАНИЙ И ПРИМЕНЕНИЯ НА ФГУП «ПО «МАЯК» РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ДЕЗАКТИВАЦИИ

Кузнецова Н.А., Сахненко О.А., Козина Ю.В., Иванов И.А., Комаров А.А.

*ФГУП «ПО «Маяк», 456784, Челябинская область, г. Озёрск, ул. Ленина 31,
cpl@po-mayak.ru*

ОТИ НИЯУ МИФИ, 456783, Челябинская область, г. Озёрск, пр. Победы 48, oti@mephi.ru

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. Однако, из-за жестких требований к объемам и составу образующихся вторичных жидких радиоактивных отходов (далее – ЖРО) и разрешенным нормам остаточного загрязнения поверхности оборудования, поступающего после дезактивации на ремонтный участок, продолжительность отмытки увеличилась, а цикличность использования растворов стала выше рекомендованной.

Поэтому на протяжении последних лет на ФГУП «ПО «Маяк» проводятся работы по апробации различных методов дезактивации применительно к радиоактивно загрязненному оборудованию и изделиям радиохимического и химико-металлургического производств.

В работе представлен опыт испытаний следующих методов дезактивации: гидроабразивной, гидроструйной, лазерной, гидро-кавитационной, ультразвуковой и с применением травильных паст и пленочных композиций.

Большинство представленных методов обеспечивают качественную дезактивацию оборудования и металлических радиоактивных отходов (далее – МРАО), по уровню поверхностного радиоактивного загрязнения относящихся к категории низко-активных твердых радиоактивных отходов (далее – НАО). Данные методы могут быть использованы с целью снижения категоричности МРАО с НАО до ОНАО и перевода последних в категорию металлолома.

Показано, что ультразвуковая отмытка является наиболее высокоэффективным методом дезактивации и позволяет дезактивировать оборудование до уровней остаточного загрязнения, соответствующего фоновым значениям радиометрической установки. Установлено, что ультразвуковая дезактивация сокращает время проведения процесса в среднем от 40 до 70 раз, а объемы вторичных ЖРО до 50 раз.

ПРИМЕНЕНИЕ КАМЕННОЛИТЫХ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ОСТЕКЛОВАННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Кулемин В.В., Красавина Е.П., Кулюхин С.А., Румер И.А., Неволин Ю.М.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН), Россия, 119071, г. Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4,
kulem-ipc@yandex.ru*

Одно из направлений, рассматриваемое многими специалистами, как основное для высокоактивных отходов, – это остекловывание [1]. Остеклованные отходы должны быть размещены в контейнеры. Одним из перспективных материалов для изготовления контейнеров является каменное литье, обладающее радиационной и коррозионной стойкостью, водостойкостью, свойством не разрушаться под воздействием температуры 400-500⁰С, хорошей способностью к формованию. Из-за различий в коэффициентах термического расширения стекла и каменного литья (могут различаться в 3 раза) при остывании заполненного контейнера неизбежно возникновение напряжений на каких-либо участках соприкосновения стекла и материала контейнера и, вследствие этого, возможное растрескивание, как стеклоблока, так и камнелитого контейнера. Для устранения этого недостатка предлагается между внутренними стенками контейнера и стеклоблоком использовать футеровку из минеральной ваты (рис.1).

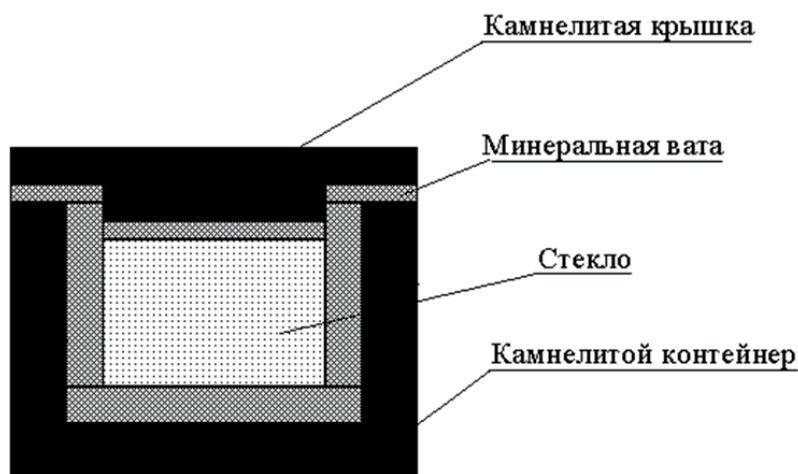


Рисунок 1. Расположение стеклоблока в камнелитом контейнере

Литература

1. Землянухин В.И., Ильенко Е.И., Кондратьев А.Н. и др. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. М., 1983-278 с, стр.180.

ОТВЕРЖДЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНОГО РАФИНАТА ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ТПЭ/РЗЭ В МКФ КОМПАУНД

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

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19
kulikova.sveta92@mail.ru*

В настоящее время Россия ориентирована на двухкомпонентную атомную энергетику и переработку ОЯТ в рамках замкнутого ЯТЦ, в рамках которого необходимо обеспечить выделение делящихся урана и плутония для их рециклирования в виде смешанного топлива, а также фракционирование образующихся ВАО для сокращения объемов отходов для геологического захоронения. В результате фракционирования будут получены отдельные фракции рафината, в том числе высокоактивный рафинат после выделения ТПЭ/РЗЭ (фракция ПД), содержащий короткоживущие нуклиды Cs, Sr и другие ПД для длительной выдержки с целью перевода в категорию РАО 3-го класса для приповерхностного захоронения. При этом образующиеся РАО должны быть кондиционированы путем отверждения с использованием устойчивых матриц. Ранее нами показано, что магний-калий-фосфатная (МКФ) матрица $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ может стать универсальным и эффективным материалом, применение которого позволит эффективно кондиционировать отходы разного химического и радионуклидного состава [1].

В данной работе синтезированы образцы МКФ компаунда, содержащие 23 масс.% волластонита ($CaSiO_3$), после отверждения имитаторов рафината после отделения ТПЭ/РЗЭ, в том числе содержащего железо (как вариант рафината в случае реализации «Железного» Пурекс-процесса переработки ОЯТ). Показана возможность нейтрализовывать кислый раствор-имитатор рафината порошком MgO , что позволяет уменьшить объем образующегося компаунда. Установлено, что МКФ матрица является основной кристаллической фазой всех синтезированных образцов. Отмечена высокая прочность на сжатие образцов МКФ компаунда, которая составляет 25-50 МПа. Показано, что исследованные образцы МКФ компаунда после нагревания до 450 °С не имели видимых трещин, а их прочность на сжатие соответствовала нормативным требованиям для стеклоподобного компаунда (не менее 9 МПа). Установлено, что равномерность МКФ компаундов с иммобилизованными имитаторами рафината по макрокомпонентам (калий, магний, фосфор и натрий) находится в допустимых пределах $\pm 10\%$. Показано, что все, как исходные, так и термообработанные образцы МКФ компаунда – обладают высокой устойчивостью к выщелачиванию радионуклидов в тесте ГОСТ Р 52126-2003.

Литература

1. Винокуров С.Е., Куликова С.А. *Химическая промышленность сегодня*, 2019, **3**, 34.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ В ПЛАВЕ КАМЕННОГО ЛИТЬЯ И СИЛИКАГЕЛЯ

Кулюхин С.А., Мартынов К.В., Кулемин В.В., Неволин Ю.М.,
Красавина Е.П., Румер И.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук, Москва,
Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
kulyukhin@ipc.rssi.ru*

Ранее нами установлено, что в результате сплавления базальта с SiO_2 получают камнелитые матрицы (КМ), содержащие в качестве основных фаз стекло, кварц и шпинель. В то же время при сплавлении базальта с SiO_2 , содержащим UO_3 , образуются КМ, основными фазами которых являются не расплавившиеся фрагменты SiO_2 , обранные дендритовидными кристаллами, и базальтовое стекло с включениями новообразованных кристаллов шпинели. В системе присутствуют 2 типа стекла: тип I – стекло, образовавшееся из расплава при кристаллизации дендритовидных кристаллов; тип II – базальтовое стекло. Фаза шпинели вообще не содержит урана. Аналогичные данные по распределению других радионуклидов (Cs, Sr, Pu, Tc и др.), присутствующих в радиоактивных отходах, отсутствуют. В связи с этим, цель работы состояла в изучении распределения Cs и Sr в КМ, полученных в результате сплавления базальта и SiO_2 , содержащего CsNO_3 и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Импрегнирование SiO_2 ($\varnothing_{\text{гранул}} < 1$ мм) проводили методом пропитки водными растворами CsNO_3 или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ с последующим высушиванием композитов на воздухе в течение 5 ч при температуре 383 К. Количество CsNO_3 или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в водном растворе соответствовало их содержанию в SiO_2 , равному 25-30 масс %. Сплавление порошкообразного базальта с SiO_2 , содержащим CsNO_3 и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, при массовом отношении базальт/ $\text{SiO}_2 = 2:1$ и $5:1$, проводили при 1650 К на воздухе в течение 5 ч в корундовых тиглях.

При сплавлении базальта и силикагеля, содержащего CsNO_3 , образуются КМ, содержащие в качестве основных фаз: шпинель, полукит, клинопироксен, стекло при отношении базальт/ $\text{SiO}_2 = 2:1$; стекло и шпинель при отношении базальт/ $\text{SiO}_2 = 5:1$. При отношении базальт/ $\text{SiO}_2 = 2:1$ цезий сконцентрирован в фазе полукита, а при отношении базальт/ $\text{SiO}_2 = 5:1$ практически равномерно распределен в фазе стекла.

При сплавлении базальта и силикагеля, содержащего $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, образуются КМ, содержащие в качестве основных фаз: магнетит, олевин, шпинель и 2 типа стекла (темное на основе Ca и светлое на основе Sr) при отношении базальт/ $\text{SiO}_2 = 2:1$; 2 типа стекла и шпинель при отношении базальт/ $\text{SiO}_2 = 5:1$. В обоих случаях Sr сконцентрирован в фазе стекла.

ГАЗОФАЗОВАЯ КОНВЕРСИЯ СМОЛЫ КУ-2x8-М /М – Cs(I), Ni(II), Cu(II), Fe(III), Nd(III), U(VI)/ В НИТРИРУЮЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Гордеев А.В., Неволин Ю.М.,
Селиверстов А.Ф., Перевозникова А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук, Москва,
Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,
kulyukhin@ipc.rssi.ru*

Предложен новый метод переработки отработанной катионообменной смолы КУ-2x8-М /М – Cs(I), Ni(II), Cu(II), Fe(III), Nd(III), U(VI). Метод основан на газофазной обработке смолы в нитрирующей атмосфере с последующим растворением продуктов газофазной конверсии в 0.5 моль/л NaOH. Возможно отделение металлов, за исключением Cs(I), от маточного раствора до разрушения органических компонентов раствора методом озонирования.

В работе использован катионит КУ-2x8, содержащий Cs(I), Ni(II), Cu(II), Fe(III), Nd(III), U(VI). Все эксперименты проводились с образцами смол, предварительно высушенных до воздушно-сухого состояния при 25°C в течение 24 ч на воздухе. При выдержке катионита в атмосфере «HNO₃(пары)-воздух» в течение 8-24 ч при 130-170°C изменялся не только вес, но и физическое состояние образцов. Через 24 ч после окончания газофазной обработки образцы при 20-25°C представляли собой густую пастообразную массу различного цвета, в зависимости от металла. Исследование продуктов конверсии КУ-2x8, содержащих различные металлы, методом ИК-спектроскопии показало, что в результате газофазной обработки в нитрирующей атмосфере при 130-170°C в течение 8-24 ч происходит трансформация структуры смолы, при этом ИК спектры продуктов конверсии содержат полосы, характерные для -COOH групп и связей N-O в ароматических нитросоединениях.

При растворении продуктов конверсии в 0.5 моль/л NaOH образуется суспензия, состоящая из темно-желтого раствора и цветного осадка. Цвет осадка зависел от металла. В случае КУ-2x8-Cs(I) образуется гомогенный раствор темно-желтого цвета. Методом РФА установлено, что нерастворимые осадки, за исключением образца с Cs(I), являются смесью гидроксидов и сульфидов металлов. Озонирование щелочных растворов (ХПК_{исх} = 3100-8000 мг O₂/л) воздушным потоком, содержащим 200 мг/л O₃, в течение 30 мин. при скорости потока 0.5 л/мин. приводит к заметному разложению органических веществ, при этом цвет раствора меняется с желтого на бесцветный, а его ХПК уменьшается в 3-10 раз.

ВЫБОР ФЛЮСУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ ВАО В БОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА

Лаврентьева А.А., Мусатов Н.Д., Сунцов Д.Ю.

*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических веществ имени академика А.А. Бочвара»,
123098, г. Москва, ул. Рогова 5а,
alylav10@yandex.ru*

Показана возможность использования метода жидкого флюсования применительно к процессу остекловывания жидких ВАО от переработки ОЯТ реакторов ВВЭР-1000 с получением боросиликатных стекол.

В качестве флюсующих добавок, необходимых для получения боросиликатных стекол и позволяющих использовать для этих целей метод жидкого флюсования, рекомендовано использовать бентонит и раствор метабората натрия, получаемый путем растворения борной кислоты в щелочи.

Определена область химических составов боросиликатных стекол (оксиды ВАО до 15 мас. %; бентонит от 58 до 62 мас%; B_2O_3 – от 10 до 16 мас. %; Na_2O вносимый вместе с флюсом от 9 до 15 мас. %), позволяющая проводить их синтез в интервале температур от 1200 до 1250 °С.

Гидролитическая устойчивость стекол в выбранной области составов отвечает требованиям НП-015-19 по скоростям выщелачивания Cs и Sr (не более 10^{-5} и $10^{-5} - 10^{-6}$ г/(см²·сут)).

На опытном стенде АО «ВНИИНМ» с плавителем ИПХТ (диаметр и высота тигля 250 и 600 мм; мощность Вч-генератора 60 кВт; частота тока Вч-генератора 1,76 МГц) были проведены экспериментальные плавки по синтезу боросиликатного стекла с использованием метода жидкого флюсования.

В результате проведенных экспериментов были получены следующие основные характеристики процесса остекловывания:

- производительность по расплаву, кг/ч – 3,5;
- удельная производительность по расплаву, кг/ дм² × ч – 1,5.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЩЕНИЯ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ НА ПРИМЕРЕ ОБЛУЧЕННЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ КАНАЛОВ РЕАКТОРОВ РБМК

Нечаев П.И.^а, Хвостов С.С.,^а [Лапин Ю.В.](mailto:lapin_uv@irmatom.ru),^а Половов И.Б.,^б Сандалов И.П.^б

*^аИнститут Реакторных Материалов
624250, город Заречный Свердловской обл., а/я 29
pignechaev@rosatom.ru
lapin_uv@irmatom.ru*

*^бУральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина,
620078, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21*

Основная активность твердых радиоактивных отходов от выведенных из эксплуатации ТК и КСУЗ определяется активностью долгоживущего ^{94}Nb , объемная доля которого в сплаве Э125 около 2% [1].

Его удельная активность составляет $3.8 \cdot 10^6$ Бк/г, что соответствует II классу ТРО и, учитывая то, что его период полураспада $T_{1/2} = 2 \cdot 10^4$ лет, захоронение отходов, содержащих ^{94}Nb , должно осуществляться в ПГЗРО[2]. При этом в ходе эксплуатации на внутренней поверхности каналов формируются оксидные отложения сложного состава, не позволяющие осуществить прямую компактизацию и последующую передачу на захоронение.

В процессе эксплуатации ТК и КСУЗ в их объеме происходит наработка β и γ -излучающих радионуклидов ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{94}Nb , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{182}Ta , а также чисто β -излучающих радионуклидов ^3H , ^{14}C , ^{35}S , ^{36}Cl , ^{45}Ca , ^{93}Zr . ^{36}Cl и ^{93}Zr являются долгоживущими радионуклидами с ($T_{1/2} > 30$ лет).

Основная активность ТРО (ТК и КСУЗ) на ~99,2 % определяется активностью долгоживущего ^{94}Nb , при этом его объемная доля составляет всего около 2 %.

До настоящего времени в РФ вопрос о технологии обращения с РАО в виде топливных каналов и каналов СУЗ РБМК из циркониевых сплавов, в том числе подготовки их к захоронению, практически не поднимался. Но остановка энергоблоков РБМК и вывод их из эксплуатации ставит данную проблему в разряд приоритетных.

В связи с этим был предложен способ обращения с ТРО (на имитаторах) на основе отработавших топливных каналов и каналов СУЗ.

С использованием полупромышленного электролизера проведены эксперименты по электрорафинированию сплава Э125 в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl-KCl с добавками хлоридов щелочных и редкоземельных металлов. Подтверждена возможность разделения циркония и ниобия в процессе электрорафинирования облученного материала

Литература

1. ТУ 95.166-83. Циркониевый прокат марок Э110, Э110, Э125
2. Постановление Правительства РФ от 19 октября 2012 г. N 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам»

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОЛИБДАТА ЦИРКОНИЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ОЯТ

Леонова Л.А., Карелин В.А., Распутин И.В., Никитин И.В

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, проспект Ленина 30,
leonovala@tpu.ru

Молибдат циркония является одним из соединений, образующихся при растворении ОЯТ и негативно влияющим на последующую экстракционную переработку ОЯТ [1].

Показано, что при исследовании структуры частиц молибдата циркония методом дифракции рентгеновских лучей (снятие EDX-спектра) пленка молибдата циркония имеет аморфную структуру с соотношением Zr:Mo ~1,0, которое значительно отличается от ранее полученного значения, равного 0,5 [2].

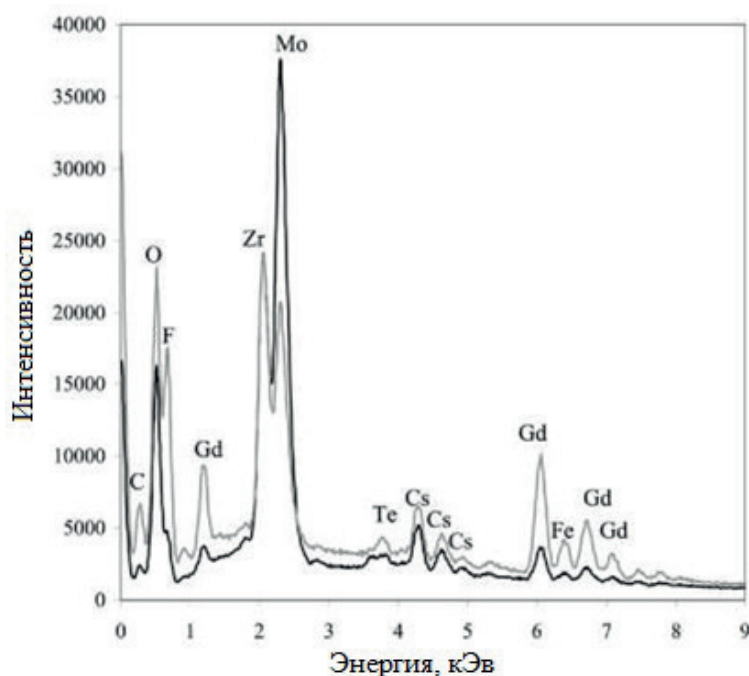


Рисунок 1. EDX-спектры пленки Zr/Mo (серая линия) и кристалла молибдата циркония (темная линия) при 100 °С

Хотя Zr и Mo могут образовывать комплексы Zr-Mo, имеющие структуру, $[\text{ZrMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (т.е. соотношение Mo:Zr равно 12) в растворе, соотношение Zr:Mo в пленке свидетельствует о том, что образования таких комплексов в пленке молибдата циркония не происходит. При изучении элементного состава пленки и частиц молибдата циркония показано, что концентрация отрицательно заряженного Mo в пленке была в 2 раза ниже, чем в частицах, и что положительно заряженные ионы, такие как Gd и Cs, находились в пленке в значительном количестве. На основании этого можно сделать вывод о том, что в пленке, кроме MoO_4^- -анионов, находятся и другие анионы, компенсирующие избыток положительных зарядов.

Литература

1. Распутин И.В., Карелин В.А. *Химия и химич. технол. в XXI веке*, 2022, Томск, **2**, 127.
2. Распутин И.В., Н.А. Журавлев, Карелин В.А. *Химия и химич. Технол. в XXI веке*, Томск, 2021, **1**, 111-112.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ИНЖЕНЕРНЫЙ БАРЬЕР ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ В ХРАНИЛИЩАХ РАО

Макаров А.В., Сафонов А.В., Кулюхин С.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119071,
г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
ya.alexmakar@yandex.ru*

В современной атомной энергетике остро стоит проблема захоронения радиоактивных отходов (РАО). Наиболее сложным радионуклидом с точки зрения обращения является технеций-99. Он имеет большой период полураспада (212000 лет), высокую концентрацию в отработавшем ядерном топливе (6,2%) и обладает высокой мобильностью в биосфере ввиду нахождения в окисленной анионной форме (TcO_4^-). Предлагаемые материалы инженерного барьера хранилищ РАО (бентонитовые глины) не могут обеспечить удерживание данного радионуклида. Для решения данной проблемы предлагается переводить технеций в маломобильную восстановленную форму $Tc(IV)$, однако данный метод не позволяет гарантировать сохранение данной формы в течении всего периода эксплуатации хранилища. Поэтому целью данной работы являлись поиск материала для иммобилизации технеция в окисленной форме и его включение в состав барьерного материала.

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).

Антрацит Омсукчанского угольного бассейна, кокс Кузнецкого бассейна и активированные угли марок АГ-3 и КАУ продемонстрировали высокую способность к иммобилизации технеция в воздушной среде при значениях коэффициента распределения, превышающих 10^3 мл/г. Полученные композитные материалы характеризуются низкой водопроницаемостью ($K_p < 1 \cdot 5 \cdot 10^{-11}$ м/с при сухой плотности $1,1-1,2$ г/см³), что является обязательным для инженерных барьеров. Данные материалы легкотекучие ($ff > 4$), 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-03-00617.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМЫ ГАЗООЧИСТКИ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РЕЗКЕ МОДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ОЯТ И КОРИУМА

Макаров А.О.^а, Момотов В.Н.^а, Семин С.Д.^б, Истомин И.А.^в,
Лакеев П.В.^а, Сивкова В.А.^а

^а АО «ГНЦ НИИАР», Западное шоссе, д. 9, г. Димитровград, 433510,
makarovniiar@gmail.com

^б АО «Техснабэкспорт», Москва, Озерковская наб., 28, стр. 3, 115184
в ФГУП «ПО «МАЯК», г. Озерск, пр. Ленина, д. 31, 456784

Окончательный вывод из эксплуатации АЭС «Фукусима-Дайити» возможен при условии полного извлечения остатков топлива из аварийных энергоблоков. Одним из важных элементов обеспечения безопасности при проведении работ по выводу из эксплуатации является создание системы газоочистки. Обоснование оптимальной конфигурации и режимов работы полномасштабной системы газоочистки возможно исключительно на основании данных, полученных при проведении исследований по резке репрезентативных образцов ОЯТ и модельных образцов-имитаторов кориума АЭС «Фукусима-Дайити».

Проведена резка четырех типов образцов: модельных образцов-имитаторов кориума, необлучённого МОКС-топлива, облучённого уранового оксидного топлива реактора ВВЭР-1000, образца МОКС-топлива, облучённого в реакторе БН-600.

В результате проведённых работ впервые получены экспериментальные данные об особенностях образования пыли при резке активных образцов механическим и термическим методами, её свойствах.

По результатам исследований определена эффективность лабораторной системы газоочистки для каждого эксперимента. Во всех случаях интегральная эффективность системы газоочистки превысила 99,0 %. В наиболее консервативных условиях при резке ОЯТ реактора ВВЭР-1000 лазером она превысила 99,95 %.

Определен набор оптимальных параметров работы системы газоочистки, необходимый для формирования исходных технических требований и рекомендаций для полномасштабной системы газоочистки для АЭС «Фукусима-Дайити».

«Исследование выполнено за счет средств субсидии Исследовательского института Mitsubishi Research Institute (Япония) № NSU 50-234 от 16.05.2019 по реализации проекта «Вывод из эксплуатации и обращение с загрязненной водой (разработка технологий сбора данных и анализа свойств топливных осколков (разработка системы сбора золы от дебриса))».

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ РАО

Мартынов К.В., Андриющенко Н.Д., Захарова Е.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4,
mark0s@mail.ru*

Изучено выщелачивание стеклообразующих элементов (Li, B, Na, Si и др.), имитаторов РАО (Se, Sr, Mo, Cs, Ba, La, U и др.) и радионуклидов (Tc-99, Pu-239, Am-241) из двух боросиликатных стекол (БС-1 и БС-2), отличающихся по составу, методике синтеза и назначению. Измельченные образцы стекол подвергались статическому выщелачиванию при температурах 25, 90 и 150°C в модельном растворе, соответствующем подземной воде НКМ, в присутствии бентонита (барьерного материала) и в выщелате бентонита тем же модельным раствором, отделенным от твердой фазы (бентонитовой воде).

При комнатной температуре стекло БС-1 показало меньшую устойчивость к выщелачиванию в отношении главных стеклообразующих элементов (B, Na, Si), а также подавляющего большинства имитаторов РАО и радионуклидов (кроме Zr, La и Pu-239), чем стекло БС-2. В выщелатах обоих стекол в присутствии бентонита более высокие концентрации насыщения имели все элементы, кроме щелочных и щелочноземельных металлов (ЩЗМ), для которых эффект выщелачивания был частично скрыт их сорбцией на бентоните.

При повышении температуры до 90°C в присутствии бентонита из обоих стекол усилилось выщелачивание всех элементов, кроме урана. В бентонитовой воде наблюдалось уменьшение выщелачивания ЩЗМ и редкоземельных элементов (РЗЭ) при усилении выщелачивания остальных элементов даже больше, чем в присутствии бентонита. Таким образом, при повышенной температуре наличие бентонита не усиливало эффект выщелачивания, а, скорее, ослабляло его. Как усиление, так и уменьшение выщелачивания элементов при повышении температуры до 90°C гораздо сильнее проявились для стекла БС-2.

Дальнейшее повышение температуры до 150°C подтвердило разницу влияния температурного фактора на испытанные стекла. Если для стекла БС-1 практически не наблюдалось увеличения выщелачивания, напротив, для переходных металлов, циркония и РЗЭ концентрации в выщелате уменьшились, то для стекла БС-2 концентрации насыщения для всех элементов, кроме циркония и лантана, при температуре 150°C заметно увеличились.

Изменение состава стекол в процессе выщелачивания было изучено методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом на энергодисперсионном и волновом спектрометрах. Выщелоченный слой (ВС), занимавший все большую часть частиц стекла по мере повышения температуры, отличался от неизменного стекла по плотности и элементному составу.

ВС стекла БС-1 обеднялся Na, Rb, Sr, Mo, Cs, Ba, La, но обогащался иттрием. Содержание кремния в нем оставалось неизменным. Другие элементы показали неоднозначное поведение. Например, содержание бора в ВС по сравнению со стеклом увеличивалось при 25 и 150°C и уменьшалось при 90°C. Плотность ВС по мере роста температуры уменьшалась относительно стекла на 5% при 25°C, 12% при 90°C и 8% при 150°C. ВС стекла БС-2 обеднялся B, Na, Se, Mo, Cs. Содержание в нем Si, Sr и других ЩЗМ, Zr, La, U относительно стекла не уменьшалось. Плотность ВС относительно стекла с ростом температуры понижалась сильнее и равномернее, чем у стекла БС-1: на 9% при 25°C, 15% при 90°C и 29% при 150°C.

Таким образом, стекло БС-2 при комнатной температуре более устойчиво к выщелачиванию подземной водой после ее взаимодействия с барьерным глинистым материалом (бентонитом), чем стекло БС-1, но по мере роста температуры быстрее теряет свою устойчивость и удерживающую способность.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, ЖЕЛЕЗА(II) И ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ ОТРАБОТАННОЙ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ ГЕМАТИТОМ

Мацкевич А.И., Токарь Э. А. Маркин Н. С., М. С. Паламарчук, Егорин А. М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия, mymatskevich@mail.ru

Предложен процесс химической дезактивации отработанных ионообменных смол (ОИОС), загрязненных, главным образом, гематитом и образующихся при длительной эксплуатации на АЭС. Работы были проведены как с модельными ОИОС, загрязненными гематитом и содержащими радионуклид Co-57, так и с реальными ОИОС. Оценено влияние концентрации H_2SO_4 и $FeSO_4$, а также температуры на эффективность дезактивации ОИОС. Определено, что повышение температуры раствора до 50 °С и внесение $FeSO_4$ повышает эффективность дезактивации ионообменной смолы 1М и 2М растворами H_2SO_4 на 1-2 порядка, а значение коэффициента дезактивации превышает 10^3 . В статических условиях отмечена вторичная адсорбция Co-57, поэтому требуется дополнительная отмывка ОИОС концентрированными растворами $NaNO_3$. Дезактивация в динамических условиях исключает вторичную адсорбцию Co-57, что исключает необходимость дополнительной промывки. В динамических условиях расход раствора состава H_2SO_4 (1 моль/л) + $FeSO_4$ (0.2 моль/л) в 1,5 раза ниже в сравнении с 2М раствором H_2SO_4 при сопоставимых величинах коэффициента дезактивации. Такой подход позволяет снизить объем вторичных отходов и коррозию оборудования за счет снижения концентрации раствора H_2SO_4 . Последовательная дезактивация щелочным раствором [1] и раствором состава H_2SO_4 (1 моль/л) + $FeSO_4$ (0.2 моль/л) при нагревании позволяет снизить активность реальной ОИОС в 200 раз.

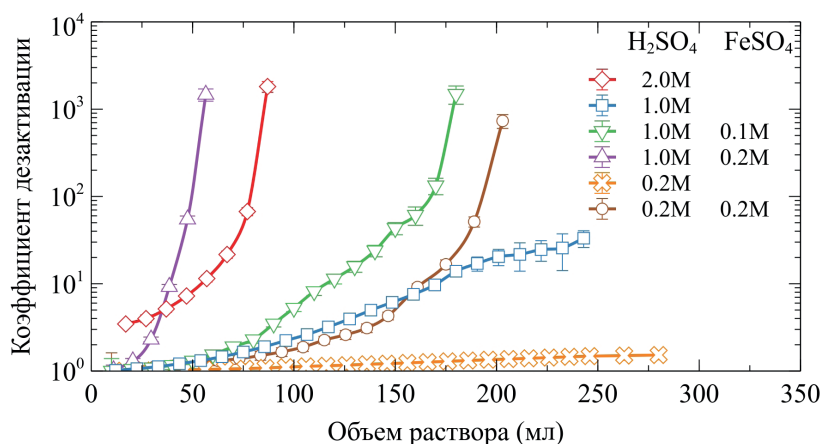


Рисунок 1. Влияние концентрации H_2SO_4 и $FeSO_4$ на эффективность дезактивации модельной ОИОС, загрязненной частицами гематита и Co-57, в динамических условиях при температуре 50 °С

Литература

1. Palamarchuk M. [и др.]. Decontamination of spent ion-exchangers contaminated with cesium radionuclides using resorcinol-formaldehyde resins // Journal of Hazardous Materials. 2017. (321). p. 326–334.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 18-73-10066.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТПЭ И РЗЭ ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИОНУКЛИДОВ ЕДИНЫМ ЭКСТРАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ ТРАДИЦИОННОГО 30% ТБФ

Медведева А.И., Голецкий Н.Д., Наумов А.А., Мамчич М.В.,
Агафонова-Мороз М.С., Плешаков Я.О.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», 19021 г. Санкт-Петербург,
2-й Мурунский пр., д. 28
anastasiia_medvedeva@khlopin.ru*

С целью снижения объемов высокоактивных отходов, подлежащих глубинному захоронению в геологических формациях, предложена унифицированная схема экстракционного цикла, совмещающая операции первого цикла с фракционированием высокоактивных отходов (ВАО) на базе единого экстрагента – трибутилфосфата (ТБФ) в изопарафинах, а также межцикловую корректировку состава высокоактивного рафината. Особенностью данной схемы является большое содержание высаливателя – нитрата железа (III).

Цель работы – проверка схемы первого экстракционного цикла в присутствии высаливателя с раздельной реэкстракцией урана, плутония, нептуния, циркония и технеция, и проверка экстракционной схемы фракционирования ВАО с выделением фракции ТПЭ и РЗЭ из полученного рафината, выполняемые с использованием единого экстрагента Пурекс-процесса– 30% ТБФ.

Модельный раствор для проверки схемы первого экстракционного цикла представлял собой 2,0 моль/л HNO_3 , 288,6 г/л U, 56 г/л Fe, стабильные примеси, имитирующие продукты деления, а также метки ^{239}Np и ^{152}Eu . Модельный раствор для проверки схемы фракционирования представлял собой раствор нитратов РЗЭ, взятых пропорционально содержанию в ОЯТ, допированный высокоактивным рафинатом от переработки ОЯТ ВВЭР-1000, скорректированный по концентрации HNO_3 до 0,5 моль/л и содержанию нитрата железа (III) до 2 моль/л. В ходе проведенных испытаний по первому экстракционному циклу из исходного раствора извлечено U, Np, Pu и Zr $\geq 99,9\%$ от исходного количества. В реэкстракт нептуния выведено $>98\%$ Np. В реэкстракт плутония выведено $>99,95\%$ Pu. В реэкстракт урана выведено $\geq 99,99\%$ U. В рафинат выведено $\sim 30\%$ Tc, 1% Zr, $\geq 99,99\%$ Eu и Am и $99,99\%$ Mo, а также $\geq 99,99\%$ Fe. По результатам испытаний по фракционированию железо выходит в рафинат, ТПЭ и РЗЭ выводятся в реэкстракт РЗЭ. Исходя из материальных балансов, $>99,95\%$ цезия выведено в рафинат, $<0,1\%$ цезия выведено в реэкстракт ТПЭ с частью РЗЭ и реэкстракт РЗЭ, куда также выведено $\geq 99,95\%$ РЗЭ и ТПЭ. В итоге ТПЭ и РЗЭ были очищены от цезия >1000 раз.

В ходе работы на растворах-имитаторах ОЯТ в присутствии нитрата железа (III) показана эффективность следующих операций: экстракции ценных компонентов урана и плутония из модельного раствора ОЯТ; реэкстракции циркония и технеция; реэкстракции плутония; реэкстракции урана, а также экстракция ТПЭ и РЗЭ из модельного раствора ВАО; реэкстракции РЗЭ. Таким образом, экспериментально подтверждена работоспособность предложенной схемы с использованием 30% ТБФ в изопаре М в присутствии высаливателя нитрата железа (III).

ИСПЫТАНИЯ ПРОТОТИПОВ МАЛОГАБАРИТНОГО ПЛАВИТЕЛЯ ДЛЯ ОСТЕКЛОВАНИЯ ВАО В БОРОСИЛИКАТНУЮ МАТРИЦУ

Бендасов Д.И., Вербицкий К.В., Зубриловский Е.Н., Козлов П.В.,
Мелентьев А.Б., Ремизов М.Б., Шайдуллин С.М.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озерск, пр-кт Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru

В 2027 г. на предприятии должен быть запущен в работу новый комплекс остекловывания (НКО). Согласно принятой концепции, в составе НКО предполагается использование двух модернизированных плавителей типа ЭП для отверждения накопленных ЖРО в алюмофосфатную матрицу. Также в составе НКО предусмотрен малогабаритный плавитель прямого электрического нагрева для отверждения ВАО от текущей переработки ОЯТ в новую боросиликатную матрицу, что позволит обеспечить передачу отвержденных ВАО от переработки отечественного ОЯТ национальному оператору и возврат остеклованных отходов зарубежным поставщикам ОЯТ. В отличие от печей типа ЭП, новый малогабаритный плавитель представляет собой цилиндрическую печь остекловывания прямого джоулевого нагрева мощностью до 100 кВт, производительность по стеклу – до 20 кг/ч, по исходному раствору – 20-25 л/ч. Остекловывание происходит при дозировании раствора ВАО и порций стеклофритты на поверхность расплава стекломассы. Варочная огнеупорная ванна плавителя имеет воронкообразную форму, изготовлена из керамических блоков с дополнительной теплоизоляцией, электроды выполнены из никелевого сплава и охлаждаются сжатым воздухом. Слив стекла производится через донное сливное устройство с фильтром, нагреваемой для слива стекломассы индукционным способом.

В 2018-2021 годах на предприятии проведены испытания двух полномасштабных прототипов малогабаритного плавителя на боросиликатном стекле. Длительность непрерывной работы первого прототипа составила 200 сут, второго – 185 сут. Отработаны системы контроля и управления технологическим процессом, охлаждения конструктивных элементов плавителя, загрузки стеклофритты и растворов, слива стекломассы, проверена работоспособность вспомогательных систем. Получен значительный массив данных по электрическим и тепловым параметрам работы плавителей. По окончании испытаний произведена разборка плавителей, оценка коррозионных, термических, механических повреждений конструктивных элементов. Также испытан тепловой модуль с улучшенным сливным устройством. Ведется подготовка к испытаниям третьего прототипа плавителя, пригодного для использования в составе НКО.

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ Cs-Sr ФРАКЦИИ

Мельникова И.М.^{а,б}, Каленова М.Ю.^а, Щепин А.С.^а, Будин О.Н.^а

^а *Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии,
115524, г. Москва, ул. Электродная, д.2, стр.1*

^б *Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., д.35
irina.sokolova95@yandex.ru*

Перспективным направлением в области обращения с высокоактивными отходами (ВАО) является фракционирование, позволяющее значительно сократить объем образующихся при переработке облученного топлива отходов, извлечь продукты деления и вернуть делящиеся материалы в ядерный топливный цикл. Cs-Sr фракцию предложено включать в компаунды, сложенные из нескольких фаз, аналогов минералов носителей цезия и стронция [1].

Международная стратегия обращения с ВАО нацелена на долговременную и надежную изоляцию от биосферы посредством захоронения в геологических формациях [2]. Исходя из этого, в данной работе, помимо обычного изучения гидrolитической устойчивости матриц в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003, также проведены эксперименты с использованием модельного минерализованного раствора, схожего по составу с подземными водами гранитно-гнейсовых горных пород с минерализацией 0,5 г/л и pH=7,1, при температурах 200 и 240 °С. Выбор температурных режимов обусловлен геотермическим градиентом и тепловыделением в самих отходах, за счет чего температура нижней части хранилища в течение многих десятков лет может быть выше 200 °С.

Проверку гидротермальной устойчивости композитов, состоящих из двух фаз структурно идентичных поллуциту и таусониту ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6\text{-SrTiO}_3$), а также поллуциту и цельзиану ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6\text{-Sr[Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) проводили в течение 28 суток с периодической сменой раствора. Минералоподобные матрицы (МПМ) синтезированы методом плавления в индукционной печи с холодным тиглем с использованием гранулированного прекурсора.

Результаты проведенных экспериментов показали, что скорости выщелачивания изменяются на порядок в более агрессивной среде и при увеличении температуры. Скорости выхода цезия на 28 сутки из композитов со структурами поллуцита и таусонита и поллуцита и цельзиана при разных условиях выщелачивания находятся в пределах от $1,02 \times 10^{-5}$ до $4,34 \times 10^{-7}$ г/см²×сут, а скорости стронция составляют от $2,18 \times 10^{-5}$ до $8,63 \times 10^{-8}$ г/см²×сут. Значения скорости выщелачивания, регламентированные для радионуклидов Cs-137 и Sr-90 в соответствии с действующими нормативами (ГОСТ Р 50926-96), не должны превышать значения 10^{-6} г/(см²×сут) при комнатной температуре в дистиллированной воде.

Полученные экспериментальные результаты на данном этапе позволяют сформировать промежуточный вывод о потенциально высокой химической устойчивости поллуцит-таусонитовой матрицы.

Литература

1. Изоляция фракционированных отходов ядерной энергетики / С. В. Юдинцев // Радиохимия. – 2021. – Т. 63. – № 5. – С. 403 – 430.
2. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО / Н. С. Цебаковская, С.С. Уткин, И.В. Капырин и др. — М.: Изд-во «Комтехпринт», 2015. 208 с.

ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-АКТИНИДНОЙ ФРАКЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Мельникова И.М.^{а,б}, Каленова М.Ю.^а, Кузнецов И.В.^а, Щепин А.С.^а, Будин О.Н.^а

^а Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии,
115524, г. Москва, ул. Электродная, д.2, стр.1

^б Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., д.35
irina.sokolova95@yandex.ru

В настоящий момент остро стоит проблема захоронения высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива. Геологические хранилища являются оптимальным вариантом долгосрочной изоляции ВАО. На сегодняшний день известны три концепции глубокого захоронения отвержденных ВАО: шахтные хранилища (ШХ), глубокие скважинные захоронения (ГСЗ) и скважины с латеральным окончанием [1,2].

Единственными освоенными промышленными отвержденными формами ВАО для захоронения, на данный момент, являются В-Si и Na-Al стекла [3]. В качестве альтернативы таких форм отходов предложены минералоподобные матрицы.

Нами в условиях, имитирующих глубинное захоронение, изучено поведение матриц для иммобилизации редкоземельно-актинидной (РЗЭ-МА) фракции состава $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$ (кубическая структура пироклора) и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (орторомбическая симметрия решетки). Опыты проводили с модельными подземными водами при температурах, которые могут достигаться при размещении отходов фракции РЗЭ-МА в ШХ и ГСЗ.

Матрицы синтезированы плавлением гранулированного прекурсора в индукционной печи с холодным тиглем, для имитации РЗЭ-МА фракции выбран Nd^{3+} . В первой серии опытов использован слабоминерализованный раствор, моделирующий воды гранитно-гнейсовых массивов ШХ. Длительность экспериментов составляла 28 суток с периодической сменой раствора, температура – 200 и 240 °С, давление отвечало давлению насыщенного пара воды (12 и 32 МПа). Скорость выщелачивания Nd^{3+} на 28 сутки для обоих типов матриц находится в интервале от 10^{-8} до 5×10^{-8} г/см²×сут, что на порядок ниже значений скорости выщелачивания Pu из матриц, указанных в действующих нормативных требованиях.

Во второй серии опытов использован высокоминерализованный хлоридный рассол, имитирующий воды глубоких горизонтов ГСЗ. Эксперимент осуществляли при 250 °С в течение 25 суток с периодической сменой раствора. Скорость выщелачивания Nd^{3+} из обеих матриц меняется в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-7} г/см²×сут и снижается с течением времени.

Полученные результаты, указывают на надежную фиксацию радионуклидов и позволяют рассматривать $\text{Ln}_2\text{ZrTiO}_7$ и $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ в качестве потенциальных матриц для включения РЗЭ-МА фракции с целью глубокого захоронения.

Литература

1. Krall L., McCartin T., Macfarlane A. Siting Deep Boreholes for Disposal of Radioactive Waste: Consequences for Tight Coupling between Natural and Engineered Systems // Environ. Sci. Technol. 2020. Vol. 54. P. 629–646.
2. Kochkin B., Malkovsky V., Yudin S., Petrov V., Ojovan M. Problems and perspectives of borehole disposal of radioactive waste // Prog. Nucl. Energy. 2021. Vol. 139. ID 103867. P. 1–9.
3. Donald I.W. Waste Immobilisation in Glass and Ceramic Based Hosts. Chichester: Wiley, 2010.

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ ИЗ СИЛЬНОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА ФЕРРОЦИАНИДНОМ СОРБЕНТЕ ФЕРСАЛ

Милютин В.В.^а, Некрасова Н.А.^а, Маркова Д.В.^б, Козлов П.В.^б

^а ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4. vmilyutin@mail.ru

^б ФГУП «ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской области, пр. Ленина, д. 31

При переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) одной из наиболее сложных задач является извлечение радионуклидов цезия из высокосолевого щелочного раствора. К ЖРО такого состава относятся, в частности, высокоактивные отходы (ВАО) емкостей-хранилищ радиохимического завода ФГУП «ПО «Маяк».

Наиболее часто для извлечения радионуклидов цезия из растворов используются неорганические сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов, обладающих высокой селективностью по отношению к ионам цезия. Однако в сильнощелочных средах показатели сорбции цезия на ферроцианидных сорбентах резко снижаются вследствие химического растворения матрицы сорбента.

Для извлечения радионуклидов цезия из щелочных растворов нами был синтезирован сорбент марки Ферсал. Сорбент представляет собой гранулированный неорганический ионит на основе ферроцианида никеля. Благодаря химической и термической модификации сорбент Ферсал обладает повышенной химической устойчивостью в щелочных средах и высокой селективностью к цезию.

Для определения сорбционных характеристик сорбента Ферсал была определена зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации NaOH в растворах состава $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 = \text{const} = 3,5$ моль/л. Эксперименты проводили в статических условиях при $T: Ж = 1:200$, время контакта – 24 ч. Для получения сравнительных характеристик в аналогичных условиях были испытаны резорцинфор-мальдегидный ионит марки *Axionit RCs* производства компании АО «Аксион – РДМ» (Россия) и сорбент Термоксид-35 – сферогранулированный неорганический сорбент на основе ферроцианида никеля и гидроксида циркония производства компании НПФ «Термоксид» (Россия). Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации NaOH на различных сорбентах. Раствор $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 = \text{const} = 3,5$ моль/л.

Марка сорбента	K_d ^{137}Cs , см ³ /г при концентрации NaOH , моль/л					
	0,1	0,25	0,50	1,0	1,5	2,0
Ферсал	19600	21000	16000	13800	12000	10500
Axionit RCs	144	153	203	254	490	721
Термоксид-35	4070	954	162	18	< 5	-

Полученные результаты показывают, что в щелочных средах сорбент Ферсал обладает значительно более высокими сорбционными характеристиками по отношению к ^{137}Cs , по сравнению с сорбентами *Axionit RCs* и Термоксид-35.

Сорбент Ферсал был испытан для очистки от цезия модельного раствора, имитирующего осветленную фазу емкостей-хранилищ ВАО радиохимического завода ФГУП «ПО «Маяк», состава, г/л: $\text{NaOH} - 100$; $\text{NaNO}_3 - 128$; $\text{NaAlO}_2 - 18$; $\text{K}_2\text{CrO}_4 - 7,72$; $\text{CsNO}_3 - 0,0733$. Значение K_d ^{137}Cs , полученное в статических условиях ($T: Ж = 1:200$, время контакта – 24 ч) составило 2440 ± 80 см³/г, что свидетельствует о высокой перспективности сорбента Ферсал для очистки данного вида ЖРО от радионуклидов цезия.

УНИФИЦИРОВАННАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДАМ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4
vmilyutin@mail.ru*

Сорбционный метод является одним из наиболее эффективных способов очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО). К настоящему времени в научно-технической литературе имеется значительное количество работ, посвященных использованию различных типов сорбционных материалов для очистки ЖРО от радионуклидов, в основном, от долгоживущих радионуклидов цезия и стронция. Однако приведенные в литературе результаты получены в различающихся между собой условиях, что не позволяет проводить объективное сравнение их сорбционных свойств и осуществить целенаправленный выбор наиболее эффективных сорбентов для очистки ЖРО сложного солевого и радионуклидного состава.

Разработанная унифицированная методика заключается в экспериментальном определении коэффициентов распределения (K_d) микроколичеств радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr . Значение K_d определяют в статических условиях путем перемешивания навески сорбента с аликвотой раствора известного состава до наступления сорбционного равновесия. После этого разделяют твердую и жидкую фазы и определяют удельную активность сорбируемого радионуклида в исходном и равновесном растворе. Значение K_d рассчитывают по формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c},$$

где A_0 , A_p – соответственно исходная и равновесная удельная активность сорбируемого радионуклида, Бк/дм³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

Условия проведения экспериментов приведены в таблице.

Таблица – Условия определения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs и ^{90}Sr

Параметр, ед. измерения	Значение
Размер частиц, мм	0,25-0,50 (для гранулированных сорбентов); менее 0,25 (для мелкодисперсных сорбентов)
Соотношение массы сорбента к объему раствора (Т: Ж), г/см ³	1:200
Время контакта, ч	48
Состав модельных растворов при сорбции ^{137}Cs , моль/дм ³ , pH	NaNO_3 – 0,1, pH= 6; NaNO_3 – 1,0, pH= 6
Состав модельных растворов при сорбции ^{90}Sr , моль/дм ³ , pH	NaNO_3 – 0,1, pH= 6; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,01, pH= 6

Полученные по разработанной методике результаты позволили провести объективное сравнение сорбционных характеристик различных типов сорбционных материалов по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr . Было показано, что высокую селективность к ^{137}Cs проявляют бентонитовые глины, природные и синтетические цеолиты, фосфаты титана и циркония, титаносиликаты щелочных металлов и ферроцианидные сорбенты, а по отношению к ^{90}Sr – синтетические цеолиты, сорбент на основе оксидов марганца (III, IV) – МДМ, фосфат титана, титаносиликаты щелочных металлов.

ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТА ТИТАНА

**Шабловский В.О.^а, Тучковская А.В.^а, Рухля В.А.^а, Пап О.Г.^а,
Милютин В.В.^б, Некрасова Н.А.^б, Пензин Р.А.^в**

^а НИИ физико-химических проблем БГУ, 220006, Республика Беларусь, ул. Ленинградская, д.14,
tuchkovskaya@rambler.ru

^б ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, 119071 г. Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп.4.

^в НИЦ «Курчатовский институт», 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

Неорганическим сорбентам и ионообменникам принадлежит в настоящее время лидирующее положение в ряду материалов, используемых для селективного выделения большинства радионуклидов из растворов сложного солевого состава. Особое положение заняли кристаллические разновидности силикатов титана и циркония, проявляющие высокую избирательность при сорбции радионуклидов цезия и стронция. Сообщалось о достаточно масштабных испытаниях кристаллических силикатов титана при выделении радионуклидов цезия из жидких радиоактивных отходов, накопленных в Savannah River (США).

Кристаллические силикаты титана, как правило, получают путем гидролиза и обработки щелочами смесей органо-производных (алкоксидов) титана и кремния или их солей. Полученные аморфные осадки подвергаются затем при высоких значениях рН гидротермальной обработке в течение нескольких суток при 180-200°C. Однако недостатками данного способа синтеза являются высокие температуры синтеза, низкая продуктивность, большая энергоемкость и длительность процесса.

Нами для получения силикатов титана были выбраны более мягкие условия, а именно: температура 105-120°C, длительность – 24 часа. В качестве исходных компонентов использовали фосфат титана (III), неорганические соединения кремния, комплексообразователи, пероксид водорода. В результате были получены кристаллические образцы со структурой иванюкита, а также силикаты титана, имеющие другую кристаллическую решетку.

Сорбцию микроколичеств радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr на полученных образцах силикатов титана изучали в статических условиях из растворов 0,1 моль/дм³ нитрата натрия и 0,01 моль/дм³ хлорида кальция соответственно. Для сравнения в аналогичных условиях проводили сорбцию ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr на следующих сорбентах: ТС-1(титаносиликат натрия) и ФТ-1 (фосфат титана), синтезированные в ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты; ФНС-10 (ферроцианид никеля-калия на носителе-силикагеле) и МДМ (модифицированный диоксид марганца), синтезированные в ИФХЭ РАН; Термоксид-3К (смесь диоксидов титана и циркония) и Термоксид-35 (ферроцианид никеля на носителе – гидроксиде циркония) производства НПФ «Термоксид».

Было установлено, что полученные нами образцы силикатов титана имеют высокие значения коэффициентов распределения (K_d) как по ¹³⁷Cs, так и по ⁹⁰Sr. Так, например, K_d ⁹⁰Sr имеет значение порядка $2,0 \times 10^4$ см³/г, а аналогичный параметр для ¹³⁷Cs – $4,0 \times 10^4$ см³/г. Таким образом, было показано, что полученные нами сорбенты могут быть использованы для одновременного извлечения радионуклидов цезия и стронция из растворов сложного состава. Образцы сорбентов, взятые для сравнения, могут сорбировать либо только цезий, либо только стронций. Для изучения сорбционных характеристик в динамических условиях были разработаны методы гранулирования силикатов титана с использованием различных связующих.

ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ФОСФАТА ТИТАНА

**Шабловский В.О.^а, Тучковская А.В.^а, Рухля В.А.^а, Пап О.Г.^а,
Милютин В.В.^б, Некрасова Н.А.^б, Пензин Р.А.^в**

^а НИИ физико-химических проблем БГУ, 220006, Республика Беларусь, ул. Ленинградская, д.14,
tuchkovskaya@rambler.ru

^б ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071 г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4.

^в НИЦ «Курчатовский институт», 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

Фосфат титана может использоваться в качестве сорбента для извлечения радионуклидов цезия и стронция из растворов сложного состава.

Чаще всего синтез кислого ортофосфата титана (IV) осуществляют методом осаждения из растворов солей титана (IV) ортофосфорной кислотой или фосфатами щелочных металлов. Этот метод является трудоемким, материалозатратным и сопровождается образованием большого количества сточных вод.

Нами предложен способ получения кислого ортофосфата титана (IV) из отходов металлического титана. Взаимодействие титана с ортофосфорной кислотой происходит в мягких условиях – при 103-105 °С в течение 3-4 часов. В результате образуется раствор трехвалентного титана, которым пропитывают различные носители: фильтровальную бумагу, хлопчатобумажную ткань, фильтр-картон, активированный уголь, пористый титан и т.д. После высушивания на воздухе в порах носителя образуется малорастворимый кислый фосфат четырехвалентного титана. Процесс одностадийный, безотходный, экологически безвредный, не сопровождается образованием сточных вод, прост в аппаратурном оформлении.

По данным рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, электронной микроскопии конечный продукт представляет собой кристаллический кислый слоистый фосфат титана (IV) $Ti(HPO_4)_2 \cdot n H_2O$ с размером частиц 0,1-0,5 мкм. Кристаллическая структура сорбента определяет его высокую селективность, а малый размер частиц позволяет в динамических условиях быстро реализовать его полную обменную емкость. Частицы сорбента прочно связаны с матрицей носителя и не вымываются в процессе эксплуатации.

Были получены образцы сорбентов в водородной и натриевой формах, нанесенные на фильтровальную бумагу, хлопчатобумажную ткань, фильтр-картон, активированный уголь. Сорбцию радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr изучали в статических условиях из растворов 0,1 моль/дм³ нитрата натрия и 0,01 моль/дм³ хлорида кальция соответственно. Для сравнения в аналогичных условиях проводили сорбцию ^{137}Cs и ^{90}Sr на следующих сорбентах: клиноптилолите, ФНС-10 (сорбент на основе ферроцианида никеля-калия, нанесенного на силикагель), сульфокатионит КУ-2×8, МДМ (сорбент на основе модифицированного диоксида марганца).

Было установлено, что коэффициент распределения (K_d) образцов фосфата титана, нанесенных на фильтр-картон (~ 800 см³/г), превышает аналогичный показатель клиноптилолита и уступает ФНС-10. В случае сорбции стронция максимальный K_d ^{90}Sr наблюдается для образцов фосфата титана, нанесенных на активированный уголь (~ 300 см³/г). Во всех случаях коэффициент распределения выше для образцов фосфата титана в солевой форме. Сорбционная обменная емкость синтезированных образцов по кальцию превышает данную характеристику для клиноптилолита и сравнима с МДМ.

ТРАНСФОРМАЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ БЕНТОНИТ-БЕТОН В МОДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ПГЗРО

Морозов И.А.^а, Закусин С.В.^{а,б}, Козлов П.П.^в, Закусина О.В.^а, Болдырев К.А.^г,
Тюпина Е.А.^в, Крупская В.В.^{а,б}

^а ИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный переулок 35,
ivan.morozov@yandex.ru

^б МГУ имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Ленинские горы 1

^в РХТУ имени Д.И. Менделеева, кафедра химии высоких энергий и радиозологии,
Москва, Мясусская площадь, д. 9

^г ИБРАЭ РАН, Москва, улица Большая Тульская 52

В настоящее время в связи с разработкой глубинного захоронения радиоактивных отходов в кристаллических породах участка Енисейский стоит вопрос о концепции инженерных барьеров безопасности (ИББ). В данной концепции бентонит, как глинистый материал, обладающий уникальными свойствами, играет важную роль в обеспечении безопасности захоронения на длительный период времени. В настоящем исследовании представлены результаты кратковременных лабораторных экспериментов (1 и 3 месяца) по термохимическому взаимодействию бентонита месторождения 10-й Хутор [1] с выщелатом бетона на основе портландцемента. На первом этапе эксперимента бетон выщелачивался модельным раствором участка Енисейский в течение 1 месяца при температуре 90°C. Вторым этапом было взаимодействие бентонита с выщелатом бетона. В результате были проведены исследования бетона и бентонита комплексом методов. Также для прогнозирования поведения бентонитового буфера во времени было проведено моделирование изменения глинистого инженерного барьера безопасности в модельных условиях. Лабораторные исследования бетона показали увеличение пористости за счет растворения части фаз, а также увеличение в модельной воде концентрации катионов щелочноземельных элементов. рН раствора увеличился с 6.1 до 12.1. В бентоните, подвергнутом воздействию высокощелочного раствора, произошло изменение соотношений акцессорных минералов к смектиту. Сам смектит при этом не претерпел видимых изменений, что подтверждается рентгеноструктурным анализом области 060, ИК-спектроскопией, Мессбаурэвской спектроскопией и термическим анализом. Необработанный образец бентонита имел более высокое отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} . Исследования показали высокую эффективность использования бентонита месторождения 10-й Хутор в качестве буферного материала для геологического захоронения РАО на участке Енисейский. Подробно ход исследования, результаты экспериментальных исследований и геохимического моделирования описаны в статье [2].

Литература

1. Belousov P. и др. Carboniferous bentonites from 10Th Khutor deposit (Russia): Composition, properties and features of genesis. *Applied Clay Science*. 2021. 215, 106308.
2. Morozov I. и др. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments. *Applied Science*. 2022. 12. (6), 3074.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90039. Авторы выражают благодарность Зайцевой Т. С. и Чернову М. С. за содействие в выполнении работы.

РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ХРАНИЛИЩ КОНВЕРСИОННОГО УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Наливайко К.А., Скрипченко С.Ю., Титова С.М., Семенищев В.С.

*Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира 19,
k.a.nalivaiko@urfu.ru*

За годы работы предприятий по переработке урановых руд и первичных концентратов урана в их приповерхностных хранилищах накоплены миллионы тонн радиоактивных отходов (РАО). Два из таких объектов хранения РАО находятся на территории ОА «ЧМЗ» (г. Глазов), одно из хранилищ – действующее, другое – выведено из эксплуатации более 40 лет назад. На сегодняшний день полностью безопасных инженерных решений для приповерхностного хранения РАО нет, поэтому данные техногенные объекты несут в себе потенциальную угрозу экологии прилегающей территории. Воздействие естественных природных факторов запускает процессы выщелачивания и эрозии, что способствует попаданию радиоактивных элементов в окружающую среду. При этом с увеличением срока хранения РАО риск протекания данных процессов только возрастает. Поэтому кондиционирование РАО, размещённых в приповерхностных хранилищах предприятия, является на сегодня важной экологической задачей. А возможность извлечения в ходе кондиционирования РАО актиноидов для дальнейшего использования в ядерно-топливном цикле позволяет говорить об актуальности данного вопроса и для атомной энергетики.

В результате комплексной деятельности АО «ЧМЗ» приповерхностные хранилища всегда использовались для хранения не только радиоактивных, но и других видов отходов предприятия, поэтому при формировании донных отложений неизбежна их неоднородность. В этой связи для эффективного решения задачи кондиционирования РАО в первую очередь требуется установление механизмов их формирования, форм нахождения в них актиноидов и механизмов их осаждения при образовании твердой фазы, зон их концентрирования и миграционной активности в процессе хранения.

В силу доступности твёрдых радиоактивных отходов действующего поверхностного хранилища ОА «ЧМЗ», данные шламы были выбраны объектом первого этапа исследований, в ходе которого было установлено, что основу РАО составляют соединения кальция, масс. %: 45-55 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 25-30 CaCO_3 , 10-15 CaF_2 . Кроме того, в составе обнаружены SiO_2 и графит, соединения урана составляют гетерофазную микропримесь (0,1-0,2 масс. % U). Средние значения удельной α - и β -активности РАО близки по значению и составляют порядка $4 \cdot 10^4$ Бк/кг. Радионуклидный состав шлама представлен дочерними продуктами распада ^{238}U (^{234}Th , ^{234}Pa) и ^{226}Ra (^{214}Pb , ^{214}Bi).

В настоящее время объектом исследований являются РАО выведенного из эксплуатации приповерхностного хранилища АО «ЧМЗ». Ведётся работа по определению физико-химических характеристик накопленных РАО, установлению форм нахождения в них актиноидов, степени их распространённости и миграционной активности в приповерхностные воды. Результаты данной работы позволят конкретизировать подходы к кондиционированию РАО, размещённых в приповерхностных хранилищах АО «ЧМЗ», что станет важным шагом на пути решения проблемы снижения антропогенной нагрузки предприятия на окружающую среду.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00846, <https://rscf.ru/project/22-29-00846/>

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ NaY И ИММОБИЛИЗАЦИЯ Cs В МАТРИЦАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Непомнющая В.А., Шичалин О.О., Белов А.А., Папынов Е.К.

*Дальневосточный федеральный университет, 690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
nepomniushchaia.va@students.dvfu.ru*

Cs-137 используется в качестве источника ионизирующего излучения в радиационных технологиях медицины, сельского хозяйства, генерирования энергии в удаленных местах, анализа объекта и тд [1]. Одним из дополнительных барьеров безопасности для таких устройств может выступать твердотельная матрица, которая в случае аварийных ситуаций обеспечит предотвращение экологического загрязнения. Материалы на основе алюмосиликатов могут выступать в этой роли, и в качестве их сырьевой базы выгодно использовать доступные и дешевые цеолиты[2].

В ходе работы были подобраны подходящие условия получения цеолита NaY путем гидротермальной обработки (от 110°C до 150°C, 6ч), при определении сорбционной емкости по цезию было получено, что наибольшая адсорбция (26,1%) характерна для образцов после температур 110 °C и 130 °C, что связано с меньшей скоростью роста кристаллов и, как результат, большей удельной площадью.

Для синтеза алюмосиликатных матриц был выбран наиболее перспективный образец, который образовывался при 110°C, его удельная поверхность составила 409 м²/г. Консолидация порошков по технологии ИПС при температурах 700-900°C позволяет получать образцы плотной керамики различных характеристик, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики полученных матриц

Образец	T _{спек.} , °C	ρ, г/см ³	R, г/см ² ·сутки	σ _{сж} , МПа	HV
NaY (Cs ⁺)-700	700	2,230	3,5·10 ⁻⁵	53, 4	90
NaY (Cs ⁺)-800	800	2,627	1,1·10 ⁻⁵	89,7	104
NaY (Cs ⁺)-900	900	2, 721	2,3·10 ⁻⁸	132,9	619

Согласно результатам РФА, при 900°C происходит образование фаз алюмосиликата цезия и нефелина, формирование данных структур приводит к улучшению физико-механических характеристик матрицы. Кроме того, была получена наибольшая плотность для этого образца, что согласуется с dilatометрическими зависимостями. Исходя из результатов анализа динамики уплотнения порошка, установлено, что активация процессов твердофазного спекания частиц происходит на 2 минуте синтеза при достижении 600°C. Незначительное уплотнение до 600°C реализуется за счет механического воздействия – прессования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № 00657-2020-0006).

ПОДХОДЫ К ОБРАЩЕНИЮ С ЦИРКОНИЕВЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАО НА ПРИМЕРЕ ОБЛУЧЕННЫХ ТОПЛИВНЫХ КАНАЛОВ РЕАКТОРОВ РБМК

Нечаев П.И.^а, Хвостов С.С.,^а Лапин Ю. В.,^а Половов И. Б.,^б Сандалов И.Б.^б

^аИнститут Реакторных Материалов
624250, город Заречный Свердловской обл., а/я 29
pignechev@rosatom.ru

^бУральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина,
620078, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21

В процессе эксплуатации циркониевых сплавов в активной зоне тепловых реакторов в объеме металла происходит наработка β и γ -излучающих радионуклидов ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{94}Nb , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{182}Ta , а также чисто β -излучающих радионуклидов ^3H , ^{14}C , ^{35}S , ^{36}Cl , ^{45}Ca , ^{93}Zr . ^{36}Cl и ^{93}Zr являются долгоживущими радионуклидами с ($T_{1/2} > 30$ лет) [1].

Основная активность ТРО (ТК и КСУЗ РБМК) на $\sim 99,2\%$ определяется активностью долгоживущего ^{94}Nb , при этом его объемная доля составляет всего около 2% .

Для ТК и КСУЗ РБМК удельная активность достигает $8.1 \cdot 10^6$ Бк/г, что соответствует II классу ТРО и, учитывая то, что его период полураспада $T_{1/2} = 2 \cdot 10^4$ лет, захоронение отходов, содержащих ^{94}Nb , должно осуществляться в ПГЗРО [2]. При этом в ходе эксплуатации на внутренней поверхности каналов формируются оксидные отложения сложного состава, не позволяющие осуществить прямую компактизацию и последующую передачу на захоронение.

До настоящего времени в РФ вопрос о технологии обращения с РАО в виде топливных каналов и каналов СУЗ РБМК из циркониевых сплавов, в том числе подготовки их к захоронению, практически не поднимался. Но остановка энергоблоков РБМК и вывод их из эксплуатации ставит данную проблему в разряд приоритетных.

В связи с этим был предложен способ обращения с циркониевыми ТРО на основе отработавших топливных каналов и каналов СУЗ и приведения их к критериям приемлимости.

Проведено селективное извлечение циркония из облученного сплава путем электрорафинирования в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl-KCl с добавками хлоридов щелочных и редкоземельных металлов, предложены дальнейшие операции по обращению с продуктами электрорафинирования. Подтверждена возможность разделения циркония и ниобия в процессе электрорафинирования облученного материала. Извлеченный цирконий – металл. Достигнутая степень извлечения циркония – 90% , коэффициент очистки – 10^2 за одну стадию.

Литература

1. Нечаев П.И., Голосов О.А., Синельников Л.П., Хвостов С.С., Глушкова Н.В. Способы минимизации затрат на захоронение РАО на основе сплавов циркония // Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. 2019. №5 (101). С. 35–44.
2. Постановление Правительства РФ от 19 октября 2012 г. N 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам»

ФТОРИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КОРИУМА, ОБРАЗОВАВШЕГОСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРОПЛАВЛЕНИЯ АКТИВНОЙ ЗОНЫ АВАРИЙНОГО ЭНЕРГОБЛОКА

Кузнецов С.И., Металиди М.М., [Никандрова М.В.](#), Орлова В.А., Петров Ю.Ю.,
Фирсин Н.Г., Газданова А.В.

*АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28,
mmetalidi@khlopin.ru*

Стратегия ликвидации последствий аварий, характеризующихся проплавлением активной зоны аварийного реактора, предусматривает извлечение остатков топлива из поврежденного энергоблока, их переработку и захоронение. Ключевыми задачами переработки являются снижение объема твердых радиоактивных отходов (ТРО), подлежащих захоронению, а также выделение компонентов, пригодных для повторного использования [1]. В этом контексте одним из наиболее проблемных материалов, образующихся в ходе аварии, является так называемый кориум, представляющий собой смесь топливной композиции, конструкционных материалов (КМ) оболочек твэлов, а также КМ активной зоны реактора и подреакторного пространства. Для переработки данного материала предлагается использовать метод фторирования, который позволит, с одной стороны, выделить из состава кориума ценные компоненты (U, Pu), а с другой – удалить неактивную составляющую за счет отгонки Si, снизив тем самым объем ТРО, подлежащих захоронению. Эффективность предлагаемого метода проверялась на образце кориума, отобранном в 1990 г. на Чернобыльской АЭС. Чернобыльский кориум представляет собой пористый стекло-подобный материал, содержащий металлические включения. Данный материал на 53 масс. % состоит из SiO₂; суммарное содержание оксидов Ca, Mg, Al, Na, Cr, K, Ti, Zr, Fe в образце составляет 41 %.

Фторирование проводилось с использованием специально сконструированной лабораторной установки, принцип действия которой заключается в термической (до 650 °С) обработке образца кориума газообразным F₂, улавливании отходящих газов в низкотемпературной ловушке (до -100 °С) с последующим их пропусканием при комнатной температуре через систему адсорберов, заполненных 2 М HNO₃ и 2 М NaOH. Контролируемые параметры процесса – температура, время, давление в системе.

Анализ состава продуктов фторирования проводился рентгенофлуоресцентным методом, а также методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, спектроскопии α -излучения, γ -спектроскопии, β -радиометрии и рентгеноструктурного анализа.

В результате фторирования потеря массы образца кориума составила порядка 50 %. U, Pu, и Si практически полностью перешли в газовую фазу; образец, в основном, состоит из CaZrF₆, а также фторидов Zr и Fe. Доля активности Pu, которая осталась в твердом остатке после фторирования, составляет 0,7 %. Следов Zr, Ca, Mg, Eu в газообразных продуктах реакции не обнаружено – они полностью остались в твердой фазе. Заметный переход в газовую фазу наблюдается для Cs, Fe, Cr, Co, Nb.

По результатам работы сделан вывод о перспективности применения фторирования для переработки кориума, образующегося в результате аварий ядерных энергетических установок, характеризующихся проплавлением активной зоны реактора.

Литература

1. IAEA international peer review of mid-and-long-term roadmap towards the decommissioning of TEPCO's Fukushima Daiichi Nuclear Power Station. <https://www.iaea.org/sites/default/files/21/08/reviewreport-270821.pdf>.

ОПЫТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАВШИХ РАДИОАКТИВНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Осташкина Е.Е., Савкин А.Е., Сластенников Ю.Т.

ФГУП «РАДОН», Москва,
AESavkin@radon.ru

На ФГУП «РАДОН» в лабораторном и опытном масштабе проведены испытания различных методов переработки и кондиционирования радиоактивных отработавших ионообменных смол (ИОС), а также технико-экономическое сравнение, показавшие преимущества метода включения ИОС в полимерный компаунд непосредственно в контейнере для захоронения.

Разработана, изготовлена и испытана на реальных ИОС опытно-промышленная установка обезвоживания и включения ИОС в полимерный компаунд непосредственно в контейнере для захоронения. В качестве контейнеров использовали: модернизированный контейнер КМЗ – РАДОН –ИОС и контейнер НЗК с металлической вставкой, аналогичной конструкции с модернизированным КМЗ.

Установка состоит из емкости для хранения ИОС, монжуса для транспортирования ИОС из исходной емкости в дозатор, дозатора, контейнера для кондиционирования и захоронения, установленного на вибростол, емкостей для хранения эпоксидной смолы и отвердителя, насосов для их подачи в контейнер, трубопроводов и системы КИПиА. Кондиционирование ИОС в контейнере включает: заполнение контейнера сгущенной пульпой, обезвоживание ИОС, включение обезвоженной ИОС в полимерный компаунд методом пропитки эпоксидным компаундом.

В ходе опытной переработки $7,5 \text{ м}^3$ реальных ИОС с удельной активностью 1×10^6 Бк/кг кондиционированы в 1 контейнере типа КМЗ ($V = 3,1 \text{ м}^3$) и двух контейнерах НЗК со вставкой ($V = 1,3 \text{ м}^3$). Определение показателей качества проб, отобранных из контейнеров с полимерным компаундом на основе ИОС, показало их соответствие требованиям НП – 019-15. Производительность установки по обезвоживанию ИОС составила $\sim 3 \text{ м}^3/\text{час}$, а по включению в матричный материал – $0,5 \text{ м}^3/\text{час}$. В качестве матричного материала использовали промышленно выпускаемую в России эпоксидную смолу с отвердителем.

В 2022 г. планируем провести кондиционирование 8 м^3 ИОС Калининской АЭС со СВО-5 на опытно-промышленной установке на площадке ФГУП «РАДОН».

АНАЛИЗ ПОДХОДОВ ПО ОЦЕНКЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ БАРЬЕРНЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Павлюк А.О., Седнев Д.А., Беспала Е.В., Мышкин В.Ф., Кабанов Д.В., Силаева К.Н.

*Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Томская обл., 634050
pavlyuk17@tpu.ru*

В рамках реализации Федеральной целевой программы (ФЦП) ЯРБ-2 продолжают работы по созданию дополнительных инженерных барьеров безопасности (ИББ) на различных выводимых из эксплуатации объектах использования атомной энергии (ОИАЭ). В качестве ИББ применяются барьерные глинистые материалы (БГМ), обладающие уникальными противомиграционными и противофильтрационными свойствами, предотвращающие выход радионуклидов из радиоактивных отходов (РАО) в окружающую среду.

В некоторых случаях БГМ будут подвергаться воздействию излучения как при прямом контакте с радиоактивными конструкциями, так и в случаях глубокого проникновения в них радионуклидов в процессе диффузии или переработки, когда БГМ используется в качестве компонента матрицы РАО. Период, в течение которого необходимо, чтобы сохранялись защитные свойства БГМ, зависит от типа выводимого из эксплуатации ОИАЭ и характеристик излучения. Отмечается, что в определенных условиях радиационное воздействие может приводить к изменению защитных свойств БГМ вследствие образования дефектов и разрушения структуры. В настоящее время данные по радиационной стойкости отечественных БГМ отсутствуют. На базе ТПУ располагаются облучательные установки различных типов (ускорители, ядерный реактор ИРТ-Т с облучательными каналами и др.), что позволяет выполнять экспериментальные исследования по анализу изменения свойств БГМ при воздействии излучения разных типов (гамма, бета, альфа и нейтронное).

В докладе представлен детальный анализ экспериментальных и методических подходов, которые планируется реализовать на базе ТПУ в ходе НИОКР по оценке радиационной стойкости БГМ. Подходы включают в себя: определение требований по радиационной стойкости барьерных материалов; выполнение моделирования и экспериментальных работы по облучению БГМ и оценке изменения их свойств и др.

Реализация данных подходов позволит создать необходимую методическую базу для оценки радиационной стойкости отечественных БГМ, получить необходимые экспериментальные результаты, обосновывающие их применение для разных типов ОИАЭ.

ГЛУБОКАЯ ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Паламарчук М.С.^а, Полканова Н.Л.^б, Егорин А.М.^а, Братская С.Ю.^а

^а *Институт химии, Дальневосточное отделение РАН,
690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159
marina_p@ich.dvo.ru*

^б *ООО «Спецатомсервис», 141315, Московская обл., г. Сергиев Посад,
Новоугличское ш., д. 75, оф. 305*

Проблема переработки отработанных ионообменных смол (ОИОС), загрязнённых радионуклидами, не удаляемыми в процессе кислотно-щелочной обработки, в настоящее время не решена. Предложен новый метод глубокой дезактивации (отмывки) ОИОС с переводом радионуклидов в прочные неорганические матрицы для долговременного хранения. Радионуклиды цезия удаляются отмывкой щелочными растворами с переводом на резорцинформальдегидные смолы, а затем на ферроцианидный сорбент. Радионуклиды кобальта удаляются кислыми композициями на основе ЭДТА с последующим гидротермальным окислением (ГТО) дезактивирующих растворов и иммобилизацией кобальта в виде труднорастворимых оксидов.

На рисунке 1 представлены результаты дезактивации образца ОИОС 1-ой очереди Курской АЭС (смесь катионита и анионита из фильтров смешанного действия).

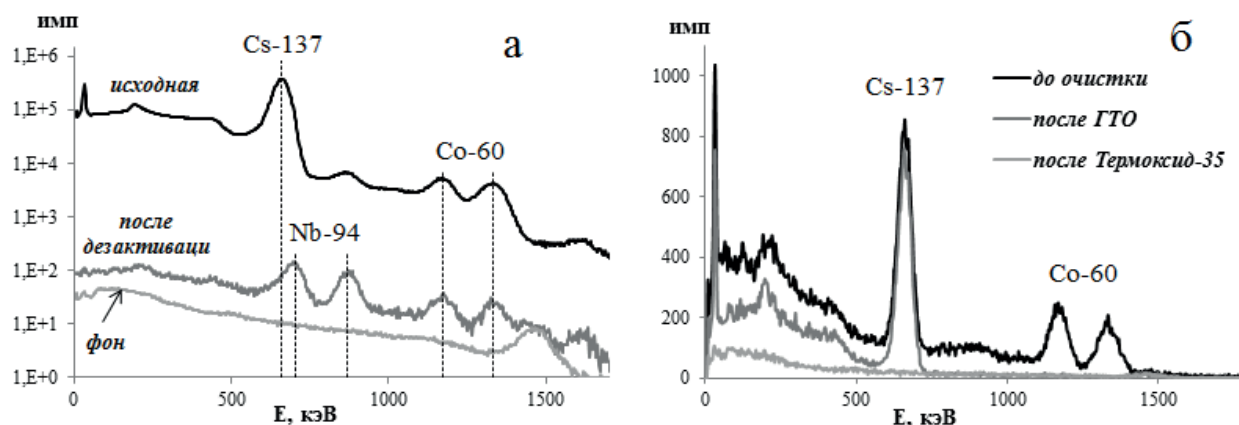


Рисунок 1. γ -спектры (а) ОИОС до и после дезактивации и (б) дезактивирующих растворов после ГТО и фильтрации через Термоксид-35.

Установлено, что радионуклиды, не удаляемые в процессе отмывок, сосредоточены в составе труднорастворимых неорганических отложений, сформированных в процессе эксплуатации и промежуточного хранения ОИОС. Эксперимент по магнитной сепарации одновременно с химической дезактивацией ОИОС показал, что с магнитными отложениями возможно удалить более 25% радионуклидов Co-60, более 75% Nb-94 и около 1% радионуклидов Cs-137. Сочетание химических отмывок и физико-химических методов пред- и доочистки смол (например, магнитной сепарации и механохимической обработки) в перспективе позволит вывести очищенные органические матрицы из категории РАО, что приведёт к значительному сокращению объёмов ТРО, подлежащих захоронению.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 18-73-10066-П) <https://rscf.ru/project/18-73-10066/>

ПЕРСПЕКТИВЫ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СПЕКАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КЕРАМИК ДЛЯ ПРИКЛАДНОЙ РАДИОХИМИИ

Папынов Е.К.^{а,б}, Шичалин О.О.^а, Белов А.А.^а, Тананаев И.Г.^а, Сергиенко В.И.^в

^аИнститут наукоемких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10

^бОбособленное подразделение «Международный научно-исследовательский центр перспективных ядерных технологий» (АО «Наука и инновации» Госкорпорация «Росатом»), 690922, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10

^вПрезидиум ДВО РАН, 690000, Владивосток, ул. Светланская, д.50
papynov@mail.ru

Критически важным направлением, обеспечивающим приоритетное развитие атомной отрасли, является поиск современных технологий получения функциональных материалов совершенного эксплуатационного качества. Научно-технический поиск возможных решений акцентирует внимание на инновационных технологиях, реализуя любые попытки обосновать целесообразность их промышленного внедрения.

В число новых технологий получения материалов, подающих большие перспективы, входит класс электрофизических методов спекания, включающий спекание в электрическом токе (Electric Current Activated Sintering, ECAS), искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering, SPS), спекание в электрической вспышке (Flash Sintering, FS), ультрабыстрое спекание в электрическом токе (Ultrafast ECAS) и др. Данные технологии направлены на консолидацию дисперсных материалов путем спекания и их синтез за счет инициирования “in situ” реакционных взаимодействий в твердой фазе. Технологическими преимуществами являются сверхбыстрый (минуты) разогрев, низкие температуры (в среднем на 1/3 от традиционных) и короткое время рабочего цикла (~30-40 мин.) получения изделия. При данных режимах достигается высокая скорость атомной диффузии, которая превышает скорость пластической деформации в твердом теле при его разогреве, что придает структурную, фазовую и функциональную уникальность материалу.

Согласно этому, в настоящем исследовании представлены результаты по изучению научных основ и установлению технологических принципов реализации технологии искрового плазменного спекания с целью получения функциональных керамик и изделий на их основе для радиохимического применения, которые удовлетворяют высоким эксплуатационным требованиям атомной отрасли. Комплексное исследование включает данные о ранее неизвестных механизмах, физико-химических закономерностях фазообразования, структурной организации, функционализации различных керамик в условиях искрового плазменного разогрева. Разработаны оригинальные технологические способы консолидации и твердофазного синтеза керамик и изделий на их основе в виде минералоподобных (поллуцит, перовскит, шеелит, анортит и др.) матриц для селективной иммобилизации радионуклидов (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co), активных зон на их основе в конструкции источников ионизирующего излучения, уран- и торий-оксидных топливных изделий, нейтрон- и рентген- поглощающих защитных экранов, ультравысокотемпературных и функционально-градиентных металлокерамических композитов с высокой радиационной стойкостью, фильтрационных хемокерамик. Результаты являются новыми и несут фундаментальную и прикладную значимость.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема №00657-2020-0006.

МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Матвеев А.В.,^а Нечаев П.С.,^б Михеев И.В.,^а [Петров В.Г.](#)^а

*^аХимический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
vladimir@radio.chem.msu.ru, vladimir.g.petrov@gmail.com*
^бАО «ИРМ», 624250, г. Заречный Свердловской обл., а/я 29

В настоящее время прямое захоронение облученных циркониевых материалов (оболочки твэлов, циркониевые трубы реакторов РБМК), без перевода в приемлемую форму для захоронения, невозможен. В период до 2035 года будут остановлены все энергоблоки типа РБМК-1000, в которых используются циркониевые трубы, что приведет к резкому росту объема высокоактивных облученных циркониевых изделий. В качестве способа переработки таких материалов могут использоваться развивающиеся «сухие» высокотемпературные методы переработки на основе расплавов хлоридов щелочных металлов. Однако при этом возникают проблемы обращения с образующимся новым типом радиоактивных отходов.

Наибольшее число работ, посвященных иммобилизации отработавшего электролита, описывают использование минералоподобных матриц или керамики. Это обосновано тем, что технология остекловывания (единственная ныне используемая в промышленных масштабах в ряде стран) не подходит для иммобилизации отработавшего электролита из-за присутствия хлоридов.

В данной работе описано исследование характеристик матричных материалов на основе бентонитовых глин с введением кремнийсодержащих добавок для иммобилизации имитаторов отходов пирохимической переработки облученных циркониевых материалов в виде эвтектики NaCl-KCl с включенными имитаторами продуктов деления.

Полученные материалы были охарактеризованы методами рентгенофазового и элементного анализа, были определены их механическая прочность и водостойкость. Было показано равномерное распределение элементов по образцам компаундов. Механическая прочность образцов была выше 20 МПа, что с избытком удовлетворяет требованиям к монолитным формам ВАО. Скорость выщелачивания компонентов матрицы составляла порядка $10^{-6} - 10^{-7}$ г/(см²·сут.).

Таким образом, предварительные данные говорят о возможности использования исследуемых материалов в качестве матриц для иммобилизации отходов пирохимической переработки облученных циркониевых сплавов.

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

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

Андреева А.А.^а, [Печерцева Е.А.](#)^а, Подборонова А.Г.^а, Томашевич П. В.^б, Трошин О.Ю.^в

^а АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», 194021, Санкт – Петербург, 2-й Муринский пр., 28

^б АО «НИИЭФА», 198631, Санкт-Петербург, п. Металлострой, дорога на Металлострой, д.3
в Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Деятовых Российской академии наук,
603137, Нижний Новгород, БОКС-75, ул. Тропинина, 49
kpcherceva@khlopin.ru

Облученный графит является основным по массе радиоактивных отходов и не имеет перспектив возврата в цикл производства энергии. Поэтому его переработка и концентрирование компонента – ¹⁴C являются одной из значимых задач решения проблем в обращении с РАО.

На основе исследований [1-2] нами была разработана технология переработки облученного графита АЭС, состоящая из трех блоков. В первом блоке нами предполагается первичная очистка измельченного графита от неуглеродных примесей высокотемпературным термохимическим методом. Примеси определяются гамма-спектрометрией. Далее проводится термохимическая очистка графита в атмосфере аргона при температуре до 2800 °С. Примесные элементы переходят в газовую фазу, которая пропускается через щелочно-карбонатную смесь с образованием карбонатных растворов. Очищенный графит использовали в следующем этапе.

Второй блок предполагает синтез рабочего газа для лазерной разделительной установки – фреона-22 (дифторхлорметан). Графит измельчали до 3-6 мм, загружали в реактор и сжигали в атмосфере кис-лорода при температуре 1250°С для получения СО. Полученный газ использовали в многостадийном синтезе дифторхлорметана.

Третий блок предполагает использование лазерной установки для осуществления реакции образования тетрафторэтилена из дифторхлорметана. За счет специально подобранной частоты лазерного излучения в реакции преимущественно участвовали молекулы, содержащие ¹⁴C. Тетрафторэтилен отделяли от дифторхлорметана за счет различных физико-химических свойств путем пропускания смеси газов через раствор этанола. Раствор тетрафторэтилена в этаноле смешивался с сцинтилятором, счетный образец измерялся на спектрометрическом радиометре α, β -излучения.

Лабораторные испытания предложенной технологии с использованием модельных смесей показали превышение активности конечного раствора в десятки раз по сравнению с фоновыми значениями ¹⁴C. Это подтверждает перспективность технологии и целесообразность ее использования при переработке облученного реакторного графита.

Литература

1. Dubourg, M. Solution to Level 3 Dismantling of Gas-Cooled Reactors: the Graphite Incineration / M. Dubourg // Nuclear Eng. and Design. – 1995. – V.154, № 2. – P. 47–54.
2. Озиашвили, Е.Д. Разделение стабильных изотопов углерода / Е.Д. Озиашвили, А.С. Егиазаров // Успехи химии. – 1989. – Т.58, № 4.– С. 545-565.

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ФРАКЦИЙ РЗЭ И ТПЭ

Потанина Е.А.^а, Михайлов Д.А.^а, Болдин М.С.^а, Орлова А.И.^а, Корченкин К.К.^б, Орлова В.А.^б,
Чувильдеев В.Н.^а, Рябков Д.В.^б

^аНаучно-исследовательский физико-технический институт Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 602022, Нижний Новгород, проспект Гагарина 23,
potanina@nifti.unn.ru

^бРадиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский проспект 28

Деятельность предприятий атомной промышленности сопровождается накоплением радиоактивных отходов, которые необходимо переработать и изолировать от окружающей среды. Усовершенствование используемых изоляционных барьеров является важной задачей, решением которой занимаются специалисты наук о материалах как в России, так и за рубежом. Перспективными материалами для иммобилизации отходов являются минералоподобные материалы в форме моно- и полифазных керамических компаундов.

В настоящей работе объектом исследования являлась фосфатная матрица со структурой монацита, включающая в свой состав компоненты выделенной фракции РЗЭ в виде стабильных изотопов, которая также является имитатором для фракции ТПЭ.

Образцы порошков получены методами мокрой химии. Из порошков методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) на установке «DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония) спекали керамические образцы. Порошки и керамики исследовали методом рентгенофазового анализа на порошковых дифрактометрах Shimadzu LabX XRD-6000, Bruker D8 Advance. Микроструктуру образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6495 с рентгеновским микроанализатором INCA 350. Плотность керамик определяли методом Архимеда на аналитических весах «SartoriusCPA 225D». Облучение порошков и керамик электронами выполняли на ускорителе РТЭ-1В до дозы 10^9 Гр. Гидролитические испытания проводили методом длительного выщелачивания в статических условиях при комнатной температуре до и после облучения.

Полученные порошковые образцы имели ожидаемую кристаллическую структуру и сохраняли свой фазовый состав после ЭИПС. Относительная плотность керамики составила $\sim 96,6\%$, время спекания 3–5 мин., температуры спекания были 850–1300 °С, стадия изотермической выдержки отсутствовала. Механические свойства керамик были невысоки и имели значения $H_V = 3,7$ ГПа, $K_{IC} = 0,1$ МПа·м^{1/2}.

Достигнутые скорости выщелачивания порошков и керамик R_{min} имели значения порядка 10-8-10-9 г/(см²·сут), их значения до и после облучения отличались незначительно. После облучения и гидролитических испытаний доля аморфной фазы в веществе составляет 2-5%.

На основе полученных данных можно заключить, что ЭИПС позволяет получить плотные прочные керамики – предполагаемые матрицы для компонентов РАО – без пылящих стадий за короткие времена. Исследованные материалы устойчивы в воде и под действием радиационного воздействия в изучаемых условиях. Это даёт возможность рекомендовать объекты и технологию для применения в радиохимической промышленности.

ВМЕЩАЮЩИЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ФРАКЦИЙ ЦИРКОНИЯ И НЕПТУНИЯ

**Потанина Е.А.^а, Михайлов Д.А.^а, Болдин М.С.^а, Орлова А.И.^а, Корченкин К.К.^б, Орлова В.А.^б,
Чувильдеев В.Н.^а, Рябков Д.В.^б**

^а Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 602022, Нижний Новгород, проспект Гагарина 23,
potanina@nifti.unn.ru

^б Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский проспект 28

Разработка новых материалов и технологий, с помощью которых можно обеспечить надежный барьер при захоронении радиоактивных отходов от окружающей среды, является одной из важнейших проблем современной радиохимической промышленности, без решения которой невозможно активное развитие атомной энергетики. Таким надежным материалом могут быть минералоподобные моно- и полифазные керамические матрицы.

В настоящей работе объектами исследований являлись фосфаты $Zr_{0,25}[Zr_2(PO_4)_3]$ (структура коснарита) и $Zr_2O(PO_4)_2$ (структура дицирконил дифосфата), которые предназначены для иммобилизации фракции циркония и, в качестве имитатора, фракции нептуния.

Порошковые образцы получали золь-гель методом, керамики спекали методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) (установке «DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония)). Анализ фазового состава порошков и керамик выполняли методом рентгенофазового анализа (дифрактометры Shimadzu LabX XRD-6000, Bruker D8 Advance). Облучали порошки и керамики электронами до дозы 10^9 Гр на ускорителе РТЭ – 1В. Гидролитические испытания порошков и керамик проводили методом длительного выщелачивания в статических условиях при комнатной температуре до и после облучения.

Порошковые образцы кристаллизовались в ожидаемых структурных типах коснарита и дицирконил дифосфата после отжига при 850 °С (5 ч) и сохраняли свой фазовый состав после ЭИПС при условиях $T = 750$ и 1188 °С, скорость нагрева 50 °С/мин, $P = 70$ МПа, время спекания 3 – 5 мин, стадия изотермической выдержки отсутствовала.

Достигнутые относительные плотности керамик $\sim 59,2$ и $80,7$ % для образцов $Zr_{0,25}[Zr_2(PO_4)_3]$ и $Zr_2O(PO_4)_2$, соответственно. Микротвердость и трещиностойкость имели значения $H_V = 0,2$ и $2,1$ ГПа, $K_{IC} = 0,1$ МПа·м^{1/2}.

Достигнутые скорости выщелачивания до и после облучения образцов отличались незначительно и, несмотря на невысокие относительные плотности керамик, имели значения R_{min} порядка 10^{-9} г/(см²·сут).

Исследованные соединения показали, что матрицы устойчивы к радиационному и гидролитическому воздействию. Метод ЭИПС в данном случае являлся перспективным по отношению к другим методам благодаря высокой скорости нагрева (малой длительности процесса спекания), точному управлению параметрами спекания (простотой оптимизации процесса для матриц различного состава) и отсутствию пылящих стадий (критически важно при обращении с РАО).

ИЗОЛЯЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

Похитонов Ю.А.

*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28,
* уарокhitonov@mail.ru*

Методу горячего изостатического прессования (ГИП) для синтеза керамических материалов, аналогов устойчивых природных соединений, уделялось большое внимание на самом раннем этапе широкомасштабных исследований по иммобилизации радионуклидов¹. В 80-90 гг. в Радиевом институте был проведен большой комплекс работ по изучению процессов твердофазного синтеза с использованием ГИП технологии. Параллельно в институте проводились работы по методам денитрации высокоактивных отходов ВАО и получению порошков матричных материалов плазмохимическим способом. Большое внимание уделялось и проблеме иммобилизации йода-129.

Оборудование для проведения исследований было спроектировано и изготовлено в Харьковском физико-техническом институте. Эксперименты проводились на установках, размещенных в “горячих” камерах радиохимического корпуса (г. Гатчина).

Отметим, что работы по технологии синтеза минералоподобных материалов велись параллельно с совершенствованием структуры технологии фракционирования, как составной части Пурекс-процесса. Считалось, что переработка топлива на радиохимических заводах в сочетании с использованием фракционирования и последующим синтезом минералоподобных материалов обеспечит максимальную безопасность при дальнейшем захоронении всех долгоживущих радионуклидов.

В докладе приведены результаты работ, выполненных в Радиевом институте. Были получены образцы материалов для иммобилизации ВАО, включая титанатную керамику, (типа Synroc), стабилизированную кубическую двуокись циркония и матрицы для иммобилизации ¹²⁹I на основе иодида меди. Скорость выщелачивания из полученных образцов элементов ВАО (имитаторов) составила $(0,5 - 1,5) \cdot 10^{-9}$ г/см²/сутки.

Несмотря на высокие характеристики полученных материалов, важно отметить целый ряд проблем, связанных с дистанционным обслуживанием оборудования и с проведением операций по получению порошков для твердофазного синтеза². Все это препятствует использованию подобного оборудования в реальных условиях промышленного предприятия.

Вместе с тем, современный уровень развития техники позволяет автоматизировать управление и контроль работы оборудования посредством локальных систем управления, а операции по загрузке и выгрузке материала – роботизировать. Использование роботизации позволит в перспективе увеличить и производительность установок. Такие технические решения будут востребованы на многих промышленных объектах для окончательной изоляции ВАО, в том числе при снятии их с эксплуатации.

Литература

1. Radioactive Waste Forms for The Future. Ed Lutze W., Ewing R.C., North Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1988. — 778 P.
2. Ю. А. Похитонов, В.А. Старченко, И.Ю. Даляев, С.Л. Титов. Использование горячего изостатического прессования для изоляции радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы № 3 (16), 2021 С. 20-29.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИ ВЫВОДЕ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ УРАН-ГРАФИТОВЫХ РЕАКТОРОВ

Белозуб А.Н.^а, Даляев И.Ю.^а, Похитонов Ю.А.^б

^а ФГАНУ «Центральный научно-исследовательский и опытно-конструкторский институт робототехники и технической кибернетики», Санкт-Петербург,

^б Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28,

* yurpohitonov@mail.ru

Реакторный графит составляет значительную часть твердых радиоактивных отходов, его общее количество в нашей стране и за рубежом оценивается в 300 тысяч т и на сегодняшний день однозначного решения проблемы обращения с ним не существует¹⁻².

Какими бы разными ни были технологии, используемые для кондиционирования реакторного графита и его захоронения, началом вывода из эксплуатации всегда будет демонтаж кладки реактора. И на этом этапе использование принципа фракционирования позволит выделить наименее загрязненные фрагменты, которые после проведения дезактивации могут быть переведены в более низкую категорию отходов. Все дальнейшие технические решения должны базироваться исключительно на дифференцированном подходе к различным видам отходов графита, отличающихся уровнем удельной активности и спектром радионуклидов²⁻³.

Целью работы было проведение анализа известных технических решений, которые могут позволить уже на первом этапе вывода из эксплуатации проводить сортировку реакторного графита. Использование такого подхода позволяет во много раз снизить нагрузку на оборудование, предназначенное для переработки наиболее “грязной” части отсортированного графита, и минимизировать объем вторичных отходов.

Современный уровень развития техники позволяет автоматизировать сортировку и контроль реакторного графита посредством локальных систем управления (ЛСУ), а технологические операции по загрузке, перемещению и выгрузке материала – роботизировать. Подход к роботизации в сочетании с современными измерительными комплексами позволит, в перспективе, увеличить производительность установок и исключить привлечение персонала для выполнения ручных операций по сортировке.

При сортировке может быть использован опыт НТЦ Робототехники, что позволит создать оборудование, которое будет востребовано при снятии с эксплуатации ядерно и радиационно опасных объектов. Такие установки могут быть созданы в ближайшее время, и совместные работы технологов и конструкторов помогут найти технические решения, востребованные на промышленных объектах, для окончательной изоляции не только реакторного графита, но и других видов ТРО.

Для внедрения предлагаемых технологий, необходим обоснованный подход и к пересмотру норм по содержанию в графите примесей (в первую очередь, ¹⁴C и ³⁶Cl), что позволит большую часть отходов помещать в приповерхностные хранилища³.

Литература

1. Processing of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal / IAEA-TECDOC-1790, IAEA, Vienna, 2016.
2. Ю.А. Похитонов. Поиск решения проблемы кондиционирования реакторного графита. // Радиохимия, 2020, т. 62, № 3, С. 183-194.
3. Петров Б.Ф., Похитонов Ю.А. Содержание долгоживущих радионуклидов углерода-14 и хлора-36 в реакторном графите и в биосфере // Радиохимия. 2020, т. 62, № 1, с. 87–89.

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА ДЛЯ АНИОННЫХ ФОРМ РАДИОАКТИВНОГО ИОДА НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХЛОРИДОМ СЕРЕБРА

Прядко А.В., Тюпина Е.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. 9
pryadko-a1557@yandex.ru*

^{129}I является одним из продуктов деления ^{235}U и входит в состав радиоактивных отходов (РАО) в виде потенциально подвижных иодид- и иодат-анионов. Для захоронения РАО разрабатываются хранилища, ключевым элементом которых являются инженерные барьеры безопасности (ИББ) из бентонитовых глин, способные улавливать радионуклиды в катионных формах, но не препятствующих миграции анионов радиоиода. Обеспечить безопасность биосферы от радиоактивного иода позволит включение в состав ИББ сорбентов для соединений иода, среди которых наиболее эффективны материалы, содержащие хлорид серебра AgCl .

Целью исследования является разработка методики получения сорбента для иодид-анионов путём нанесения хлорида серебра на поверхность силикагеля КСКГ. Модификацию проводили в две стадии. На первой стадии на силикагель наносили металлическое серебро в количестве 7% от массы навески силикагеля по описанной в работе [1] методике, основанной на восстановлении реактива Толленса формальдегидом, выделяющимся при термическом гидролизе гексаметилентетрамина. В ходе второй стадии серебро хлорировали воздействием солянокислого раствора хлорида железа (III). Исследование полученного материала методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра D2 Phaser (Bruker, Германия, РХТУ им. Д.И. Менделеева) показало, что реакция протекает с наибольшей скоростью в растворе 0,28М $\text{FeCl}_3 + 0,1\text{M HCl}$, нанесённое серебро полностью окисляется до AgCl в течение 1 часа.

Сорбционные свойства модифицированного силикагеля подтвердили, исследуя сорбцию микроколичеств ^{131}I в форме иодид-анионов из дистиллированной воды при комнатной температуре и Т:Ж = 1:100. Равновесная степень сорбции I^- составляет 96-97%, сорбционное равновесие достигается в течение 1 часа.

Исследование силикагеля с нанесённым AgCl методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 (Tescan, Чехия), выполненное в РХТУ им. Д.И. Менделеева, показало, что хлорид серебра равномерно распределён по поверхности силикагеля.

Таким образом, разработана методика получения силикагеля КСКГ, модифицированного AgCl , и показано, что полученный материал обладает сорбционными свойствами по отношению к иодид-анионам. Данный сорбент может быть использован в составе ИББ для обеспечения изоляции радиоиода в пределах хранилищ РАО.

Литература

1. Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Сорбционные и хроматографические процессы, 2021, 21, №1, 26 – 32.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-29-00607.

ИССЛЕДОВАНИЕ МУРАТАИТОВОЙ КЕРАМИКИ С ТОРИЕМ МЕТОДОМ РСП

**Путков А.Е.^{а,б}, Тетерин Ю.А.^{а,б}, Тригуб А.Л.^{а,б}, Юдинцев С.В.^в,
Стефановская О.И.^г, Иванов К.Е.^б, Калмыков С.Н.^а, Петров В.Г.^а**

^а *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, andrei.putkov@mail.ru*

^б *НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1*

^в *Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35*

^г *Институт физической химии и электрохимии РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

В настоящее время актуальным является поиск кристаллических матриц для более эффективного удерживания долгоживущих радионуклидов после захоронения. Титанатно-цирконатная керамика, состоящая из фаз ряда пирохлор-муратаит, структура которых производна от ячейки флюорита, представляется одной из перспективных для этой цели. Знание локального окружения ионов актиноидов в керамике, которое коррелирует с их степенью окисления, важно при прогнозе долгосрочного поведения актиноидов в геологическом хранилище. Это связано с тем, что актиноиды обладают широким диапазоном значений степеней окисления, от которых зависит их вхождение в те или иные фазы матриц с разной способностью к удержанию при взаимодействии с подземными водами.

Для корректной расшифровки EXAFS спектра образца титанатно-цирконатной керамики на основе муратаита, содержащей 10 масс.% ThO₂ в качестве имитатора четырехвалентных актиноидов (далее керамика), в качестве эталона использован EXAFS спектр кристаллической пленки ThO₂ с поверхностной ориентацией (001) на подложке Si (100). Найдено, что ион тория в керамике, как и в ThO₂, окружен восемью атомами кислорода с длиной связи Th-O $r_{\text{Th-O}} = 2.38 \pm 0.03 \text{ \AA}$, что свидетельствует о том, что ионы тория находятся в наиболее устойчивой форме по отношению к выщелачиванию. Вторая координационная сфера тория в керамике ($r_{\text{Th-M}} \sim 3.5 \text{ \AA}$) может быть представлена 3d-металлами (R_f): титаном (0.008), железом (0.004) или марганцем (0.004), где в скобках приведены R-факторы.

Полученные данные могут быть использованы для оптимизации состава керамики на основе муратаита для безопасного захоронения радиоактивных отходов с актиноидами.

МОДИФИКАЦИЯ СОСТАВА НАТРИЙАЛЮМОФОСФАТНОГО СТЕКЛА С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА

Ремизов М.Б.,^а Козлов П.В.,^{а,б} Беланова Е.А.,^а Ромадова С.И.^а

^аФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озерск Чел.обл., пр.Ленина, 31
cpl@po-mayak.ru

^бОТИ НИЯУ МИФИ, 456783, г. Озерск Чел.обл., пр.Победы, 48

На ПО «Маяк» несколько десятков лет функционирует радиохимическое производство, предусматривающее экстракционную переработку растворов облученного ядерного топлива. Наиболее опасным видом отходов, образующимся в ходе данного процесса, являются высокоактивные рафинаты, содержащие осколочные элементы, компоненты конструкционных материалов, в том числе, продукты активации. Указанные отходы с 1987 года отверждаются в алюмофосфатное стекло в высокопроизводительных электропечах прямого электрического нагрева типа ЭП-500.

Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о возможности кристаллизации алюмофосфатных расплавов ВАО. Кристаллизация расплавов происходит при их медленном охлаждении, а также при термическом воздействии из-за выделения тепла при радиоактивном распаде. Избежать проявления кристаллизации в процессе охлаждения расплава возможно, поддерживая скорость охлаждения выше критической, либо добавляя в расплав химические модификаторы.

Целью данной работы являлось исследование влияния модифицирующих добавок, в качестве которых выступили оксид кремния, оксид свинца, оксид цинка, бромид натрия, оксид урана.

В работе исследованы условия варки, однородность и термическая устойчивость алюмофосфатных стекол, содержащих в качестве модификаторов SiO_2 , ZnO , PbO , NaBr и U_3O_8 в различных сочетаниях. Температура варки во всех случаях не превышала 1050°C . Закаленные и отожженные стекла исследованы методами РФА и СЭМ. Отожженные стекла в большинстве случаев кристаллизовались с образованием фосфатов алюминия, сложных смешанных фосфатов и пирофосфатов Al , Na , Ca .

В результате показано, что повышенную устойчивость к кристаллизации продемонстрировали стекла, одновременно содержащие до 5 масс. % SiO_2 и 3 масс. % ZnO или U_3O_8 .

МИНЕРАЛОПОДОБНАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА ДЛЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ЖИДКИХ ВАО

Романова О.В., Безднякова Е.А., Погляд С.С., Дмитриев М.Г., Пылаева А.А.

АО «ГНЦ НИИАР», 433507, Димитровград, Западное ш., 9.
murasova.o@yandex.ru

Окончательная изоляция продуктов переработки ОЯТ сталкивается с проблемой выбора матрицы, подходящей для иммобилизации сложного состава высокоактивных отходов (ВАО). Проведенные ранее исследования показали перспективность применения муратаита в качестве матрицы для окончательной изоляции ВАО от переработки ОЯТ.

Проведена экспериментальная проверка синтеза плавленной керамики на основе муратаита для изоляции жидких ВАО следующего состава масс. %: 55 TiO₂, 10 MnO₂, 10 CaO, 5 Al₂O₃, 5 Fe₂O₃, 5 ZrO₂, 10 ВАО. Вместо оксида железа, входящего в состав матрицы, добавили сталь ЭП823, представляющую собой фракцию конструкционных материалов. Подготовленную шихту пропитывали нитратным раствором ОЯТ с суммарной активностью $2,7 \times 10^8$ Бк. Кроме рафината, в шихту добавляли оксиды стабильных изотопов РЗЭ: Eu₂O₃, CeO₂, Nd₂O₃, Sm₂O₃. Синтез вели в корундовом тигле до температуры 1350°C.

В результате синтеза была получена керамическая матрица следующего фазового состава: муратаитовые фазы кубической сингонии, относящиеся к политипу 3С, кричтонит и рутил. Данные рентгенофазового анализа косвенно подтверждают образование микробарьерной структуры – перечень фаз совпадает с результатами авторов в работах [1,2].

По полученным экспериментальным данным можно сделать вывод о возможности комбинирования в одной матрице двух типов радиоактивных отходов: конструкционных материалов и ВАО от переработки ОЯТ, что расширяет использование искусственного муратаита для иммобилизации высокоактивных отходов различного радионуклидного и химического составов

Литература

1. В.С. Урусов, Н.И. Органова, О.В. Каримова и др. Синтетические «муратаиты» как модулярные члены полисоматической серии пирохлор-муратаит//Докл. Акад. Наук. – 2005. – Т. 401. – № 2. – С. 226-232.
2. Лаверов Н.П., Урусов В.С., Кривовичев С.В., Пахомова А.С., Стефановский С.В., Юдинцев С.В. Модулярная природа полисоматической серии пирохлор муратаит /Геология рудных месторождений. 2011. Т. 53. № 4. С. 307-329.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ КОМПАКТИРОВАННЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И ВЛАЖНОСТИ

Рошин М.О. ^{а,б}, Закурина О.В. ^а, Закусин С.В. ^{а,в}, Морозов И.А. ^а, Крупская В.В. ^а

^а ИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный переулок 35,
roshchin2m8@gmail.com

^б Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе,
117997 в МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991

В настоящее время реализуется проект захоронения радиоактивных отходов в кристаллических массивах на Енисейском полигоне. Для решения этой задачи была разработана матричная схема подземных сооружений, представляющих собой глубокие многобарьерные технологические скважины, одним из компонентов которых является буферный слой, состоящий из глинистого материала.

Исследованы физико-механические свойства (прочность на одноосное сжатие) уплотненных глинистых материалов, а также сорбционные свойства (емкость катионного обмена). Целью исследования было выявление оптимальных показателей для обоснования выбора буферного материала.

В качестве объектов исследования были выбраны бентониты и каолины различных месторождений, а также искусственные смеси на их основе. Бентониты – месторождение 10 Хутор (Хакасия, Россия), месторождение Таганское (Казахстан), месторождение Зырянское (Курганская область, Россия); каолины – Кантатское месторождение (Красноярский край, Россия); промышленные смеси – «ПИК» (Вермикулит – 3%, Бентонит – 15%, Каолин – 82%), «СБМК-1» (Бентонит – 30%, Каолин – 70%), «СБМК-2» (Бентонит – 70% , Каолин – 30%).

Для определения минерального состава использовали рентгенодифракционный метод, позволяющий выявить наличие набухающих минералов смектитовой группы. Емкость катионного обмена исследуемых глинистых материалов оценивали методом адсорбции комплексов меди $[Cu(Trien)]^{2+}$. Компактированные материалы получали путём прессования порошка глины в форме до необходимой плотности с максимальным усилием 10 кН и размером конечных цилиндров 45x25 мм, после чего определяли прочность на одноосное сжатие с помощью прибора ЛИГА «КЛ-0». Истинную влажность уплотненных образцов определяли после испытаний.

В результате работы установлено, что уплотненные глинистые материалы обладают достаточно высокой прочностью, сравнимой с «полускальными» грунтами, прочность на одноосное сжатие и оптимальная влажность уплотнения, в основном, зависят от содержания монтмориллонита. Глины, богатые монтмориллонитом (бентониты), являются предпочтительным материалом для изготовления уплотненных изделий для буфера из-за высокой адсорбционной способности и прочности на одноосное сжатие.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-17-00252).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДБОР СОРБЕНТА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Руденко М.А., Елисеев А.А., Митрофанов А.А.

*МГУ имени М.В.Ломоносова
Mirual02@gmail.com*

Задача разделения изотопов водорода актуальна с момента широкого распространения атомных электростанций. В большинстве стран, использующих атомную энергию, все более востребованной становится задача разделения протий-, дейтерий- и тритий-содержащих изотопных смесей. Ввиду близости химических свойств изотопозамещенных форм воды трудно добиться хорошего разделения изотопов. В связи с этим во всем мире до недавнего времени тритий-содержащие отходы предпочитали направлять не на переработку, а на хранение, но с увеличением объема производства радиоактивных отходов все более перспективными становятся методы очистки воды от изотопов водорода. Однако в настоящее время как подходы для разделения смесей, так и селективные сорбенты находятся на стадии разработки.

Соответственно, целью настоящей работы было выбрано теоретическое моделирование процессов сорбции (на примере пероксида кальция) и разделения (на примере оксида графена) изотопозамещенных молекул воды. В основе селективной сорбции или проницаемости лежит кинетический изотопный эффект. Для определения величины данного эффекта необходимо сравнить значения энергетических барьеров реакций обмена протона между водой и пероксидом кальция / оксидом графена для различных изотопов. В настоящей работе была проведена теоретическая оценка путей протекания реакций обмена изотопов водорода для пероксида кальция и оксида графена при помощи как полуэмпирического подхода, так и *ab initio* квантово-химического моделирования. Были определены структуры и энергии начального, конечного и переходного состояний. По разнице энергий данных состояний был вычислен кинетический изотопный эффект изотопомеров. Также на основании полуэмпирических расчетов были оценены проницаемости оксида графена для молекул воды, содержащих различные изотопы водорода.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБРАЩЕНИЯ С ЖИДКИМИ РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ ГНЦ РФ – ФЭИ

[Савкин А.Е.](#)

*ФГУП «РАДОН», Москва,
AESavkin@radon.ru*

Принятая в ГНЦ РФ-ФЭИ технология обращения с жидкими радиоактивными отходами предполагает их концентрирование на установке выпарки. В результате 50-летней эксплуатации первой в мире АЭС и научно-исследовательской деятельности лабораторий ФЭИ в цехе радиоактивных отходов накоплено около 1000 м³ жидкого радиоактивного концентрата (ЖРК), хранящегося в емкостях из нержавеющей стали. Объемная активность ЖРК в настоящее время после многочисленных циклов доупаривания составляет $3,9 \times 10^8$ Бк/дм³, причем доминирующим радионуклидом является ¹³⁷Cs. Объемная активность остальных радионуклидов не превышает $3,7 \times 10^4$ Бк/дм³. Поэтому, в случае эффективной очистки ЖРК от цезия объемная активность ЖРК не превысит значения $3,7 \times 10^4$ Бк/дм³.

Для очистки ЖРК от ¹³⁷Cs использовали ферроцианидный сорбент марки Термоксид-35. После пропускания 110 колоночных объемов ЖРК через Термоксид-35 объемная активность не превышала $3,6 \times 10^4$ Бк/дм³. В результате проведенных исследований была предложена технология переработки ЖРК, которая включает: корректировку pH исходного ЖРК, очистку ЖРК от радионуклидов цезия в фильтре с Термоксидом-35, размещенным в контейнере, и цементирование очищенных ЖРК. Контейнер предварительно заполняют свежеприготовленным цементным компаундом на основе очищенного от цезия ЖРК.

Данная технология может оказаться востребованной на АЭС РФ, где в связи со сменой топлива и увеличением степени выгорания объемная активность кубовых остатков превышает 10^8 Бк/дм³. Пример – Калининская АЭС.

Использование селективного извлечения радионуклидов цезия в сочетании с цементированием при переработке ЖРК с повышенной объемной активностью позволит отверждать ЖРО на установках цементирования с однозонной планировкой, что снижает стоимость переработки за счет размещения цементного компаунда в контейнере типа КМЗ, а не НЗК-150-1.5П и уменьшает дозовые нагрузки на персонал.

ОЧИСТКА УРАНОВЫХ АММИАЧНЫХ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ОТ АЛЬФА- И БЕТА-АКТИВНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ МЕТОДОМ ТАНГЕНЦИАЛЬНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ НА РТ-1

Самарина Н.С., Мелентьев А.Б., Вербицкий К.В., Литвинов А.В., Лукин С.А.,
Логунов М.В., Мурашова Е.Л., Карзанова Е.О.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru

В результате переработки реэкстрактов обогащённого регенерированного урана методом аммиачного осаждения для получения триураноктооксида образуются урановые аммиачные маточные растворы. Стадия аммиачного осаждения включает следующие операции:

- приём азотнокислого реэкстракта урана и осаждение полиуранатов аммония водным раствором аммиака;
- сгущение суспензии полиуранатов аммония и отделение её от маточного раствора в центрифуге;
- прокаливание сгущённой суспензии, представляющей собой соль полиуранатов аммония, до получения триураноктооксида;
- осветление маточного раствора через металлокерамический фильтр, с получением фильтрата.

Образующийся фильтрат, согласно ОСПОРБ-99/2010, относится к категории САО. В связи с полным прекращением сбросов жидких САО радиохимического производства был предложен способ обращения с урановыми маточными растворами, который заключается в очистке данных растворов от α - и β -активных компонентов на мембранном фильтре с переводом растворов в категорию НАО. Мембранная фильтрация реализована, как дополнительная ступень переработки после осветления на металлокерамическом фильтре.

Результаты проведённых лабораторных экспериментов показали, что поставленная задача может быть успешно решена. После оценки достоинств и недостатков различных вариантов мембранной очистки приоритет был отдан методу тангенциальной фильтрации.

Установка тангенциальной фильтрации для очистки аммиачных маточных растворов на РТ-1 была запущена в 2019 году. Производительность установки по пермеату составляет в среднем 450 дм³/ч. За один фильтроцикл может быть переработано 50 м³ маточного раствора. Степень очистки от альфа- и бета-излучателей составляет 10³ (по каждому параметру). Конечные ЖРО от стадии осаждения полиуранатов аммония переведены из категории САО в НАО и пригодны для сброса в спецканализацию.

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ РАДИОНУКЛИДНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОБЛУЧЕННОГО РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

Волкович А.Г., Семин И.А., Симирский Ю.Н., Степанов А.В.

НИЦ «Курчатовский институт»,
123182, Москва, Площадь Ак. Курчатова, д.1
simirskiy.yury@yandex.ru

Информация о радионуклидном загрязнении облученного графита необходима для обеспечения ядерной и радиационной безопасности при хранении, демонтаже и последующей утилизации графитовых кладок. Таким образом, подробное исследование радионуклидного загрязнения облученного графита каждого уран-графитового реактора является необходимой частью процесса его вывода из эксплуатации.

С целью получения информации о качественном и количественном составе радионуклидного загрязнения образцов облученного графита провели комплексное α -, β - и γ -спектрометрическое исследование образцов, отобранных на ЛАЭС

(ГБ-11 яч.62-4; ГБ-11яч.15-30; ГБ-8 яч.55-54.) и на исследовательском реакторе РФТ (НИЦ «Курчатовский институт»). Для исследований радионуклидного загрязнения графита применяли следующие методы:

1. γ -спектрометрию – для определения концентраций продуктов деления и продуктов активации примесей;
2. радиохимическое выделение и β -спектрометрию – для определения содержания бета-излучающих радионуклидов [1];
3. радиохимическое выделение и α -спектрометрию – для определения содержания компонентов ядерного топлива и других α -излучающих радионуклидов [2].

Установлено, что в образцах облученного графита РБМК ЛАЭС основными загрязняющими радионуклидами являются ^{14}C и ^3H . В то же время значительный вклад в загрязнение вносят продукты деления: ^{137}Cs и ^{90}Sr . Показано, что в образцах облученного графита исследовательского реактора РФТ, за исключением активной зоны реактора, концентрации ^{14}C и ^3H незначительны. В активной зоне они увеличиваются более чем на 2 порядка, достигая значений 10^4 Бк/г, что согласуется с их активационной природой. Таким образом, очевидно, что основными радионуклидами, загрязняющими облученный графит реактора РФТ, являются продукты деления ядерного топлива ^{137}Cs и ^{90}Sr , что позволяет предположить аварийный характер загрязнения. Концентрации компонентов ядерного топлива и продуктов деления в графитовой кладке реактора РФТ практически не изменяются по глубине, что подтверждает аварийную природу загрязнения.

Литература

1. Simirskii Yu.N., Stepanov A.V., Semin I.A., Volkovich A.G. Reactor RFT Graphite Stack Spectrometric Investigation. *Proceedings of GLOBAL 2017*, September 24-29, 2017 – Seoul, (Korea), <http://www.global2017.org/>.
2. Степанов А.В., Симирский Ю.Н., Семин И.А., Волкович А.Г. «Экспресс метод анализа радиоактивных отходов на присутствие компонентов топливной матрицы.» - Радиохимия, 2016. Т. 58. № 3, С. 302-304.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ от 14.08.2019 № 1808).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БЕТА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАО

Скворцов М.В.^{а,б}, Стефановская О.И.^а, Родин А.В.^{а,б}, Кадыко М.И.^а

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

^б *Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности, 107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д.2/8, корп.7; mskvortsov@secnrs.ru*

Для обеспечения безопасного хранения жидкие ВАО должны переводиться в твёрдую форму, пригодную для дальнейшего захоронения. Одной из таких форм может являться керамика, имеющая высокую химическую и радиационную устойчивость. Это делает актуальным изучение керамических матриц, в том числе со структурой, производной от решетки флюорита.

Муратаит рассматривается в качестве перспективной фазы для включения долгоживущих радиоактивных нуклидов.

В данной работе изучены образцы, расчетные составы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Расчетные составы керамик Tz-10, -11, -12

оксиды №	Al ₂ O ₃ масс. %	CaO масс. %	TiO ₂ масс. %	MnO масс. %	Fe ₂ O ₃ масс. %	ZrO ₂ масс. %	Ce ₂ O ₃ масс. %	CeO ₂ масс. %	Gd ₂ O ₃ масс. %
Tz-10	5	10	50	10	5	10		10	
Tz-11	5	10	55	10	5	5	5		5
Tz-12	5	10	50	10	5	10			10

Образцы синтезировали кристаллизацией расплава, полученного в индукционной печи с «холодным тиглем» при температуре 1600-1700 °С. Их подвергали облучению электронами (с энергией электронов 10 МэВ) до поглощенной дозы 100 МГр. Исходные и облученные образцы исследовали на устойчивость по методике РСТ при температуре 90 °С в опытах длительностью 7 суток. Площадь поверхности определяли с помощью метода БЭТ, растворы анализировали методом ИСП-МС. Фазовый состав и структурные особенности изучали с помощью рентгенофазового анализа на приборе EMPYREAN (2 theta= 10-90 °) и ИК-спектрометре Shimadzu.

Установлено, что в образце Tz-11 до и после облучения преобладающей фазой является муратаит, присутствуют включения перовскита и примесь кричтонита. В образцах Tz-10, -12 с повышенным содержанием ZrO₂ основной фазой является муратаит, имеются цирконолит и кричтонит, но перовскит отсутствует. В облученных образцах положение и интенсивность пиков на рентгенограмме сохраняются, что говорит об отсутствии изменений фазового состава в связи с облучением. По данным ИК-спектрографии смещения колебаний связей в облученных образцах не происходят, то есть бета-излучение не влияет на структуру фаз. Эти матрицы радиационно- и коррозионно-устойчивы и могут служить для захоронения РАО.

Литература

1. С.В. Юдинцев, С.В. Стефановский и др. Радиационная устойчивость плавленной титанатной керамики для иммобилизации актиноидов/ Атомная энергия, 2001, т. 90, №6, с. 467-474.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ВЫСОКИМ ВКЛЮЧЕНИЕМ Cs И/ИЛИ Sr

Сластикова П.В.^а, Алой А.С.^а, Карпович Н.Ф.^а, Тюрнина Н.Г.^б, Тюрнина З.Г.^б,
Полякова И.Г.^б, Толмачева Н.Н.^б, Кольцова Т.И.^а, Крецер Ю.Л.^а

^а АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», г. Санкт-Петербург, Россия

^б ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, Россия

В рамках сбалансированного ЯТЦ выделение короткоживущей фракции Cs-Sr с последующей иммобилизацией в боросиликатную матрицу является базовым вариантом реализации поставленной задачи. Перспективность использования стекла в качестве матрицы обусловлена высокой способностью включать в свой состав элементы, независимо от заряда и размера их атомов, стойкостью к радиационному повреждению, относительной легкостью и дешевизной изготовления, обработанностью технологии производства, литья, формовки и отжига. Референтность процесса остекловывания фракции ^{137}Cs и ^{90}Sr в одну стадию с получением гомогенного боросиликатного стекла (БСС) была продемонстрирована в США в конце 80-х годов в Хэнфорде [1]. Всего было изготовлено 30 бидонов с высокоактивным стеклом по 60 дм³ каждый. Тепловыделение зависело от соотношения $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ в стекле и варьировалось в пределах 1500 -1800 Вт на бидон.

В настоящей работе для более гибкого подхода к процессу остекловывания, с учетом длительности выдержки перед захоронением, были проведены исследования по синтезу и характеристике серии модельных БСС, содержащих 5, 10, 15 масс. % оксидов Cs и/или Sr.

Синтезировано 9 составов БСС с содержанием Cs и/или Sr от 5 до 15 масс.%. В качестве исходных реагентов использовались реактивы марки «ХЧ», синтез проводился из гомогенизированной шихты при температуре 1150 °С в течение 2 ч.

По результатам РФА все стекла аморфны, по результатам СЭМ/РСМА распределение макрокомпонентов, Cs, и Sr однородно. Плотность и микротвердость по Виккерсу с увеличением содержания Cs и/или Sr увеличивались. Наибольшей плотностью обладают образцы, содержащие SrO, наименьшей – Cs₂O. Плотность образцов, содержащих сумму оксидов, имеет промежуточные значения.

Расчеты молярного объема стекол показали, что увеличение содержания SrO в стекле практически не влияет на его значение, тогда как увеличение содержания Cs₂O приводило к увеличению молярного объема, что свидетельствовало о разрыхлении сетки стекла. Тем не менее, основные свойства стекол с увеличением содержания оксидов Cs и/или Sr до 15 масс. % оставались неизменными.

Водоустойчивость всех образцов при увеличении концентрации SrO и/или Cs₂O практически не изменялась скорости выщелачивания Cs и Sr при температуре 25 °С составляли $2,89 \cdot 10^{-6}$ и $5,83 \cdot 10^{-7}$ г/см²×сут соответственно, из образца с содержанием 15 масс. % суммы оксидов – $5,71 \cdot 10^{-6}$ Cs и $4,9 \cdot 10^{-7}$ Sr г/см²×сут.

Проведенный комплекс исследований стекол, включающий теплофизические и механические исследования, показал, что при включении до 15 масс. % SrO и/или Cs₂O их свойства удовлетворяют действующим требованиям к качеству продукта в виде остеклованной короткоживущей фракции ^{137}Cs и ^{90}Sr .

Литература

1. Holton L.K., Burkholder H.C., McElroy J.L., et al. Waste Management '89, Proc. Intern. Conf., 1989, pp. 575-586.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВОДНОЙ СРЕДЫ НА ДЕГРАДАЦИЮ МОДЕЛЬНОГО КОРИУМА АЭС ФУКУСИМА

Сластихина П.В., Карпович Н.Ф., Кольцова Т.И., Крецер Ю.Л., Сапожникова Н.В., Алой А.С.

АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время на поврежденных блоках АЭС Фукусима-Дайичи идут подготовительные работы к извлечению внеакторного кориумного дебриса, образовавшегося во время взаимодействия расплава из активной зоны с бетонным основанием (МССИ) и переводу его на временное или долгосрочное хранение. Для уменьшения экологических и радиационных последствий при этом необходимо оценить степень его деградации во время длительного хранения под водой. Такие данные могут быть получены с использованием модельных образцов кориума, полученных путем полного проплавления исходных реагентов.

Целью настоящей работы было изучение влияния ряда параметров водной среды (температуры, времени, pH) на деградацию поверхности образцов модельного продукта МССИ.

Изготовление модельных образцов МССИ осуществлялось методом индукционной плавки в «холодном» тигле, при температуре 2200-2250 °С в среде азота. Было изготовлено четыре образца с различным соотношением топливных и бетонных компонентов. В качестве исходных реагентов использованы химические реактивы «х.ч.» (UO_2 , ZrO_2 , FeO , Cr_2O_3 , NiO , SiO_2 , CaO , Al_2O_3) и металлический Zr.

По результатам СЭМ и РФА структура всех полученных образцов представляет собой композитный материал на основе силикатной аморфной стекломатрицы, в которой диспергированы фазы: твердые растворы переменного состава на основе оксидов урана ($U_{1-x}Zr_x$) O_2 и циркония ($Zr_{1-x}U_x$) O_2 , шпинель $Fe(Fe,Cr,Ni)_2O_4$, оксид кремния – в форме кристобалита. Продукты взаимодействия оксидов урана и циркония с бетонной составляющей с образованием силикатов не обнаруживались.

Эксперименты по деградации всех образцов модельного кориума проводили в деионизованной и азотированной воде, в кислой, щелочной и нейтральной средах. Для имитации радиолитического воздействия использовали H_2O_2 с концентрациями 0,1 и 0,3 ммоль/л. Методом ICP-OES в контактных растворах после выщелачивания при температурах 25, 50 и 90 °С (28 сут) обнаруживались Si, Ca, Al и небольшие количества Fe, при выщелачивании в гидротермальных условиях – Zr и U, скорости выщелачивания которых на 84 сутки составляли $1,26 \cdot 10^{-7}$ и $3,47 \cdot 10^{-8}$ г/см²×сут соответственно.

По данным СЭМ/РСМА, в результате деградации во всех водных средах на поверхности образцов образуется слой вторичных фаз, преимущественно в виде железистых алюмосиликатов переменного состава. Количество измененного слоя и его общая площадь пропорциональны содержанию стеклообразной фазы в модельных продуктах МССИ.

Полученные экспериментальные данные были использованы для построения прогнозной математической модели степени деградации продуктов МССИ в водных средах на периоды 10, 20, и 50 лет.

Исследование выполнено за счет средств субсидии Исследовательского института Mitsubishi Research Institute (Япония) № NSU 51-18 от 27.11.2019 по реализации проекта «Вывод из эксплуатации и обращение с загрязненной водой АЭС Фукусима-Дайичи».

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С РАДИАЦИОННО ЗАГРЯНЕННЫМИ ГРУНТАМИ

Соболев А.И., Самойлов А.А.

*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики
Российской Академии Наук, 115191, г. Москва, Большая Тульская ул., д. 52
sobolev_ai@ibrae.ac.ru*

Мероприятия по выводу из эксплуатации объектов использования атомной энергии предусматривают проведение работ со значительными объемами радиационно-загрязненных грунтов, что особенно актуально в отношении объектов ядерного наследия, территории которых подверглись загрязнению по причине несовершенства технологий начальных этапов развития ядерных производств и методов обращения с радиоактивными отходами.

Анализ результатов работ по реабилитации территорий Курчатовского института, ликвидации последствий аварии на Подольском заводе цветных металлов позволяет оценить объемы радиационно-загрязненных грунтов на территории каждого объекта ядерного наследия в размере не менее 20 тыс. м³.

Технологии обращения с радиационно-загрязненными грунтами целесообразны к применению при условии кратного снижения их объемов за счет дезактивации или сепарации фракций, характеризующихся, как радиоактивные отходы. Анализ результатов проведенных работ показывает, что большая часть радионуклидов в радиоактивно загрязненном грунте концентрируется в мелкодисперсной фракции, характеризующейся глинистыми минералами. Эффективное выделение таких фракций лежит в основе технологических схем очистки грунтов, загрязненных радионуклидами.

В настоящее время к основным методам обращения с радиационно-загрязненными грунтами относятся:

- радиометрическая сепарация;
- водно-гравитационная сепарация;
- реагентная дезактивация.

На основе опыта проведенных работ показано, что коэффициент сокращения объемов лежит в интервале 5-6 раз (т.е. количество получаемых РАО составляло от 150 до 200 кг на тонну исходного грунта).

Однако процедура обращения с оставшимися после очистки массивами грунта, предписывающая его размещение на полигонах общего назначения, является практически неосуществимой.

Предлагается дополнить технологическую схему обращения с радиационно-загрязненными грунтами блоком, обеспечивающим нормализацию составов грунтов за счет дозирования радиационно-нейтральными компонентами для получения результирующего продукта, использование которого в строительных работах возможно без ограничений.

РАСЧЁТ ЗНАЧЕНИЙ ПРЕДЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ТВЁРДЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ РЯДА РАДИОНУКЛИДОВ ДЛЯ ПРОГНОЗА ИХ ВЫХОДА ИЗ МАТРИЦ РАЗНОГО СОСТАВА

Соболев Д.А., Болдырев К.А.

Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской Академии Наук, 115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52, sobolev@ibrae.ac.ru

При захоронении радиоактивных отходов применяется стратегия мультибарьерной защиты с использованием разных по составу инженерных барьеров безопасности, ИББ. Каждый из них обладает индивидуальными противомиграционными свойствами. Комплексные мультикомпонентные модели миграции сквозь ИББ радионуклидов требуют максимального учета протекающих процессов. Многие радионуклиды в процессе миграции могут образовывать индивидуальные минеральные фазы, учет которых при прогнозировании миграции улучшает качество прогнозов и снижает консервативность расчетов.

В работе представлены результаты расчетов предельной растворимости твердых минеральных фаз ряда значащих радионуклидов из матриц разного состава с помощью расчетных кодов PhreeqC и GEM-Selektor [1]. В ходе работы была разработана методика расчетов предельной растворимости индивидуальных минеральных фаз радионуклидов, учитывающая состав среды фильтрации, который определяется химическими процессами деградации ИББ. Расчёт значений предельной растворимости проводился для следующих ИББ: портландцемента с учетом его постадийной деградации, первая стадия, значение рН поровой воды 12,5–13,7 – стадия вымывания щелочных ионов, вторая стадия, значение рН поровой воды 12,5–12 – стадия растворения портландита, третья стадия, значение рН поровой воды 10–10,5 – стадия растворения силикатов кальция, четвертая стадия, значение рН поровой воды 8 – стадия состояния песка, в соответствии с [2]; натриево-алюмофосфатной матрицы (NAP матрицы) с учетом образования фосфатных фаз радионуклидов; бентонитового материала марки 10-й Хутор и вмещающих пород участка «Енисейский».

Проведены прогнозные расчеты выхода радионуклидов из матрицы РАО с учетом полученных значений предельных растворимостей индивидуальных фаз радионуклидов.

Констатируется большое расхождение результатов, полученных при использовании разных баз термодинамических данных, поэтому одним из выводов работы является необходимость проведения полноценного экспериментального исследования растворимости твердых фаз ряда радионуклидов в формах, соответствующих реальным основным условиям разных пунктов окончательной изоляции.

Полученные в работе результаты могут быть использованы в задачах прогнозирования миграции радионуклидов.

Литература

1. Соболев Д.А., Болдырев К.А. Расчёт значений предельной растворимости твёрдых минеральных фаз ряда радионуклидов для прогноза выхода радионуклидов из матриц разного состава //XXI научной школы молодых ученых ИБРАЭ РАН. – 2022. – С. 88-91.
2. Ochs M., Mallants D., Wang L. Radionuclide and metal sorption on cement and concrete. – Berlin, Germany : Springer, 2016. – Т. 2. – С. 5-17.

РАДИАЦИОННОЕ ОБСЛЕДОВАНИЕ МОНЖУСА ГОРЯЧЕЙ КАМЕРЫ РЕАКТОРА МР В НИЦ “КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ”

Степанов А.В., Смирский Ю.Н., Семин И.А., Волкович А.Г.

*НИЦ «Курчатowski институт»,
123182, Москва, Пloщадь Ак. Курчатова, д.1
alexstepanov@lenta.ru*

Специалисты НИЦ «Курчатowski институт» проводят демонтаж многопетлевого исследовательского реактора МР с 2011 года. Горячая камера расположена под центральным залом реактора МР. Было проведено предварительное исследование монжуса горячей камеры в 2016 году. Подводную видеокамеру опускали в монжус через тонкую (диаметром 10 см) сточную трубу (глубиной около 15 метров). Обнаружено, что в монжусе примерно метровый слой твердых радиоактивных отходов, покрытый 1 метром воды. В этих сложных условиях нам удалось получить образцы 200 мл воды и около 3 г отложений со дна монжуса, и затем измерить удельную активность образцов [1].

С 2016 по 2020 год реактор МР и его конструкционное оборудование были полностью демонтированы и горячая камера разобрана до уровня пола. В начале 2020 года демонтирован 1 м монолитного бетонного слоя защиты над монжусом и срезана крышка монжуса. На высоте 2 м от дна монжуса была обнаружена металлическая сетка, которая перекрывала доступ к отложениям. После удаления сетки был получен доступ к радиоактивно загрязненной воде над отложениями. После откачки воды был получен прямой доступ к отходам в монжусе. Были отобраны пробы воды, пробы твердых радиоактивных отходов (осадок), пробы отложений на сетке и сделан мазок с внутренней поверхности монжуса для комплексного альфа, бета, гамма исследования. Осадок представляет из себя металлическую стружку с частицами топлива, и частицами конструкционных материалов. Измеренная плотность осадка $2 \cdot 10^3$ кг/м³. Измерения показывают удельную активность ¹³⁷Cs из различных образцов отложений $3 \cdot 10^8$ - $2,5 \cdot 10^9$ Бк/кг. Удельная активность альфа-радионуклидов ²⁴¹Am $\sim 10^7$ Бк/кг, ²³⁴U $\sim 3 \cdot 10^5$ Бк/кг, ²³⁸U $\sim 10^4$ Бк/кг, ²³⁸Pu $\sim 4 \cdot 10^6$ Бк/кг, ²³⁹+²⁴⁰Pu $\sim 2,5 \cdot 10^6$ Бк/кг. Удельная активность альфа-радионуклидов в отложениях на сетке и на внутренней поверхности монжуса на 2 порядка меньше активности осадка в монжусе.

После проведенного исследования РАО из монжуса были перегружены в контейнеры дистанционным методом, с использованием роботов BROKK, для дальнейшего хранения.

Литература

1. Stepanov A.V., Simirskii Yu.N., Smirnov S.V., et. all, ANIMMA-17 Conference proceeding - 1360, 17–23 June, 2017, Liege, Belgium

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатowski институт» (приказ от 14.08.2019 № 1808).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ С ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ(II) ЖЕЛЕЗА(III), ПОЛУЧЕННЫМ *in situ*

Степанова А.И.^а, Давыдова П.В.^б, Корнейко Ю.И.^б, Королев В.А.^б, Красников Л.В.^б

^а «Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)», 1900013, Санкт-Петербург
Московский просп., 24-26/49

^б АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринской пр., д. 28
rbhgbx.rfvtym@mail.ru

При остекловывании рафинатов переработки ОЯТ возникают технологические трудности, связанные с присутствием в этих растворах металлов платиновой группы (МПП). Поэтому нам представляется актуальной разработка способа удаления МПП из рафинатов перед их остекловыванием.

Ранее нам удалось полностью извлечь МПП [1, 2] с помощью гексацианоферрата(II) железа(III) (ГЦФ-Fe) из азотнокислых растворов. Однако в рафинатах содержатся и другие продукты деления (ПД), которые могут оказать влияние на извлечение и степень очистки МПП.

В этой работе представлены результаты по индивидуальному извлечению ПД с помощью ГЦФ-Fe, образованного *in situ* [2]. По этому методу к азотнокислому раствору, содержащему МПП и Fe(III), добавляются расчетные количества желтой кровяной соли. В результате получается композит на основе ГЦФ-Fe с включенными в него МПП.

В условиях выделения МПП, найденных в [2], РЗЭ (на примере неодима) не извлекаются. В то же время цезий и никель извлекаются практически нацело. Как и в случае с палладием, Cs и Ni извлекаются быстро (<15 минут) и степень их извлечения не зависит от кислотности раствора в интервале от 1 до 5 моль/л.

Степень извлечения циркония незначительна, за 180 минут достигая ~15 %, и не зависит от кислотности раствора.

Молибден извлекается почти на 50 %, но с увеличением времени контакта или кислотности раствора степень извлечения уменьшается до ~25 %.

При взаимодействии компонентов ВАО с ГЦФ-Fe в первую очередь начинается извлечение палладия, цезия, никеля и молибдена. С течением времени степень извлечения циркония, рутения, родия увеличивается, а молибдена снижается.

Таким образом, при расчёте необходимого количества соотношения реагентов для извлечения МПП из азотнокислых растворов следует учитывать наличие извлекаемых металлов.

Литература

1. Давыдова П.В., Корнейко Ю.И., Королев В.А., Красников В.А., Егорова О.Н. Патент RU 2762694 от 28.12.2020 «Способ извлечения родия, рутения и палладия из азотнокислых растворов».
2. Давыдова П.В., Корнейко Ю.И., Королев В.А., Красников В.А., Крецер Ю.Л. «Извлечение палладия из азотнокислых растворов переработки отработавшего ядерного топлива», РАДИОХИМИЯ, том 64, №3, с. 1-4.

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Наука и инновации».

СОРБЦИЯ Cs, Sr, Np НА БАРЬЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ В УСЛОВИЯХ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Тонян И.Р.^а, Семенкова А.С.^а, Романчук А.Ю.^а, Крупская В.В.^б

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,
iton612@yandex.ru

^бИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35

Захоронения радиоактивных отходов (РАО) предусматривают создание системы инженерных барьеров, предназначенных для обеспечения безопасности хранилища на период его эксплуатации. На начальном этапе в Нижнеканском массиве планируется создание подземной исследовательской лаборатории для всестороннего анализа и обоснования безопасности глубинного захоронения долгоживущих РАО. В качестве барьерных материалов на данный момент предполагается использовать природные глины, которые обеспечивают высокую сорбционную способность и набухаемость благодаря наличию в них минералов подгруппы смектита. Концепции глубинного захоронения высокоактивных отходов предполагают повышение температур на контактной поверхности контейнеров до 100 °С, что может изменить физические свойства глины и повлиять на сорбцию радионуклидов.

В данной работе было исследовано влияние температуры на связывание Cs(I), Sr(II) и Np(V) с глинами различного состава. В качестве сорбентов были использованы образцы месторождений Таганское, 10-й Хутор и Кантатское, различающиеся содержанием минералов подгруппы смектита.

Образец, месторождение	Основной минеральный состав, %
Таганское	Смектит 73%, кварц 23%, иллит 1%.
10-й Хутор	Смектит 73 %, кварц 15%, полевошпатовый шпат 9%.
Кантатское	Каолинит 35,5%, кварц 22,5%, смектит 19,1%, каолинит-смектит 17%, иллит 3%.

Влияние температуры изучалось при 25°C и 75°C в широком диапазоне pH (2-10) при различных концентрациях радионуклидов: для Cs(I) — 10^{-6} и 10^{-11} М, для Np(V) — 10^{-7} М, для Sr(II) — 10^{-10} М.

Были обнаружены различия в сорбционном поведении изученных радионуклидов при различных температурах. Для Cs(I) при концентрациях 10^{-6} и 10^{-11} М прослеживается небольшое снижение сорбции в кислой среде при повышении температуры, что обусловлено влиянием энтальпийного фактора на связывание Cs(I). При увеличении времени эксперимента происходит небольшое снижение сорбции Cs(I) в кислой среде. Для Np(V) же, наоборот, наблюдается увеличение сорбции при повышении температуры.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 20-73-00135).

СОСТОЯНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ХРОМА (III) В ОТРАБОТАВШИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Торопова В.В., Зарубо А.М., Нагула П.К., Радкевич А.В., Зарубо-Венглинская Е.Э., Третинников Д.Л.

*Объединённый институт энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси, 220109, Минск, а/я 119, Республика Беларусь
valen.toropova@mail.ru*

Исследования, выполненные в ОИЭЯИ–Сосны, показали, что технология электролитно-плазменной обработки (ЭПО) – перспективный, высокоэффективный, экономичный и безопасный способ дезактивации оборудования АЭС [1]. Отработавший электролит ЭПО содержит растворенные металлы, в том числе Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) и др. в концентрации $\sim 10^{-3}$ моль/дм³, а также NH₄⁺, SO₄²⁻-ионы, которые существенно усложняют процесс переработки ЖРО.

Цель работы: установить физико-химическое состояние радионуклидов хрома в отработавших растворах ЭПО. Исследованы закономерности поведения и границы существования различных форм радионуклидов ⁵¹Cr(III) в интервале рН 4-9 методами ионного обмена, мембранного разделения и центрифугирования в среде исходного электролита ЭПО (8 % сульфата аммония) и отработавшем растворе электролита.

Показано, что в среде электролита ЭПО задержание радионуклидов ⁵¹Cr мембраной и осаждение при центрифугировании смещается в область более высоких значений рН (5,5-6,0) по сравнению со средой анионов, обладающих слабыми комплексообразующими свойствами (рН 4,0) [2], а также ⁵¹Cr практически не сорбируется на катионите в области рН 1-9. Значительная сорбция наблюдается на анионите в области рН от 6 до 8,5, вероятно, за счет сорбции гидролизированных частиц на поверхности зерен анионита. Подтверждением являются данные по существенному задержанию ⁵¹Cr на мембране и осаждению при центрифугировании в данной области рН, что обусловлено гидролизом Cr(III). Кроме того, высокая концентрация сульфат-аниона в растворе подавляет сорбцию соединений ⁵¹Cr по ионообменному механизму.

В отработавшем электролите ЭПО радионуклиды ⁵¹Cr находятся в растворе в присутствии носителя, следовательно, формы нахождения радионуклидов ⁵¹Cr в растворе будут определяться склонностью катионов Cr(III) к гидролизу с образованием моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов, частиц коллоидного размера в растворе. Вид зависимости по задержанию ⁵¹Cr на мембране и осаждению при центрифугировании аналогичен зависимости для исходного раствора сульфата аммония. Однако осаждение радионуклида ⁵¹Cr при центрифугировании отработавших растворов начинается при значении рН 4,5 по сравнению с рН 5,5 для чистого электролита, а задержание ⁵¹Cr мембраной возрастает при одинаковых значениях рН раствора – с 60 % до ~80 % при рН 6,0. При этом осаждение ⁵¹Cr при центрифугировании практически не меняется. Этот факт можно объяснить включением ⁵¹Cr в состав смешанных комплексов Cr(III)-Fe(III), образующихся в отработавшем электролите.

Литература

1. Nagula P.R., Tretinnikov D.L., Kalenchukova O.V. Electropulse method of decontamination of nuclear power plant equipment. *J. Int. Sci. Publications: Materials, Methods & Technologies*, 2015, **9**, 227–236.
2. Давыдов Ю.П., Давыдов Д.Ю. Формы нахождения металл-ионов (радионуклидов) в растворе. – Минск: Беларус. Навука, 2011. – 301 с.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ПАР В СИСТЕМЕ $\text{CHClF}_2 - \text{C}_2\text{F}_4$

Андреева А.А.,^а Созин А.Ю.,^б Зими́на Д.М.,^б [Трошин О.Ю.](mailto:troshin@ihps-nnov.ru)^б

^аАО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт – Петербург, 2-й Муринский пр., 28

^бИнститут химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятовых Российской академии наук,
603137, Нижний Новгород, БОКС-75, ул. Тропинина, 49
troshin@ihps-nnov.ru

В связи с выводом из эксплуатации атомных уран-графитовых реакторов, а также тенденцией отказа от атомной энергетики в мире, становится более актуальной задача утилизации отработанного облученного графита, общий объем которого в мире составляет около 200 тыс. тонн [1]; основной вклад в активность облученного графита вносит изотоп углерода ^{14}C . Предлагаемые подходы для решения этой проблемы – хранение или сжигание, требуют существенных расходов и могут приводить к загрязнению окружающей среды долгоживущим изотопом ^{14}C [2].

В литературе для разделения изотопов углерода ^{12}C и ^{13}C предложено использовать явление изотопически-селективной многофотонной диссоциации лазерным излучением молекул летучих углеродсодержащих соединений, таких как CF_3I , CF_3Br , CHF_2Cl и ряд других. В результате разложения CHClF_2 образуется тетрафторэтилен C_2F_4 , обогащенный изотопом углерода ^{13}C [3]. Представляет интерес применение данного способа для выделения радиоуглерода ^{14}C из облученного графита. Перспективным методом разделения смеси дифторхлорметан-тетрафторэтилен и получения концентрата изотопно обогащенного вещества является ректификация. В литературе сведений по равновесию жидкость-пар в системе $\text{CHClF}_2 - \text{C}_2\text{F}_4$ обнаружено не было.

Целью данной работы явилось изучение равновесия жидкость-пар в системе $\text{CHClF}_2 - \text{C}_2\text{F}_4$ расчетным и экспериментальным методами, а также изучение эффективности процесса разделения модельной смеси дифторхлорметан-тетрафторэтилен методом низкотемпературной ректификации. Проведена оценка коэффициента разделения жидкость-пар α на основании закона Рауля, давления пара и потенциалов Леннарда-Джонса. Экспериментальное изучение равновесия жидкость-пар проводили методом статического уравнивания фаз. Состав паровой и жидкой фаз определяли методом хромато-масс-спектрометрии (Agilent 6890/5973N). Расчетные и экспериментальные значения коэффициента разделения хорошо коррелируют между собой. Значение экспериментального коэффициента разделения жидкость-пар в системе дифторхлорметан-тетрафторэтилен составляет 3.7. Приводится описание аппаратного и методического оформления процесса разделения смеси дифторхлорметан-тетрафторэтилен методом низкотемпературной ректификации.

Литература

1. Бодров О.В., Кузнецов В.Н. и др. *Атомная стратегия XXI*, 2019, т. 159, с. 3–8.
2. Устинов О.А. *Атомная энергия*, 2017, т. 123, № 1, с. 49 – 51.
3. Озиашвили Е.Д. *Успехи химии*, 1989, т.54, № 4, с.545–565.

Работа выполнена в рамках проекта ЕОП-ТЦПМ-30 ГК «Росатом»

ХОД РЕАЛИЗАЦИИ ПРОГРАММЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ СООРУЖЕНИЯ ПГЗРО

Линге И.И., Уткин С.С., Озёрский Д.А.

*Институт проблем безопасного развития атомной энергетики
Российской Академии Наук, 115191, Москва, Б. Тульская 52,
uss@ibrae.ac.ru*

В 2016 г. в Российской Федерации выдачей лицензии на размещение и сооружение подземной исследовательской лаборатории завершился процесс выбора площадки для создания объекта захоронения РАО класса 1: потенциально пригодным признан участок «Енисейский» (Красноярский край). В 2018 г. завершена разработка «Комплексной программы исследований в обоснование долговременной безопасности захоронения РАО и оптимизации эксплуатационных параметров» (далее – Программа), охватывающей основные направления исследований, необходимых для аргументированного обоснования безопасности. При ее формировании учитывались требования российских регуляторов по составу документов, обосновывающих безопасность, а также рекомендации международных организаций (МАГАТЭ и АЯЭ ОЭСР).

Настоящий доклад отражает текущий статус исследований в рамках реализации Программы, направленных, главным образом, на обоснование концепции захоронения (компоновки подземной части и используемых материалов системы инженерных барьеров безопасности).

Работы организованы по нескольким направлениям:

- Устранение неопределенностей геологических характеристик района размещения. Основные результаты связаны с детальной проработкой программы геологического дообследования, включающего работы по глубокому бурению и исследованиям при проходке стволов скважин. Геологическое доизучение включает развертывание комплексной системы мониторинга (геодинамического, сейсмологического, гидрологического, гидрогеологического, геохимического, метеорологического, экологического и др.), выполнение специализированных научных исследований на поверхности и в скважинах (геодезических, геофизических, фильтрационных). К настоящему времени проведен цикл опытных работ с использованием современного оборудования, включая лазерное сканирование строительной площадки и мультипакерную технологию нагнетаний в трещинные коллекторы. Полученные данные включаются в развитие 3-х мерных построений по проекту ПГЗРО, а также используются для калибровки геофильтрационных и геомиграционных моделей дальнейшей зоны.
- Планирование и выполнение расчетно-экспериментальных исследований для оптимизации состава инженерных барьеров безопасности (ИББ) в системе горный массив-бентонит-контейнер. Главная цель – выбор и обоснование глинистого материала для создания буферной зоны ПГЗРО с учетом взаимовлияния с материалами упаковки РАО.
- Разработка подходов к паспортизации алюмофосфатных стекол ПО «Маяк» и анализ транспортно-технологических схем. Для определения релевантных характеристик стекла разработано оборудование для изъятия керна. В 2022 году проводятся подготовительные мероприятия по его установке на заводе. Для определения содержания труднодетектируемых радионуклидов (C-14, Cl-36, Se-79, Tc-99, I129 и др.) разрабатываются методики выполнения измерений.

Для структуризации и хранения информации по развитию работ разрабатывается и развивается системы информационной поддержки PULSE (Project of Underground Laboratory System Escort).

ОПТИМИЗАЦИЯ ЗАТРАТ НА ОБРАЩЕНИЕ С РАО С ПОМОЩЬЮ ПК ВИЗАРТ

Файрушина Л.Р.^{а,б}, Макеева И.Р.^а, Пугачев В.Ю.^а, Дырда Н.Д.^а

^аФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»,
456770, Челябинская область, Снежинск, Васильева, 13,

^бФГАОУ ВО СФТИ НИЯУ «МИФИ»
456776, Челябинская область, Снежинск, Комсомольская, 8,
fayrushinalr@vniitf.ru

Согласно принятой в РФ концепции замыкания ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ), отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) рассматривается в качестве ценного сырья для получения компонентов нового топлива и некоторых радиоактивных изотопов, применяемых в промышленности, медицине и сельском хозяйстве. При переработке ОЯТ образуются потоки радиоактивных отходов (РАО), которые необходимо сократить в целях уменьшения опасности и повышения экономической привлекательности принятого подхода обращения с ОЯТ.

Для решения задач по сокращению объемов РАО и снижению стоимости захоронения высокоактивных отходов (ВАО) целесообразно применять средства математического моделирования, которые позволяют рассчитать минимально допустимый объем остеклованных РАО, удовлетворяющих нормативным требованиям [1, 2], и оценить затраты на замыкающую стадию ЯТЦ. Одним из таких средств является разработанный в рамках проектного направления «Прорыв» программный комплекс (ПК) ВИЗАРТ [3], позволяющий моделировать и оптимизировать характеристики технологических линий ЗЯТЦ.

С использованием ПК ВИЗАРТ была разработана модель для расчета затрат на послереакторное обращение с ОЯТ с учетом всех технологических переделов замыкающей стадии ЯТЦ и проведена серия расчетов с помощью оптимизационной подсистемы ПК ВИЗАРТ [4]. Это позволило выявить наиболее затратные операции в рамках выбранных технологических схем обращения с ОЯТ и РАО, а также выбрать наиболее оптимальный вариант фракционирования ВАО.

Литература

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование ЖРО. Требования безопасности» (НП-019-15).
2. Изменения в Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование ЖРО. Требования безопасности» (НП-019-15). Ядерная и радиационная безопасность. Проекты нормативных документов, №3 (81), 2016. С. 1-2.
3. Шмидт О.В., Макеева И.Р., Ливенцов С.Н. Моделирование технологических переделов ЗЯТЦ как инструмент при создании и оптимизации технологических производств / Радиохимия. 2016. Т.58, №4. С. 316-323.
4. Makeyeva I.R., Rykunova A.A., Dubosarsky V.G., Pugachev V.Yu., Shmidt O.V., Evsyukova Yu.A. Calculation and Optimization of Technology Parameters for Closing Stage of Nuclear Fuel Cycle using VIZART code. – Proceedings of GLOBAL 2017 September 24-29, 2017 – Seoul (Korea). – EA-318.

СРЕДНТЕМПЕРАТУРНАЯ ЖЕЛЕЗОФОСФАТНАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЛЕТУЧИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Фролова А.В., Данилов С.С., Винокуров С.Е.

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

Ключевой задачей атомной энергетики является решение вопросов безопасного обращения с образующимися и накопленными радиоактивными отходами (РАО). Единственной освоенной в промышленности формой для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) является стекло. Остекловывание при этом может быть неприменимо к некоторым компонентам ВАО ввиду их летучести и, как следствие, невозможности включения в высокотемпературные стекла. Например, одним из таких компонентов является ^{99}Tc , годовая наработка которого легководным реактором мощностью 1000 МВт составляет 21 кг [1]. Летучесть большинства соединений Tc препятствует его иммобилизации при температурах синтеза стекла. Также присутствие хлора, из-за высоких температур синтеза стекла, повышает риск радиоактивного загрязнения окружающей среды. Интересным представляется процесс спекания измельченных стекол [2], позволяющий снизить температуру отверждения РАО.

Цель работы состояла в изучении возможности синтеза среднетемпературной стеклокерамики для иммобилизации летучих РАО, где на первом этапе происходит синтез стекломатрицы, а на втором этапе, при спекании измельченного порошка полученного стекла, происходит добавление РАО.

Установлены кристаллические фазы, образующиеся при спекании измельченных стекольных порошков матриц предложенных составов (мол%: $40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Al}_2\text{O}_3$, $40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3$, $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$), спрессованных в плотные таблетки, при температурах от 450 до 750 °С.

Показано, что из предложенных составов матриц наиболее водостойчивой является железофосфатная матрица состава $40\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$, изготовленная при 550-750 °С. Так, скорости выщелачивания Р по результатам теста РСТ [3] имели порядок 10^{-7} г/см²·сут.

Таким образом, стеклокерамика, синтезируемая предложенным способом, является перспективной для иммобилизации летучих РАО.

Литература

1. Ogawa T. Fuels and materials for transmutation. OECD/NEA, NEA №. 5419. 2005
2. Stoch P., Ciecinska M. Thermochemistry of phosphate glasses for immobilization of dangerous waste // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2012. – Т. 108. – №. 2. – С. 705-709.
3. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT). ASTM Standard C 1285-94, ASTM, Philadelphia, 1994.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-29-01523

ОРГАНИЗАЦИЯ ГЕОМОНИТОРИНГА НА ПОЛИГОНАХ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Хахунова М.М., Спешиллов С.Л., Красильников В.Я., Ткаченко А.В., Мартьянов В.В.

*ФГУП «НО РАО», 119017, г. Москва, ул. Пятницкая, д. 49А, стр.2
mmhahunova@mail.ru*

На основе существующей на предприятии системы геомониторинга, в докладе представлены результаты исследований (наблюдений) процессов миграции радионуклидов, области их влияния на состав подземных вод эксплуатационных и буферных горизонтов вблизи пунктов глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов (далее – ПГЗ ЖРО).

Целью геомониторинга состояния недр и подземных сооружений является подтверждение безопасности захоронения и локализации отходов в границах горного отвода, оценка состояния недр, в том числе подземных вод, и своевременное получение информации о состоянии инженерных барьеров безопасности, а также оценка влияния захороненных жидких РАО на качественный состав подземных вод эксплуатационных и буферных горизонтов ПГЗ ЖРО.

Для достижения цели при выполнении геомониторинга решаются следующие задачи:

- своевременное получение информации о формировании и изменении контуров распространения ЖРО и области их влияния на состав подземных вод эксплуатационных и буферных горизонтов;
- своевременное получение информации о процессах, происходящих в эксплуатационных, буферных горизонтах в связи с захоронением РАО;
- оценка технического состояния подземной части скважин ПГЗ ЖРО;
- обработка и анализ получаемой информации с целью оптимизации и обеспечения безопасности захоронения, сопоставление масштабов распространения ЖРО и характеристик протекающих процессов с ранее выполненными прогнозами.

Объекты геомониторинга: наблюдательные и нагнетательные скважины ПГЗ ЖРО, которые подразделяются по местоположению, глубинам, контролируемым горизонтам и конструкциям. Наблюдения осуществляются путём выполнения измерений уровней подземных вод, отбора проб для определения их состава с помощью комплекса химических, радиохимических и радиометрических анализов, а также оценки технического состояния подземных сооружений.

Методы исследований: - гидрогеохимические исследования проводятся с целью контроля распространения ЖРО в эксплуатационных горизонтах и в вышезалегающем – буферном горизонте; исследования позволяют установить факт присутствия компонентов ЖРО в подземных водах с контролем их содержания (концентрации, удельной активности);

- геофизические исследования в скважинах – определение геофизических полей по разрезу скважин;
- оценка технического состояния подземной части скважин (резистивиметрия, термо- и гамма-каротаж, электромагнитная дефектоскопия-толщинометрия, акустическая цементометрия, видеоконтроль ствола скважины, шаблонирование);
- гидродинамические исследования заключаются в изучении изменения положений уровней подземных вод в наблюдательных скважинах;
- контроль технического состояния подземных сооружений ПГЗ ЖРО включает оценку состояния обсадных колонн и цементного камня в затрубном пространстве обсадных колонн, изолирующего эксплуатационные и контролируемые горизонты от вышезалегающих горизонтов и поверхности. По полученным данным состояния скважин выявляются признаки достижения скважинами предельного состояния, при котором дальнейшая эксплуатации скважин нецелесообразна.

Таким образом, получаемая информация является важным перечнем исходных данных для последующего обоснования безопасной эксплуатации ПГЗ ЖРО. Результаты геомониторинга в дальнейшем возможно использовать для построения геомиграционных моделей и проведения прогнозных расчетов распространения ЖРО, а также изучения характеристик протекающих в недрах гидрогеохимических процессов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЗАКТИВАЦИИ МОЛИБДЕНОВОГО ЛОМА ПРОИЗВОДСТВА ДИОКСИДА УРАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЗ-ИЗЛУЧЕНИЯ ДО УРОВНЯ НЕРАДИОАКТИВНОГО МАТЕРИАЛА

Хлебникова И.А., Кылышканов М.К., Болтанов А.В., Козионов М.А.

*АО «УМЗ», Казахстан,
070005, г. Усть-Каменогорск, Абая 102
e-mail:KhlebnikovaIA@ulba.kz*

В результате производственной деятельности на гидрометаллургических предприятиях ядерно-топливного цикла на оборудовании и технологической оснастке образуется трудноудаляемые радиоактивные загрязнения. После вывода из эксплуатации преобладающая часть используемого оборудования относится к категории «Твердые радиоактивные отходы». Так как демонтированное оборудование и оснастка изготовлены из различных сплавов и металлов, в случае проведения эффективной дезактивации они могут стать ценным вторичным сырьем для металлургической отрасли.

Радиоактивное загрязнение поверхности металлических материалов обусловлено действием сил адгезии и различных процессов сорбции: физической адсорбции, ионного обмена или хемосорбции, а также абсорбции, и зависит от физико-химических свойств дезактивируемого материала, состояния его поверхности и вида загрязнений.

Указанная проблема требует проведение систематической и эффективной дезактивации. Для интенсификации дезактивации возможно применение ультразвуковой обработки, которая ускоряет химическую дезактивацию металлических РАО, способствуя достижению высокой эффективности процесса [1]. Однако удаление прочно фиксированных радиоактивных загрязнений данным способом затруднительно, так как необходимый эффект достигается только при определенных, строго лимитированных условиях.

Проведены исследования процесса дезактивации молибденового лома, образующегося в результате потери эксплуатационной надежности оснастки (лодки) для высокотемпературного спекания топливных таблеток. Среднее содержание урана в молибдене после вывода из эксплуатации составляет 0,002-0,004 % масс, при этом уран диффундирует на глубину до 0,25 мм [2]. При всем этом необходимо особо отметить, что молибден является востребованным и дорогостоящим металлом.

На основании результатов лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний разработана технология дезактивации молибденового лома, предусматривающая предварительное окисление радиоактивно загрязненной поверхности металлического молибдена в азотнокислой среде, интенсифицированное ультразвуковыми колебаниями, с регулированием толщины окисленного слоя, с последующим удалением окисленного поверхностного слоя молибдена в озвученной среде с рН от 6 до 10 единиц.

Литература

1. Савкин А.Е., Карлина О.К., Васильев А.П. и др. Испытания ультразвуковой установки для дезактивации металлических радиоактивных отходов. Безопасность окружающей среды. 2007, 3, с 38-41.
2. Макаров Ф.В., Гузеев В.В., Пищулин В.П. и др. Дезактивация молибденового лома производства диоксида урана и разработка фторидной технологии его переработки. Химия в интересах устойчивого развития 19 (2011) с 385 – 391.

ИНДУКЦИОННАЯ ПЛАВКА В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ С ДОННЫМ НАГРЕВОМ

Лопух Д.Б.^а, [Хоршев А.А.](#)^{а, б}, Мартынов А.П.^а, Скриган И.Н.^{а, б}, Вавилов А.В.^а

^а Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»), Санкт-Петербург
^б АО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург

Индукционная плавка в холодном тигле (ИПХТ) является одной из уникальных высокотемпературных технологий, применяемых для решения таких экологических задач ядерной энергетики, как остекловывание радиоактивных отходов (РАО) [1] и физическое моделирование процессов, возникающих при тяжелых авариях в ядерных реакторах с расплавлением активной зоны [2]. Секционированная конструкция боковой стенки тигля снижает надёжность печей, а, традиционное охватывающее расположение индуктора усложняет дистанционное обслуживание и замену холодного тигля. Эти недостатки устраняются заменой охватывающего индуктора донным индуктором (Рисунок 1). При этом:

- боковая стенка холодного тигля выполняется цельносварной, что обеспечивает полную герметичность колошниковой зоны тигля;
- замена элементов печи осуществляется перемещением в двух направлениях;
- создаются условия для усиления конвекции в расплаве, обеспечивающей лучшую гомогенизацию расплава, повышенную удельную производительность и качество стекла;
- меньшая толщина донного гарнсажа увеличивает объем проваренного стекла и улучшает условия донного слива расплава;
- появляется возможность неограниченного увеличения плавильной площади ванны расплава с использованием нескольких индукторов различного включения между собой и увеличением отношения плавильной поверхности ванны расплава к объему расплава в тигле, что также повышает производительность и тепловой КПД печи;
- уменьшение тепловых нагрузок на боковую стенку холодного тигля путем её удаления от индуктора с повышением теплового КПД;
- есть возможность исследования фокусинг эффекта корпуса реактора при ИПХТ оксидно-металлического расплава кориума при температурах до 3300 °С.

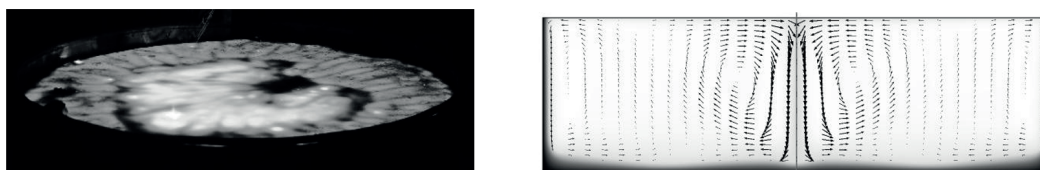


Рисунок 1. Вид ванны расплава стекла и расчетного температурного поля в печи ИПХТ-ДН

Преимущества схемы ИПХТ с донным нагревом (ИПХТ-ДН) расплава для остекловывания РАО, по нашему мнению, преобладают над её недостатками, что формирует перспективное направление исследований для внедрения в радиохимическую промышленность.

Литература

1. Индукционная плавка кориума и стекла в холодном тигле. Свойства и моделирование. Д. Б. Лопух, С. В. Бешта, А. П. Мартынов, А. В. Вавилов, И. Н. Скриган. Санкт-Петербург, Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021, 202 с.
2. Индукционная плавка кориума в холодном тигле. Оборудование и применение. Д. Б. Лопух, С. В. Бешта, А. П. Мартынов, А. В. Вавилов, И. Н. Скриган. Санкт-Петербург, Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2019, 172 с.

ВОПРОСЫ ОБРАЩЕНИЯ С БИОЛОГИЧЕСКИМИ ОТХОДАМИ ПАЦИЕНТОВ В РАДИОНУКЛИДНОЙ ТЕРАПИИ С ПЕРСПЕКТИВНЫМИ РАДИОФАРМПРЕПАРАТАМИ

Чипига Л.А., Водоватов А.В., Станжевский А.А., Петрякова А.В.

*Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт радиационной гигиены имени профессора П.В. Рамзаева, 197101, Россия, Санкт-Петербург, ул. Мира, д. 8;
larisa.chipiga@gmail.com*

Появление новых радиофармпрепаратов для радионуклидной терапии, обладающих способностями селективного накопления в области интереса, обусловило возможность проведения радионуклидной терапии без госпитализации пациента в круглосуточный стационар. Проведение радионуклидной терапии в режиме дневного стационара не требует организации «активных» палат, что создает предпосылки ее проведения на базе уже существующих отделений радионуклидной диагностики.

В соответствии с действующими нормативно-методическими документами, допускается сброс биологических жидких отходов из подразделений радионуклидной диагностики напрямую в хозяйственно-бытовую канализацию, однако при проведении радионуклидной терапии такие отходы должны выдерживаться в накопительных баках для снижения их активности до допустимых уровней. Критерии отнесения к радиоактивным отходам представлены в Постановление Правительства Российской Федерации от 19 октября 2012 г. № 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов». В работе была проведена оценка объемных активностей радионуклидов в отходах, образующихся после радионуклидной терапии с ^{89}Sr -дихлоридом, ^{223}Ra -дихлоридом, ^{177}Lu -ПСМА и ^{225}Ac -ПСМА, с целью обоснования требований к наличию спецканализации.

Проведенный анализ данных и моделей о биовыведении радиофармпрепаратов и расчеты продемонстрировали, что за первые 4 часа после введения ^{177}Lu -ПСМА и ^{225}Ac -ПСМА выводится более 50% введенной активности радионуклида; при терапии с ^{89}Sr -дихлоридом выводится 3,5%, с ^{223}Ra -дихлорида – 8%. Таким образом, для естественного снижения удельной активности радионуклидов в биологических отходах одного пациента после введения ^{225}Ac -ПСМА или ^{177}Lu -ПСМА требуются большие объемы сточных вод системы канализации 155-160 м³, которые обеспечиваются среднесуточным водопотреблением медицинской организации с коечным фондом более 550-600 коек. Также было получено, что объёма сточных вод системы водоотведения даже небольшой медицинской организации со стационаром в 10 коек достаточно для естественного снижения уровня удельной активности радионуклидов в отходах от одного пациента после радионуклидной терапии с ^{89}Sr -дихлоридом и ^{223}Ra -дихлоридом.

Полученные результаты показали, что в условиях штатной работы системы канализации медицинской организации проведение радионуклидной терапии с некоторыми радиофармпрепаратами не приведет к образованию жидких радиоактивных отходов на выходе из системы водоотведения согласно текущим критериям за счет сброса в неё биологических отходов пациентов, и спецканализация избыточна. Это показало актуальность создания дифференцированного подхода к обращению с биологическими отходами пациентов в отделениях радионуклидной терапии, обеспечивающих защиту окружающей среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Беланова Е.А., [Шабурова Е.С.](#), Козлов П.В., Ремизов М.Б., Старовойтов Н.П., Корнев С.В.,
Ромадова С.И.

*ФГУП «ПО «Маяк», 456784, Челябинская область, г. Озерск, проспект Ленина 31,
ShaburovaES@mail.ru*

Одним из показателей качества алюмофосфатных стекол (далее – АФС) для отверждения ВАО является термическая устойчивость. В соответствии с ранее действовавшей версией НП-019-2015, стекла должны сохранять неизменность структуры и химическую устойчивость до 450 °С.

В данной работе проводили отжиг стекол при постоянной температуре в течение 30 ч на модельных АФС. Изменения структуры контролировали при помощи метода рентгеновской дифракции. Отжиг образцов проводили при 450 °С, при обнаружении кристаллических фаз повторяли эксперимент при 400 °С.

При 450 °С фрагменты стекол некоторых составов размягчались и слипались, приобретая шероховатую матовую фактуру. Во всех случаях, независимо от размягчения, объемной кристаллизации стекол не было, отмечена поверхностная кристаллизация, несущественная на фоне общей (аморфной) массы стекла. На поверхности образцов была идентифицирована фаза метафосфата алюминия. Кроме того, происходило увеличение показателей выщелачивания ряда компонентов (от 2 до 8 раз).

При 400 °С образцы не имели видимых изменений. Также не выявлено изменения аморфной структуры стекол, однако наблюдалось увеличение показателей выщелачивания отдельных компонентов (Sr, Nd, Ce). Скорость выщелачивания S_g на первые сутки для исходного стекла составляла $3 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), а после отжига этот показатель увеличивался до $1,5 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут). Таким образом, АФС после отжига при 400 °С, сохраняя неизменность структуры, не соответствовали требованиям старой версии НП-019 по химической устойчивости.

В конце 2021 года в НП-019 были внесены изменения, согласно которым предельная температура хранения стеклоподобного компаунда должна быть на 100 °С ниже температуры его стеклования. Поэтому режим отжига стекол в статических условиях должен быть изменен. По результатам термического анализа, температура стеклования АФС находится в диапазоне от 380 °С до 410 °С. Следовательно, при проведении дальнейших исследований необходимо выбирать температуру отжига в диапазоне от 280 °С до 310 °С. Следует ожидать, что при пониженной температуре отжига химическая устойчивость АФС будет соответствовать требованиям НП-019 новой редакции.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СИМПЛЕКСНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ СВОЙСТВ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОЛ, РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ МАЛОГАБАРИТНОГО ПЛАВИТЕЛЯ ДИЗАЙНА ФГУП «ПО «МАЯК»

Шайдуллин С.М., Ремизов М.Б., Беланова Е.А., Чеснокова А.Ю., Козлов П.В., Ромадова С.И.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озерск, Челябинская обл., пр. Ленина, 31,
cpl@po-mayak.ru

Одним из наиболее эффективных методов планирования, позволяющим при относительно малом числе экспериментов получить математическую модель в виде так называемого приведенного полинома, отражающего зависимость исследуемого свойства смеси от содержания в ней компонентов, является метод планирования эксперимента на симплексе¹. Для упрощения решения подобной задачи обычно выделяют группу или группы компонентов, в которых соотношение массовой доли составных частей не меняется.

Целью данной работы является уточнение концентрационных пределов компонентов имитаторов ВАО, оксидов натрия и бора в составе легкоплавких боросиликатных стекол методом математического симплекс-планирования для обеспечения длительной работоспособности конструктивных элементов печи остекловывания, в частности – фильеры, для бесперебойного слива расплава стекла. Для достижения поставленной цели в модельных составах стекол варьировали содержание компонентов ВАО, оксидов Na_2O и B_2O_3 , а также стеклофритты, за счет пропорционального их снижения или увеличения. При этом внутри групп содержание компонентов меняется, а суммарное содержание всех компонентов в матрице остается неизменным. Массовая доля стеклофритты варьировалась от 55 % до 75 %, а массовая доля компонентов ВАО в пересчете на оксиды и смеси оксидов Na_2O и B_2O_3 – от 0 до 20 % и от 25 % до 45 % соответственно. Стеклофритта в данной работе представляла собой смесь оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2 , Li_2O . В качестве функции отклика рассматривали показатели химической устойчивости (скорость и степень выщелачивания).

Симплекс-план для исследуемой (локальной) области изображен на рисунке 1. По оси X_1 изменяется массовая доля компонентов ВАО в пересчете на оксиды, по оси X_2 – массовая доля смеси оксидов натрия и бора, по оси X_3 – массовая доля стеклофритты.

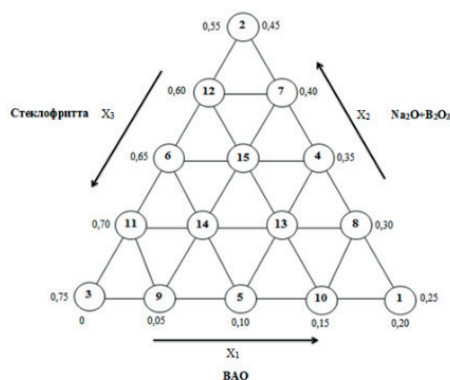


Рисунок 1. Симплекс-решетчатый план для исследуемой области

Таким образом, в целях решения задачи по разработке химически устойчивого легкоплавкого состава боросиликатного стекла для малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк» решено применить симплекс-решетчатый план четвертого порядка для получения в дальнейшем полинома, отражающего зависимость исследуемого свойства смеси от содержания в ней компонентов.

Литература

1. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1986. – 390 с.

ЦЕМЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Шандалова С.,^а Коваленко Н.А.,^а Гербер Е.А.,^а Неволин Ю.М.,^{а,б} Петров В.Г.^{а*}

^а*Химический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва,
Ленинские горы 1 стр.3, simasandalova@gmail.com*

^б*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4*

** vladimir.g.petrov@gmail.com*

Цементные материалы широко используются для иммобилизации низко- и среднеактивных отходов. Это обусловлено рядом преимуществ, таких как простота их изготовления, невысокая стоимость и др., поэтому всё чаще возникает вопрос об их возможном использовании для кондиционирования высокоактивных отходов (ВАО). Однако в настоящий момент, в соответствии с нормативными правилами РФ, для отвержденных форм ВАО не допускается газовыделение. В цементном материале содержится вода как в связанном, так и несвязанном виде. При облучении вода может подвергаться радиолизу с образованием молекулярного водорода и кислорода. Тем не менее, сами цементы являются достаточно радиационно устойчивыми материалами, используемыми для бассейнов выдержки и многих других объектов обращения с ВАО. В литературе исследована устойчивость цементных матриц до 10^8 Гр¹ и описано ограничение выделения водорода, по-видимому, за счет реакции с пероксидом кальция, образующимся при радиолизе.

В настоящей работе была исследована возможность снижения газовыделения при радиолизе материала цементной матрицы. Были проведены термодинамические расчеты, которые показали возможность взаимодействия пероксида кальция с водородом. Были проведены экспериментальные исследования взаимодействия пероксида кальция с водородом как при градиенте температур от 40 до 1000 °С, так и с выдержкой при постоянной температуре. Оба эксперимента показали, что данная реакция не протекает при заданных условиях (продукты взаимодействия не были обнаружены методами рентгенофазового анализа и масс-спектрометрического анализа газовой фазы).

В ходе работы была осуществлена предварительная экономическая оценка стоимости кондиционирования ВАО с помощью цементных и стеклоподобных матриц и их сравнение. Стоимость подготовки и окончательного захоронения 1 м³ ВАО рассчитывалась, как сумма стоимости процесса иммобилизации, затрат на приобретение контейнера и размещение в нем отходов, а также стоимости транспортировки и финального захоронения отходов. Данные, использованные в расчетах, были взяты из открытых источников и приведены к уровню цен на декабрь 2021 года. Результаты оценки *показали*, что использование цементной матрицы позволит удешевить утилизацию отходов более чем на треть по сравнению со стеклянными матрицами.

Литература

1. Varlakov A., Zharebtsov A., Ojovan M.I., Petrov V. Sustainability of Life Cycle Management for Nuclear Cementation-Based Technologies, 2021, Elsevier, P.161-180.

АКТИНИДЫ И ПРОДУКТЫ ДЕЛЕНИЯ В РЕАКТОРНОМ ГРАФИТЕ ПОСЛЕ ИНЦИДЕНТОВ ТИПА ЛОСА

Ширяев А.А.^а, Павлюк А.О.^б, Волкова А.Г.^а, Япаскурт В.^в, Захарова Е.В.^а

^а *Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина,
Ленинский пр-т., 31, к.4, Москва, 119071,
a_shiryaev@mail.ru*

^б *Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Томская обл., 634050*

^в *Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва, 119234*

На ранних этапах эксплуатации некоторых типов уран-графитовых реакторов (УГР) возникали инциденты, связанные с частичной потерей потока теплоносителя в канале и локальным перегревом топлива. В ряде случаев наблюдалось разрушение технологических каналов и разнос топливных частиц по графитовой кладке. В настоящей работе [1] представлены результаты исследований пространственного распределения актинидов и продуктов деления, их физико-химических форм в графите и кинетики выщелачивания радионуклидов в водных растворах.

Гамма и нейтронное сканирование кладки выявило, что основная часть радионуклидов сконцентрирована в поврежденных графитовых колоннах; внутри канала наблюдается преимущественная локализация на стыках графитовых блоков. В ряде случаев радионуклиды присутствуют и в удаленных областях кладки. На микроуровне радионуклиды преимущественно связаны с алюмосиликатными частицами в трещинах и других дефектах графитовых блоков. Элементный и изотопный состав частиц поврежденного топлива зависит не только от условий облучения в реакторе после инцидентов, но и также от условий локализации их последствий и процесса дальнейшей эксплуатации реактора.

В ходе исследования выщелачивания радионуклидов из образцов графита в водных растворах обнаружены значительные различия в кинетике выхода радионуклидов. Так, в случае ^{244}Cm за 300 дней вышло из графита всего ~5% общего количества, при этом для $^{134,137}\text{Cs}$ степень выхода составила ~90%. Результаты исследований показывают, что обращение с таким графитом требует применения особых подходов как к дезактивации, так и к захоронению и иммобилизации.

Литература:

1. Actinides and fission products in reactor graphite after loss-of-flow accident. Pavlyuk et al., npj Materials Degradation (2022), 6, Article 23. DOI : 10.1038/s41529-022-00235-3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-73-20051.

ПОЛУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОПОДОБНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ SrTiO_3 ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ^{90}Sr ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ SLM-RSPS

Шичалин О.О., Белов А.А., Непомнющая В.А., Азон С.А., Папынов Е.К.

Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, бухта Аякс, 10, остров Русский
oleg_shich@mail.ru

Аддитивные технологии имеют широкий спектр применения, начиная от аэрокосмической, энергетической области и заканчивая сферой автомобилестроения и биомедициной. 3D-печать известна, как одна из самых передовых технологий для производства деталей из разных материалов, которая позволяет получать изделия с высокими физико-механическими свойствами и обладает значительной свободой для изготовления деталей сложной геометрии со специальными соединениями. Кроме того, такая технология может предложить значительные экономические преимущества, производя очень сложные конструкции при меньших затратах на оснастку и меньшем количестве отходов.

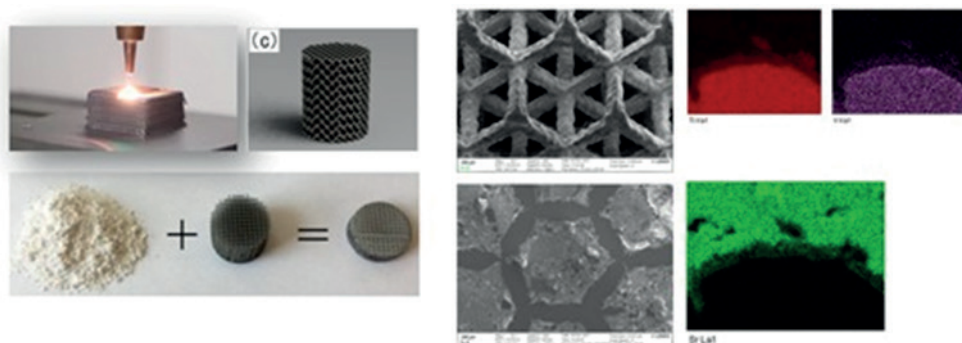


Рисунок 1. Схема получения матриц минералоподобных SrTiO_3

Безопасность матриц, используемых для иммобилизации радиоактивных изотопов, является ключевым параметром для дальнейшего обращения с опасными радионуклидами. Одним из таких радиоизотопов, находящих широкое применение, является стронций-90. Изотоп стронция-90 является высокоактивным бета-излучателем, используемым для решения практических задач в различных областях науки и техники. [1]

В настоящем исследовании изучается влияние объединения армирующего элемента аддитивного производства и ИПС на физико-механические свойства матрицы.

Литература

1. O.O. Shichalin, A.A. Belov, A.P. Zavyalov, E.K. Papynov, S.A. Azon, A.N. Fedorets, I.Y. Buravlev, M.I. Balanov, I.G. Tananaev, Y. Shi, Q. Zhang, M. Niu, W. Liu, A.S. Portnyagin, Reaction synthesis of SrTiO_3 mineral-like ceramics for strontium-90 immobilization via additional in-situ synchrotron studies, *Ceram. Int.* (2022). doi:10.1016/j.ceramint.2022.03.068.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00304)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ОТМЫВКИ КАРТРИДЖА ФИЛЬТРА МТФ СИСТЕМЫ ГАЗОЧИСТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛНОМАСШТАБНОГО МАКЕТА УСТАНОВКИ ДЕЗАКТИВАЦИИ

Щепин А.С., Будин О.Н., Каленова М.Ю., Сапрыкин Р.В., Кузнецов И.В.

Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ»), 115524, г. Москва, ул. Электродная, д.2, стр.1, этаж/помещ.2/III ком.72, ASSchepin@rosatom.ru

В локальной системе газоочистки установки (ЛСГО) волоксидации в качестве второй ступени используется регенерируемый металлотканевый фильтр (МТФ) для улавливания твердых частиц окисленного отработавшего смешанного уран-плутониевого нитридного топлива (СНУП ОЯТ). В процессе эксплуатации картридж МТФ накапливает слой дисперсного материала, не поддающегося удалению динамическим ударом, что приводит к критическому снижению пропускной способности перегородки. Решением данной проблемы является кислотная отмывка фильтрующего элемента в комбинированной ванне с ультразвуковой (УЗ) электрохимической (ЭХ) интенсификацией процесса [1].

Загрязнение картриджа МТФ нитридом урана, синтезированного по гидридной технологии, взятого в качестве имитатора делящихся материалов, проводилось на макете, имитирующем ЛСГО волоксидаатора. Процесс осуществлялся при максимальном расходе воздуха 86-88 м³/час. Расход нитрида урана составлял 300 г на картридж, дозирование навески осуществлялось вручную в течение 30 минут. По завершении операции производился динамический удар по фильтру для удаления избытка порошка, после чего картридж извлекался, взвешивался и подвергался окислительному обжигу для имитации обращения с активными отходами опытно-демонстрационного энергетического комплекса. Деактивацию проводили в азотнокислых растворах состава, мас. %: 15 HNO₃; 1,5 HNO₃ + 0,5 Трилон-Б и 5 HNO₃ + 0,5 H₂C₂O₄ + 0,5 Трилон-Б, в двух режимах: с использованием только ультразвуковых излучателей и в комбинированном, сочетающем УЗ и ЭХ воздействия. Процесс длился 150 минут с отбором проб каждые 50 минут. В ходе работы были проведены расчеты остаточной активности картриджей для отнесения их к классам. В расчетах было допущено, что перегородка загрязнена частицами СНУП ЯТ, удельная активность которого обусловлена ²⁴¹Pu и составляет 1,67×10¹⁰ Бк/г [2].

Выводы:

1. Подтверждена возможность получения РАО 3-го класса, пригодных для приповерхностного захоронения.
2. Снижение удельной активности картриджа МТФ до $\leq 10^5$ Бк/г достигается при обработке изделия в растворе 5 % HNO₃ + 0,5 % Трилон-Б + 0,5 % H₂C₂O₄ с ультразвуковой интенсификацией процесса, либо в 15 % HNO₃ при комбинированной деактивации (ЭХ + УЗ) воздействии. Рекомендуемое время обработки составляет 100 минут.
3. При необходимости максимального снижения уровня активности отработавшего картриджа и возврата актинидов в топливный цикл обработку необходимо вести в растворе 15 % HNO₃ на протяжении 150 и более минут в комбинированном режиме.

Литература

1. М.А. Черников, А.И. Богданов, А.А. Жеребцов. Вопросы атомной науки и техники. 2016 – № 4 (87). – С. 70-80.
2. Васюхно В.П., Колмогорцев А.В. Моисеев А.В., Точеный Л.В., Смирнов В.С. Вопросы атомной науки и техники. 2016. – №. 36. – С. 22-29.

РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИФАЗНОЙ КЕРАМИКИ СО СТРУКТУРОЙ ПОЛЛУЦИТ-ТАУСОНИТ

Яндаев Д.М.^а, Пылаева А.А.^а, Романова О.В.^а, Аглиуллина Л.М.^а, Калёнова М.Ю.^б,
Кузнецов И.В.^б

^а АО «ГНЦ НИИАР», 433507, Димитровград, Западное ш., 9.

yandaevdeni@gmail.com

^б АО «ВНИИХТ», 111524, г. Москва, ул. Электродная, д.2.

Существует актуальная проблема обращения с совместной фракцией цезия и стронция, которая образуется в результате реализации процессов переработки отработавшего ядерного топлива. Особое внимание следует уделить выбору фиксирующей матрицы, учитывая интенсивную радиационную и тепловую нагрузку на материал в начальный период консервации. Цель работы – изучение радиационной устойчивости минерала со структурой поллуцит-таусонит к внешнему облучению.

Изучаемая керамика состоит из двух фаз, структурно идентичных природным минералам. Основной структуры поллуцита $Cs(AlSi_2O_6)$ ($Ia3d$, $Z=16$) является алюмосиликатный каркас. Элементарная ячейка структуры $SrTiO_3$ кубическая, пространственная группа $Pm3m$, $Z=1$. $Cs-137$ и $Sr-90$ претерпевают β -распад, поэтому облучение электронами адекватно имитирует процесс передачи энергии веществу.

Установлено, что фазовый состав не меняется до поглощенной дозы 5×10^9 Гр. Структура $Cs(AlSi_2O_6)$ идентифицируется для всех образцов. Структура $SrTiO_3$ идентифицируется, как минорная фаза. Стронций, преимущественно, представлен в образцах в виде алюмосиликатов типа $Sr_6Al_{18}Si_2O_{37}$ и $Sr_{1,03}((Al_{2,06}Si_{1,94})O_8)$. Результат тестирования образцов по методике [1] свидетельствует об отсутствии увеличения скорости выщелачивания Cs и Sr с ростом поглощенной дозы. Скорость выхода Cs из образца с дозой 5×10^9 Гр находится в пределах от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ г/(см² · сутки). Для Sr аналогичный диапазон — от $3 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-7}$ г/(см² · сутки). Полученные значения соответствуют критериям нормативной документации [2]. Исследуемая матрица получит дозу 5×10^9 Гр за длительный промежуток, в течение которого активность радионуклидов $Cs-137$ и $Sr-90$ приблизится к естественному уровню.

Литература

1. ГОСТ 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. — М.: Издательство стандартов, 2006. — 8 с.
2. ГОСТ Р 50926-96. Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования. — М.: Издательство стандартов, 1996. — 8 с.



СЕКЦИЯ 7
РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПУЧКОВ АЛЬФА-ЧАСТИЦ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РАДИОНУКЛИДОВ

Алиев Р.А., Моисеева А.Н., Фуркина Е.Б., Хоменко И.А., Кормазева Е.С.

*Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский Институт»,
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1
ramiz.aliev@gmail.com*

Первые эксперименты по превращению одних химических элементов в другие были проведены в начале XX века Э. Резерфордом, а затем И. и Ф. Жолио-Кюри именно с помощью пучков альфа-частиц. Однако на сегодня большая часть радионуклидов для медицины производится на реакторах и ускорителях протонов. Большинство вновь создаваемых циклотронов также не предназначены для ускорения ионов гелия. Это неудивительно – несмотря на сопоставимые сечения реакций под действием протонов и альфа-частиц, пробег последних существенно меньше, что в итоге приводит к значительно более низкому выходу реакции на толстой мишени. Но в некоторых случаях альфа-частицы могут быть эффективным инструментом получения радионуклидов [1]. Если отсутствуют подходящие ядра-мишени для реакций под действием протонов, то применение альфа-частиц остается практически единственной возможностью для ^{97}Ru , ^{211}At , ^{153}Sm (без носителя), ^{237}Pu . В других случаях (^{52}Fe , ^{72}Se , ^{147}Gd) реакции под действием альфа-частиц дают более чистый продукт. Часто они позволяют реализовать косвенные пути получения через промежуточное ядро, с последующим β^+/ϵ -распадом. Радиохимическое выделение промежуточного продукта иногда позволяет получить целевой радионуклид с высокой радионуклидной чистотой даже при наличии побочных реакций. Ряд подобных методов разработан на циклотроне У-150 НИЦ «Курчатовский институт». Таким образом, ускорители ионов гелия по-прежнему сохраняют актуальность и способны занять свою нишу в производстве медицинских радионуклидов.

Таблица 1. Некоторые варианты применения пучков альфа-частиц

Радионуклид	Путь получения	Альтернативный путь на протонах \ дейтронах
^{52}Fe	$^{50}\text{Cr}(\alpha, 2n)^{52}\text{Fe}$	$^{55}\text{Mn}(p, 4n)^{52}\text{Fe}$
^{72}Se	$^{74}\text{Ge}(\alpha, 2n)^{72}\text{Se}$	$^{75}\text{As}(p, 4n)^{72}\text{Se}$
^{95}Tc	$^{\text{nat}}\text{Mo}(\alpha, xn)^{95}\text{Ru} \rightarrow ^{95}\text{Tc}$	
^{97}Ru	$^{\text{nat}}\text{Mo}(\alpha, xn)^{97}\text{Ru}$	
$^{117\text{m}}\text{Sn}$	$^{116}\text{Cd}(\alpha, 3n)^{117\text{m}}\text{Sn}$	$^{\text{nat}}\text{Sb}(p, x)^{117\text{m}}\text{Sn}$
^{119}Sb	$^{\text{nat}}\text{Sn}(\alpha, xn)^{119}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb}$	$^{119}\text{Sn}(p, n)^{119}\text{Sb}; ^{120}\text{Sn}(p, 2n)^{119}\text{Sb}$
^{153}Sm	$^{150}\text{Nd}(\alpha, n)^{153}\text{Sm}$	
^{147}Gd	$^{144}\text{Sm}(\alpha, n)^{147}\text{Gd}$	$^{\text{nat}}\text{Eu}(p, xn)^{147}\text{Gd}$
^{149}Tb	$^{151}\text{Eu}(\alpha, 6n)^{149}\text{Tb}$	$^{152}\text{Gd}(p, 4n)^{149}\text{Tb}$
^{152}Tb	$^{151}\text{Eu}(\alpha, 3n)^{152}\text{Tb}$	$^{152}\text{Gd}(p, n)^{152}\text{Tb}; ^{154}\text{Gd}(p, 3n)^{152}\text{Tb}$
^{155}Tb	$^{\text{nat}}\text{Gd}(\alpha, xn)^{155}\text{Dy} \rightarrow ^{155}\text{Tb}$	$^{155}\text{Gd}(p, n)^{155}\text{Tb}; ^{156}\text{Gd}(p, 2n)^{155}\text{Tb}$
^{165}Er	$^{\text{nat}}\text{Er}(\alpha, xn)^{165}\text{Yb} \rightarrow ^{165}\text{Tm} \rightarrow ^{165}\text{Er}$	$^{165}\text{Ho}(p, n)^{165}\text{Er}$
$^{195\text{m}}\text{Pt}$	$^{192}\text{Os}(\alpha, n)^{195\text{m}}\text{Pt}$	
^{211}At	$^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$	
^{237}Pu	$^{235}\text{U}(\alpha, 2n)^{237}\text{Pu}$	

Литература

1. Qaim S.M., Spahn I., Scholten B., Neumaier B. *Radiochim. Acta*, 2016, **104**, 601.

Al¹⁸F]F-НВЕД-СС РАДИОМЕЧЕНИЕ В СРЕДЕ ПРОТОННЫХ АЛКАНОЛАММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Антуганов Д.О.,^а Надпорожский М.А.,^а Кондратенко Ю.А.^б

^аФГБУ «РНЦРХТ им. акад. А. М. Гранова» Минздрава России,
197758, Санкт-Петербург, пос. Песочный, ул. Ленинградская 70,
dmantuganov@gmail.com

^бИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

¹⁸F-меченные РФП характеризуются высоким уровнем эффективности и широко используются в диагностике методом позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ). На сегодняшний день крайне востребована нековалентная стратегия введения ¹⁸F в биомолекулы, которая основана на образовании прочной связи между анионом [¹⁸F]F⁻ и катионом {Al³⁺}¹. Al¹⁸F-радиомечение пептидов является одностадийным процессом по аналогии с радиомечением изотопами ⁶⁸Ga/¹⁷⁷Lu/²²⁵Ac. Такой подход приводит как к сокращению времени синтеза, так и к увеличению возможности крупномасштабного производства на автоматизированных модулях синтеза. Одним из наиболее известных примеров является РФП Al¹⁸F-PSMA-11, используемый в ПЭТ для диагностики рака предстательной железы^{1,2}.

Цель настоящего исследования – изучение реакций Al¹⁸F-радиомечения хелатирующего агента НВЕД-СС и пептида PSMA-НВЕД-СС (PSMA-11) в присутствии протонных алканоламмониевых ионных жидкостей (ПААИЖ). Было изучено влияние состава ПААИЖ и их концентрации, природы соразтворителя и массы прекурсора на выходы реакции. В качестве ПААИЖ были выбраны карбоксилаты триэтаноламмония (TEA), трис(гидроксиметил)метил аммония (TRIS), *N*-фенилдиэтаноламмония (PDA) и триизопропаноламмония (TPA).

На первом этапе сравнивали эффективность известных буферных растворов (0.9% NaCl, 0.2 М ацетат натрия (рН 4,0)) с 0.1 М раствором бензоата триэтаноламмония ([TEA]Benz). При использовании 10 мкг НВЕД-СС радиохимическую конверсию (РХК) ~ 60 % удалось достичь только в среде [TEA]Benz, тогда как эффективность неорганических буферов оказалась ниже 30%. Далее было обнаружено, что оптимальная концентрация [TEA]Benz буфера варьируется в диапазоне 0.025-0.1 М. При исследовании влияния органических растворителей на протекание реакций Al¹⁸F-радиомечения в среде [TEA]Benz было обнаружено, что апротонные растворители оказывают гораздо более существенное влияние на РХК реакции по сравнению со спиртами, и в случае ДМСО и ДМФА РХК превысила 90%. При скрининге ПААИЖ высоких значений РХК удалось достичь только в среде трех буферов: [TEA]Benz, TPA 2-метилфеноксиацетат и 2-метил-4-хлорфеноксиацетат. Далее в среде данных буферов был синтезирован комплекс Al¹⁸F-PSMA-11. Во всех случаях РХК превысила 77 %. Кроме того, было исследовано радиофторирование с концентрированием [¹⁸F]F⁻ на анионообменном сорбенте Sep-Pak QMA Light, что крайне важно для последующей автоматизации синтеза РФП. Таким образом, ПААИЖ показали себя, как эффективные буферные агенты в реакциях Al¹⁸F-радиомечения биомолекул.

Литература

1. R. B. Martin, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **149**, 23.
2. O. Alonso, G. dos Santos, J. Giglio, E. Savio and H. Engler, *J. Nucl. Med.*, 2018, **59**, 1499.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-73-00033.

ВАЛИДАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ В ПРЕПАРАТАХ «ПСМА, [²²⁵Ac]» И «ДОТАТАТЕ, [²²⁵Ac]» МЕТОДОМ ТСХ

Панкратова А.А., Момовитенко Е.А., Снигирева Н.А., [Антуганова Ю.О.](#)

ФГБУ «Российский научный центр радиологии и хирургических технологий
им. ак. А.М. Гранова» Минздрава России,
г. Санкт-Петербург, п.Песочный, ул. Ленинградская, д.70, julia-antuganova@yandex.ru

Валидация аналитических методик является неотъемлемой частью правил GMP.

Целью настоящей работы является валидация аналитических методик определения суммарного содержания радиохимических примесей (тест 1) и содержания свободного актиния (тест 2) в препаратах «ПСМА, [²²⁵Ac]» и «ДОТАТАТЕ, [²²⁵Ac]» методом ТСХ.

При валидации аналитических методик определяли следующие параметры: специфичность, аналитическая область, линейность, предел количественного определения, сходимость.

В качестве неподвижной фазы использовали ТСХ пластины со слоем силикагеля (Merck). В качестве неподвижной фазы при определении свободного актиния использовали 0.2 М раствор лимонной кислоты (рН=5.0), при определении суммарного содержания радиохимических примесей – 2 М аммония ацетат/метанол (1:1) для «ДОТАТАТЕ, [²²⁵Ac]» и 50% ацетонитрил для «ПСМА, [²²⁵Ac]».

Специфичность аналитических методик определяли на основании анализа раствора свободного актиния и испытуемого раствора. Сравнивали значения R_f пика основного вещества и пика свободного актиния.

Линейность аналитических методик определяли на основании анализа градуировочных растворов с различными значениями активности. Предел количественного определения (ПКО) методики устанавливали по отношению сигнал/шум (S/N).

Сходимость аналитической методики определяли на основании анализа 6 испытуемых растворов валидируемых препаратов.

Результаты проверки линейности, ПКО и сходимости представлены в таблице 1.

Таблица 1. Фактические значения при определении линейности, ПКО и сходимости

Методика	Линейный диапазон, КБк	r	ПКО, КБк	S/N	RSD, % (n=6)
ДОТАТАТЕ, [²²⁵ Ac], тест 1	3,0-29,0	0,996	3,0	14,3	0,76
ДОТАТАТЕ, [²²⁵ Ac], тест 2	1,7-33,9	0,996	1,7	10,7	4,3
ПСМА, [²²⁵ Ac], тест 1	1,0-28,0	0,997	1,0	10,5	8,53
ПСМА, [²²⁵ Ac], тест 2	1,5-29,1	0,995	1,5	10,1	4,36

В процессе валидации было доказано, что концентрирование пробы на линии старта порциями по 5 мкл не менее 20 раз позволяет определять суммарное содержание радиохимических примесей и содержание свободного актиния с требуемой чувствительностью (ПКО не более 2,0% от минимальной объемной активности препарата, что соответствует 150 КБк/мл).

В работе показано, что валидируемые методики могут использоваться для определения суммарного содержания радиохимических примесей и содержания свободного актиния в препаратах «ПСМА, [²²⁵Ac]» и «ДОТАТАТЕ, [²²⁵Ac]», так как результаты всех аналитических тестов соответствуют критериям приемлемости.

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ КРАУН-ЭФИРОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ НАНОАЛМАЗОВ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО СВЯЗЫВАНИЯ РАДИЯ

Екатова Т.Ю.^а, [Бабеня Ю.С.](#)^а, Казаков А.Г.^а, Бадун Г.А.^б

^аИнститут геохимии и аналитической химии РАН им. В. И. Вернадского,
119991, Москва, ул. Косыгина 19
julia.babnya@gmail.com

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1с10

^{223}Ra на сегодняшний день является одним из наиболее перспективных терапевтических изотопов в ядерной медицине, для которого существуют одобренные и применяемые на практике радиофармпрепараты против костных метастазов ($^{223}\text{RaCl}_2$). Однако катион радия, как и катионы других щелочноземельных элементов, не склонен к хелатированию, что осложняет создание конъюгатов для адресной доставки радия к другим пораженным органам и тканям. Оптимальными комплексообразователями для радия являются краун-эфиры (КЭ), которые селективно связывают щелочноземельные металлы; для радия, в частности, наиболее эффективен 18-краун-6 и его производные.

Для адресной доставки радионуклидов в качестве носителей активно исследуются различные наноматериалы, в частности, наноалмаз (НА). Одно из главных преимуществ НА заключается в возможности направленной химической модификации поверхности.

В нашей работе выполнялся поиск оптимальных условий нанесения 18-краун-6 и его производных (рис. 1) на поверхность НА с целью дальнейшего связывания радия. В молекулы КЭ была введена тритиевая метка методом термической активации трития, что позволило затем детектировать их по излучению трития. Найдены условия определения чистоты меченных тритием КЭ с помощью ТСХ, а дальнейшая очистка от примесей проводилась методом колоночной хроматографии. Нанесение КЭ на поверхность НА проводили путём сорбции КЭ из органических растворителей или с помощью ковалентного связывания. Установлено, что оптимальным способом связывания является создание амидной связи при взаимодействии аминогрупп изученных КЭ с карбоксильными группами поверхности НА.

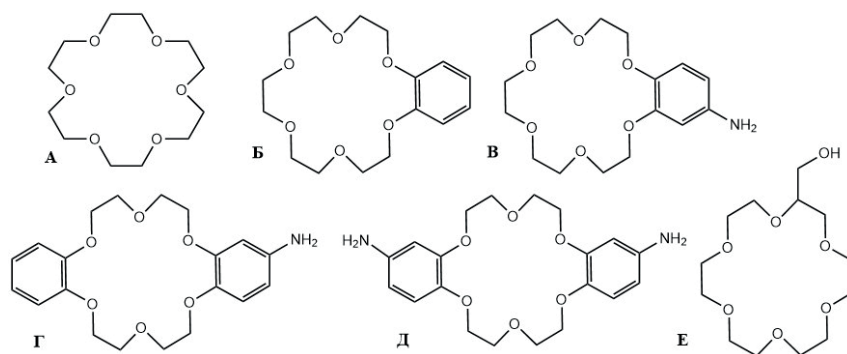


Рисунок 1. Использованные в работе краун-эфиры.

Все исследования с краун-эфиром А, Б и В выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70030. Все исследования с краун-эфиром Г, Д и Е выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00279, <https://rscf.ru/project/21-73-00279>.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ В ХЛОРИДНЫХ И НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ НА СОРБЕНТАХ «ТЕРМОКСИД»

Белых И.С., Денисов Е.И.

УрФУ, г. Екатеринбург,
eidenisov@urfu.ru

Радионуклидный генератор $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ по совокупности ядерно-физических и химических свойств является перспективным для применения в позитронно-эмиссионной диагностике.

Исследование процессов межфазного распределения проводили с помощью стабильных Ga и Ge. Содержания аналитов в сорбенте и растворе измеряли на рентгено-флюоресцентном спектрометре QUANT'X с последующим расчетом материального баланса и определением степени сорбции (S).

Определили долю коллоидов Ga и Ge при 5, 50 мг/л в зависимости от pH. Доля коллоидов коррелирует с долей молекулярных гидроксокомплексов Ga, при этом образуются истинные коллоиды. Для Ge коллоиды не характерны, однако он захватывается истинными коллоидами Ga и в небольших количествах находится в твердой фазе. Анализ диаграмм распределения гидроксокомплексов галлия и германия от pH раствора предполагает сорбируемые на гидроксиде титана формы $\text{Ge}(\text{OH})_4$ и $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

Для исследования использовали сорбент «Термоксид» (далее Т-5), с различным содержанием Zr (3-8%) и разной температурой обработки: 100-600 °С.

Зависимость степени (S) сорбции от pH определяли при 5 мг/л Ga и Ge. Для Ga как и для доли коллоидов, наблюдается корреляция степени сорбции от доли молекулярного гидроксокомплекса, при этом S слабо зависит от температуры прокали. Для Ge степень сорбции незначительно возрастает в диапазоне от pH 0 до 8, при значимой зависимости от температуры прокали. Содержание циркония в сорбенте и природа электролита значимой разницы в зависимостях S- pH не показывает, требуется более точный метод аналитического контроля. Угловым наклоном начального прямолинейного участка « $\text{Lg}K_d - \text{pH}$ » для галлия приблизительно равен 1-1,5, что говорит о заряде сорбируемого иона $(\text{Ga}(\text{OH})_3)^{2+}$, для Ge угловым наклоном меньше 1 и не позволяет судить о заряде сорбирующегося иона. В области максимального значения S для Ga (pH=4-6) коэффициент распределения Ga и Ge составляет примерно 1000 мл/г.

В кислой среде pH < 2 наблюдается значительная разница в коэффициентах распределения Ga и Ge, более двух порядков, что позволяет использовать данные сорбенты «Термоксид» для генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$.

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕР АЛЬБУМИНА С Re-188

Зверев А.В., Петриев В.М., Антонюк А.В., Лосева С.В., Бринкевич С.Д.

ФГУП ФЦПРОЯМ ФМБА России, Филиал «Завод «Медрадиопрепарат»,
123098, г. Москва, ул. Живописная, д. 46, стр. 15,
zverev.av@fcpr.ru

Радиоактивные микросферы нашли широкое применение для радионуклидной диагностики и терапии онкологических и некоторых других заболеваний человека, поскольку позволяют обеспечить селективность доставки РФЛП к целевым мишеням и удержание радиоактивной метки в патологическом очаге. Микросферы сывороточного альбумина (МСА) человека имеют ряд преимуществ по сравнению с полимерными и керамическими. Так, они имеют плотность чуть больше 1 г/см^3 , приемлемую плавучесть в кровяном русле, физиологичность и контролируемую биodeградацию, а также хорошие адсорбционные свойства по отношению к ключевым радионуклидам, используемым в ядерной медицине. Технология их получения позволяет создавать микрочастицы с заданными размерами и формой, морфологией поверхности, а также скоростью протеолиза *in vivo*.

Рений-188 является одним из наиболее перспективных изотопов для радионуклидной терапии, поскольку он имеет удобный для работы период полураспада 16,9 ч. Может быть элюирован непосредственно в клинике из отечественного сорбционного генератора $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ или доставлен в форме активной фармацевтической субстанции перрената натрия (ФС-000452 от 07.12.2012) из мест централизованного производства. Средняя энергия испускаемых β^- -частиц составляет 776 кэВ, а $E_{\text{max}} - 2,11$ МэВ, что обеспечивает им среднюю длину пробега в мягких тканях 3,8 мм, максимальную – 11 мм. Наличие γ -линии с энергией 155 кэВ (15 %) позволяет проводить визуализацию распределения радионуклида методом ОФЭКТ и рассчитывать поглощенную дозу.

В рамках госконтрактов с Министерством образования и науки ФГУП «Федеральный центр по проектированию и развитию объектов ядерной медицины» Федерального медико-биологического агентства России была проведена разработка технологии производства и методов контроля качества, выполнены доклинические исследования РФЛП на основе рения-188 и МСА двух видов: МСА размером 20-40 мкм для терапии первичной гепатоцеллюлярной карциномы и МСА размером 5-10 мкм для лечения синовитов, артритов и других воспалительных заболеваний суставов. По результатам этих исследований получены патенты на изобретение [1,2], оформлена технологическая и нормативная документация для последующей регистрации данных РФЛП. В настоящее время ведется наработка пилотных партий РФЛП и их клинические испытания.

В докладе будут подробно рассмотрены особенности технологии получения РФЛП, включая кинетику осаждения ^{188}Re на МСА и стабильность готовой лекарственной формы; влияние стабилизатора – твина 80 на агрегационную устойчивость дисперсии, ее седиментационные свойства, проходимость через иглу, а также сорбцию ^{188}Re . Отдельное внимание будет посвящено протоколам контроля качества с учетом природы РФЛП: наличия дисперсной фазы, изготовления из компонентов крови человека и особенностей применения.

Литература

1. Зверев А. В., Дороватовский С.А., Петриев В.М., Скворцов В.Г., Галкин В.Н., Каприн А.Д. Патент 2698111 РФ, 2019.
2. Дороватовский С.А., Петриев В.М., Зверев А.В. Скворцов В.Г., Каприн А.Д. Антонюк А.В., Лесковец Е.Ю. Патент 2698101 РФ, 2019.

КОМПЛЕКС ТОРИЯ-227 С ОКСАБИФОРОМ КАК НОВЫЙ РАДИОФАРМПРЕПАРАТ ДЛЯ ТЕРАПИИ МЕТАСТАЗОВ В КОСТИ

Брускин А.Б., Лунёв А.С., Лунёва К.А., Кодина Г.Е., [Клементьева О.Е.](#)

*ФГБУ ГНЦ РФ Федеральный медицинский биофизический центр имени А. И. Бурназяна,
123098, Москва, ул. Живописная, 46
raphar@mail.ru*

Использование альфа-излучающих радионуклидов в терапии злокачественных опухолей является одним из трендов современной ядерной медицины. Особенно это относится к опухоли простаты. Так, лиганды ПСМА, меченные Ac-225, показывают очень хорошие результаты в клинических исследованиях [1], а препарат Ксофиг (Альфарадин), представляющий собой раствор $[^{223}\text{Ra}]\text{Cl}_2$, достаточно широко используется в клинической практике для лечения метастазов в кости [2].

В настоящем исследовании мы использовали в качестве альфа-излучателя радионуклид торий-227. Он является материнским по отношению к радио-223 и, следовательно, можно ожидать увеличение дозовой нагрузки на опухолевый очаг за счет дополнительного альфа-распада. Сам торий в ионном виде не проявляет остеотропных свойств, и для направления его в область костной патологии использовался комплекс с окса-бис(этиленнитрило)тетраметилефосфоновой кислотой, которая также использовалась в известном препарате для β^- -терапии «Самарий, ^{153}Sm - оксабифор» [3].

Препарат получали при взаимодействии раствора Th-227, предварительно очищенного от дочернего Ra-223 методом анионного обмена, с оксабифором в фосфатном буфере pH 7,0. Радиохимическую чистоту композиции проверяли методом быстрой тонкослойной хроматографии (ITLC) в смеси ацетонитрил:вода (1:1). По данным анализа радиохимическая чистота комплекса составляла не менее 95%.

Исследование динамики распределения комплекса тория-227 с оксабифором выполнено на крысах линии Wistar с моделью, имитирующей процесс развития костных метастазов. Препарат вводили внутривенно в объеме 0,1 мл с объемной активностью 8 Мбк/мл. Оценка распределения препарата в органах и тканях животных выполнена через 1, 2, 4 и 24 часа после введения. По полученным результатам рассчитано соотношение накопления препарата очаг патологии/нормальная костная ткань. Вычислено значение поглощенной дозы в условном метастатическом очаге.

Содержание препарата в крови и мышечной ткани было незначительным во все сроки наблюдения. Отмечено умеренное накопление в печени, кишечнике и почках, что определяется процессами выведения препарата. Накопление препарата в костной ткани составляло $2,26 \pm 0,44$ % от введенной активности через 1 ч после введения и характеризовалось прочным удержанием в течение последующих 24 часов. Соотношение накопления препарата очаг патологии/норма превышало 2,5 во все сроки исследования.

Расчетное значение поглощенной дозы в условном метастатическом очаге радиусом 6,2 мм составляет 13894 мГр/Мбк. Таким образом, комплекс тория-227 с оксабифором можно рассматривать как перспективный радиофармацевтический препарат для терапии микрометастазов в кости.

Литература

1. Yadav MP, Ballal S, Sahoo RK, Tripathi M, Seth A, Bal C. *Theranostics* 2020; 10(20):9364-9377.
2. Нюшко К. М., Алексеев Б. Я., Крылов В. В., Каприн А. Д. *Онкоурология* 2019;15(4):84–92.
3. Крылов В.В., Дроздовский Б.Я., Цыб А.Ф. *Паллиативная медицина и реабилитация*. 2004. № 2. С. 58а-58.

ПОЛУЧЕНИЕ И СРАВНЕНИЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ЦИРКОНИЯ-89 ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Бубенщиков В.Б., Макичян А.Г., Ларенков А.А.

*ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 123182, Москва, Живописная 46
bubenschikov2011@yandex.ru*

Сегодня цирконий-89 является одним из наиболее востребованных радионуклидов для разработки новых радиофармацевтических препаратов. Востребованность циркония-89 обусловлена его крайне привлекательными для исследования биологических процессов с медленной кинетикой ядерно-физическими характеристиками, а также производственной доступностью. Основной областью применения ^{89}Zr являются радиофармацевтические лекарственные препараты (РФЛП) на основе моноклональных антител (mAb) и их фрагментов для диагностики различных заболеваний и мониторинга их терапии. Цирконий-89 после переработки мишени получают, как правило, в оксалатной форме, приемлемость которой ввиду потенциальной токсичности является предметом постоянных дискуссий. Альтернативным вариантом является получение ^{89}Zr в форме ^{89}Zr -хлорида и ^{89}Zr -цитрата. Целью данной работы было сравнение различных методов получения растворов циркония-89 и выбор наиболее подходящей химической формы для синтеза РФЛП.

Были проведены разработка и сравнение разлитых методов получения растворов циркония-89. Для получения растворов ^{89}Zr были использованы in house колонки с сорбентами ZR (гидроксаматная смола, Triskem International), TBP (Triskem International), Chelex-100 (Sigma-Aldrich) или готовые анионообменные картриджи Chroma ix- HCO_3 (Macherey-Nagel). Все реализованные методы позволили получать растворы ^{89}Zr с высоким радиохимическим выходом (>90%) и высокой объёмной активностью. Химическая форма ^{89}Zr оказывает значительное влияние на стабильность исходных растворов и эффективность комплексообразования. Использование растворов ^{89}Zr -хлорида и ^{89}Zr -цитрата позволило получить комплексы ^{89}Zr с дефероксамином с более высокой молярной активностью, по сравнению с ^{89}Zr -оксалатом. В случае ^{89}Zr -хлорида на конечный результат значительное влияние оказывает порядок смешения реагентов и проскок щавелевой кислоты. Даже небольшие количества щавелевой кислоты приводят к образованию оксалатных комплексов циркония-89 и изменению характеристик раствора. ^{89}Zr -хлорид может эффективно использоваться для мечения небольших и стабильных в кислом диапазоне pH молекул с высокой молярной активностью, таких как PSMA-617.

Однако, по полученным нами данным, для синтеза препаратов на основе mAb предпочтительным является использование более стабильных химических форм ^{89}Zr , таких как ^{89}Zr -цитрат.

МИКРОСФЕРИЧЕСКИЕ ЛЮТЕЦИЙ-АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦЕНОСФЕР В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ИСТОЧНИКОВ РАДИАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ БРАХИТЕРАПИИ

Верещагина Т.А.^а, Кутихина Е.А.^а, Верещагин С.Н.^а, Буйко О.В.^{а,б}, Аншиц А.Г.^{а,б}

^а ФИЦ «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036, г. Красноярск, Академгородок 50/24

^б Сибирский федеральный университет, 660041, пр. Свободный, 79
vereschagina.ta@icct.krasn.ru; tatiana_ver@mail.ru

В докладе представлены результаты исследований по получению микросферических стеклокомпозитных материалов на основе алюмосиликатной стекломатрицы с включениями малорастворимых форм стабильного изотопа Lu-176 (как имитатора радиоизотопа Lu-177) в качестве прекурсоров микроисточников β -излучения для ядерной медицины, применяемых в локальной лучевой терапии онкозаболеваний.

В качестве стекломатрицы использовали узкие фракции ценосфер летучих зол от сжигания каменного кузнецкого угля ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), представляющие собой пылые микросферы размером 120–180 мкм на основе алюмосиликатного стекла (~96 мас. %) с массовым отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.1\text{--}3.5$ (Рис. 1 а). Формирование малорастворимых соединений лютеция в структуре стекла осуществляли путем (1) функционализации поверхности сорбционно-активными группами -NH_2 и $\text{R}_3\text{P=O}$ (Рис. 1 б) или (2) синтеза цеолитного покрытия (NaX, NaP1) (Рис. 1 в) с последующим (3) сорбционным концентрированием Lu^{3+} и (4) переводом сорбированных форм лютеция в малорастворимые формы при термическом воздействии (Рис. 1 г).

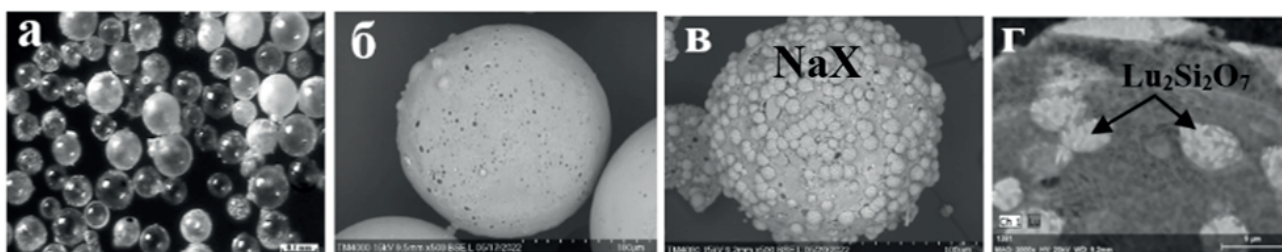


Рисунок 1. Исходные ценосферы (а), пористые микросферы ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)- NH_2 (б), микросферы с цеолитным покрытием NaX (в); распределение Lu на поверхности цеолита (г)

В таблице 1 приведены параметры изотерм сорбции Lu^{3+} на модифицированных микросферах, определенные из уравнения Ленгмюра, которые указывают на наиболее высокую загрузку Lu цеолитных материалов по сравнению с нанесенными системами. Термическая обработка цеолитных систем (образец №2) с сорбированным Lu^{3+} при 1000 °С приводит к выделению в стекле фазы $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (монокл., пр. гр. $C2/m$, $Z=2$). По данным РЭМ-ЭДС содержание Lu^{3+} в стеклокомпозите достигает 6–13 ат. %.

Таблица 1. Эффективность сорбции Lu^{3+} на модифицированных ценосферах

№ п/п	Образец	Параметры уравнения Ленгмюра		E*, %
		A_m^* , мг/г	K_L , л/мг	
1	NaX-24 (80 °С, 24 ч)	69,5	0,75	97,3
2	NaX-48 (80 °С, 48 ч)	137,1	1,72	99,5
3	$(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)\text{-NH}_2$	19,7	0,038	29,3
4	$(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)\text{-R}_3\text{PO}$	18,8	0,054	31,7

* максимальная сорбционная ёмкость ** эффективность сорбции

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ-ККФН № 22-23-20093.

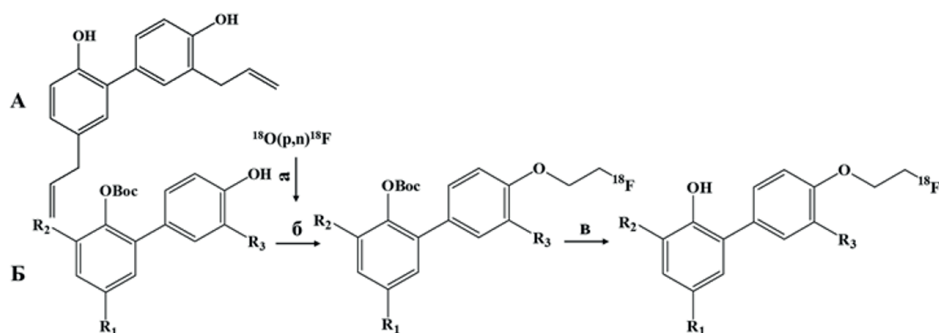
РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПЭТ РАДИОЛИГАНДОВ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ НЕЙРОВОСПАЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (НЕОЛИГНАНОВ)

Ваулина Д.Д.^а, Викторов Н.Б.^б, Кузнецова О.Ф.^а, [Гомзина Н.А.^а](#)

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт мозга человека им. Н.П. Бехтеревой Российской Академии Наук, 197376, Санкт-Петербург, ул. Академика Павлова, 9
gomzina@ihb.spb.ru

^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический Университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

ПЭТ является наиболее информативным методом визуализации биохимических изменений в мозге, вызванными нейровоспалением, лежащим в основе нейродегенеративных заболеваний. Интерес к природным фенольным соединениям вызван их высокой противовоспалительной активностью и отсутствием серьезных побочных эффектов (в отличие от нестероидных противовоспалительных средств). Ранее нами были получены структурные аналоги неוליгнана хонокиола (SAH), меченные ¹¹C и ¹⁸F ($T_{1/2} = 20,4$ и $109,8$ мин.). На экспериментальной модели нейровоспаления доказано преодоление ими при внутривенном введении гематоэнцефалического барьера и высокого сродства к маркеру нейровоспаления циклооксигеназе-2. Показано, что замена только одной алкокси группы в их структуре (метокси- на фторэтокси-) приводит к большому различию в фармакокинетике радиолигандов [1]. Здесь мы проводили модификацию структуры SAH для тестирования на модели Паркинсона у грызунов. Для этого теоретически изучали уровень и механизмы связывания SAH с наиболее известными маркерами нейровоспаления (QSAR анализ); вводили метку ¹⁸F в наиболее перспективные SAH, рис.1, определяли необходимые биологические параметры (липофильность, метаболическую стабильность и свободную фракцию радиолигандов в плазме) и отбирали кандидата.



Условия реакций: а - $[K^+/K\ 2.2.2][^{18}F^-]$, BrEtOTf, o-DХБ, 110°C; б - $[^{18}F]F\text{EtBr}$, КОМе, ДМСО, 110°C; в - HCl конц, 110°C

Рисунок 1. А – структура хонокиола,

Б – получение радиофторированных SAH, где $R_1 = Pr; OEt; Allyl$; $R_2 = H, OMe$; $R_3 = H, OMe$.

Меченые SAH получали ¹⁸F-фторэтированием (б) предшественников с последующим снятием Boc-группы (в), полупрепаративной радио-ВЭЖХ выделяли с РХЧ >97% и содержанием химических примесей <1мкг/мл. Контроль реакции осуществляли радио-ВЭЖХ и радио-ТСХ. Биологические параметры определяли in vitro радиометрическим методом. Тесты in vitro и QSAR расчеты показали, что наиболее сильное влияние на свойства радиолиганда оказывает R_1 : замена OEt на Pr или Allyl значительно увеличивает липофильность и уменьшает сродство к COX-2, при этом увеличивая тропность к другим мишеням (каннабиноидным рецепторам и липоксигеназе), подтверждая мультитаргетную концепцию противовоспалительной активности хонокиола.

Литература

1. Vaulina D.D., Stosman K.I. et al. *Molecules*, 2021, 26, 6630.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ БИОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ- АНТАГОНИСТОВ ГАСТРИН-РИЛИЗИНГ ПЕПТИДНОГО РЕЦЕПТОРА

Горислав А.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Пермь, улица Букирева 15,
alisagorislav@gmail.com

На сегодняшний день рак предстательной железы (РПЖ) является наиболее часто диагностируемым онкологическим заболеванием и вторым по распространённости видом рака среди мужчин. Существует потребность в разработке и исследовании новых препаратов, которые можно использовать для диагностики и терапии РПЖ.

В работе сравнивались два радиофармацевтических препарата: AU-RM26-M1 (DOTAGA-PEG2-DPhe-Gln-Trp-Ala-Val-Sar-His-Sta-Leu-NH₂) и DOTAGA-P2-RM26 (DOTAGA-PEG2-DPhe-Gln-Trp-Ala-Val-Gly-His-Sta-Leu-NH₂).

Для мечения индием-111 в пробирку добавляли 3 нмоль пептида, 40 мкл буферного раствора NH₄Ac 0.2М (рН 5.5) и 40 мкл ¹¹¹InCl₃, так что на 1 наномоль пептида приходилось приблизительно 10 МБк. Затем смесь инкубировали при 85°C 30 минут.

Для сравнительного биораспределения выбрали следующие органы: кровь, лёгкие, печень, селезёнка, поджелудочная железа, тонкий кишечник, почки, опухоль, мышцы, кости. Были выбраны также следующие временные точки: 1 час, 4 часа, 24 часа. Инъекции сравниваемыми соединениями выполнялись в хвостовую вену. В каждую мышь вводилось 30 КБк активности и 40 пикомоль исследуемого пептида. Использовались самки мышей линии BALB/c nu/nu с подсаженными РС3 ксенографтами (10⁷ клеток/мышь).

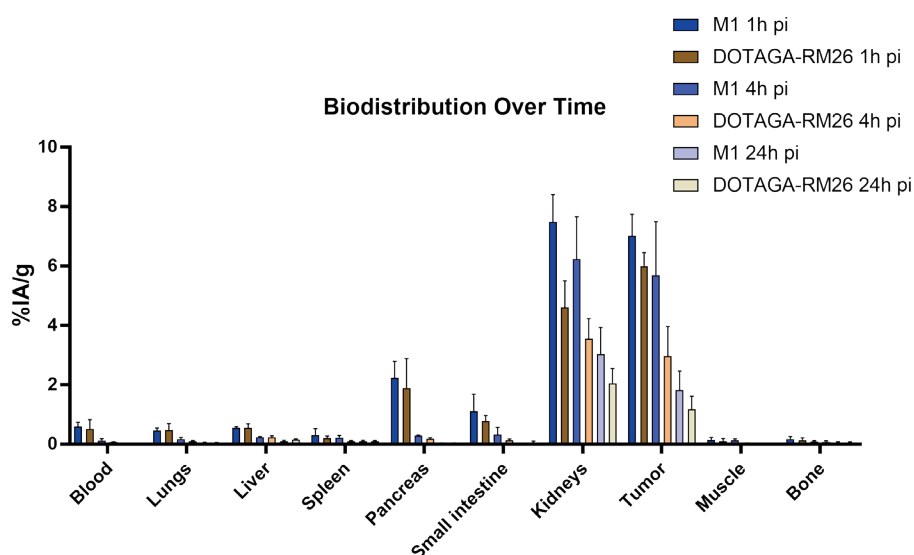


Рисунок 1. Результаты сравнительного биораспределения.

Работа выполнена в рамках гранта от Swedish Cancer Society (Cancerfonden, 20 0815 PjF).

РАЗРАБОТКА НОВОГО АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ TiO_2 , ДОПИРОВАННОГО Zr, ДЛЯ $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ ГЕНЕРАТОРА

Данилов С.Е.^а, Родионов С.А.^а, Куделин Б.К.^а, Васильев С.К.^а, Сёмкина А.Г.^а, Ершов В.А.^а, Иванов П.В.^а, Третьяков А.Р.^а, Калягин Д.С.^а, Погодаев А.М.^а, Фёдоров В.А.^а, Кодина Г.Е.^б, Ларенков А.А.^б, Сысоев Д.С., Денисов Е.И., Кириченко С.О.^в, Арбенин А.Ю.^в

^аРадиевый Институт им. В.Г. Хлопина, 194021, город Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр-кт, д.28, s.danilov@khlopin.ru

^б ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 123098, город Москва, Живописная ул., д. 46
^вСПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

^{68}Ga является одним из наиболее важных и востребованных медицинских радионуклидов. Рост потребления генераторов, расширение нозологий и количества публикаций, посвященных теме получения и применения радиофармацевтических препаратов (РФП) ^{68}Ga , подтверждают высокую актуальность разработки.

Сегодня ^{68}Ga активно применяется в ПЭТ-диагностике широкого спектра социально значимых заболеваний в развитых странах. В литературе описано более двух десятков РФП с ^{68}Ga . Наибольшее распространение получили РФП для диагностики нейроэндокринных опухолей, а также метастатического кастрат-резистентного рака предстательной железы, которые используют для уточнения диагноза, планирования и последующего мониторинга радионуклидной терапии радиофармпрепаратами с ^{177}Lu , ^{90}Y или ^{225}Ac . Обеспечение диагностическим ^{68}Ga напрямую влияет на возможность применения тех или иных конкретных схем лечения. Однако в настоящий момент в нашей стране не выпускаются генераторы, которые бы соответствовали современным фармакопейным требованиям. Таким образом, целью проекта является разработка и постановка на производство такого генератора.

В докладе рассматривается научно-исследовательская часть НИОКРа «Разработка нового типа генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$, включая постановку на производство сорбента», а именно разработка адсорбента для ключевого элемента генератора – хроматографической колонки. Синтез сорбента проводился различными модификациями золь-гель метода. Для характеристики кислотных центров адсорбента использовались следующие методы: термогравиметрия и метод БЭТ. Для сорбента определяли сорбционную ёмкость, коэффициент распределения, динамическую ёмкость и проскок ^{68}Ge . Химический состав элюата определялся методом ICP-MS. Величину проскока ^{68}Ge определяли гамма-спектрометрическим методом.

На основе данных аналитических опытов выведены критерии отбора сорбентов для последующих ресурсных испытаний.

Исследования проводятся в рамках проекта ЕОТП-ЯМ-467 ГК Росатом.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАК НОСИТЕЛЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИТТРИЯ И РУТЕНИЯ

Долгова В.К., Гопин А.В., Николаев А.Л., Орлова М.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, Ленинские горы, 1
varya.dolgova@mail.ru*

В связи с ростом заболеваемости онкологическими заболеваниями, перед современной медициной стоит задача расширения методов борьбы с ними. В настоящее время наблюдается тенденция использования одной из разновидностей интратуморальной терапии – радиоэмболизации. При осуществлении данной процедуры специальным катетером в сосуд, питающий опухоль, вводят крупные твердые частицы носителя, которые содержат терапевтический радионуклид. Так, опухоль погибает от губительного воздействия на нее ионизирующего излучения, а также от недостатка питания. Целью данной работы являлся синтез и характеристика свойств носителя радионуклидов иттрия и рутения на основе ферментативного гидроксиапатита различными физико-химическими методами.

Одной из важнейших задач при применении метода радиоэмболизации является выбор носителя радионуклидов, а также непосредственно терапевтический нуклид. Крайне важно учитывать такие параметры носителя, как его размер, форма и сорбционные свойства, чтобы снизить дозовую нагрузку на персонал. В настоящее время в качестве носителя используют керамические и стеклянные микросферы. Одним из их недостатков является биологическая инертность, в результате чего их приходится удалять из организма дополнительным хирургическим вмешательством. Ферментативный гидроксиапатит, в свою очередь, является биоразлагаемым, таким образом, после проведения терапии нет необходимости в дополнительной операции. В основе ферментативного метода синтеза лежит отщепление ферментом (щелочной фосфатазой) фосфатной группы от органических фосфатов и перевод ее в раствор, содержащей ионы кальция, где они, соединяясь, образуют твердую фазу гидроксиапатита. В качестве субстрата мы использовали глицерофосфат кальция, который, в свою очередь, является источником и фосфата, и кальция. Метод обеспечивает получение многих характеристик, необходимых для применения в радиоэмболизации (локализацию фазообразования, определяемую локализацией фермента, форма, размер, степень кристалличности, состав и кинетика образования гидроксиапатита).

Для потенциального применения носителя на основе ферментативного гидроксиапатита крайне важно знать его сорбционные свойства относительно применяемых в терапии и диагностике радионуклидов. Подходящими ядерно-физическими свойствами для этой задачи обладают иттрий-90 (терапия) и рутений-97 (диагностика). Были определены параметры сорбции иттрия и рутения на ферментативном гидроксиапатите. Иттрий характеризуется быстрой кинетикой – выход на плато достигается за 15 минут. Максимальная сорбция достигает 500 мг/г. При этом десорбция в различных средах практически не наблюдается (не более 5%). Для рутения кинетика имеет иные характеристики: выход на плато достигается за 60 минут, а максимальная сорбция значительно меньше, она составляет 18 мг/г, при этом в некоторых случаях наблюдается значимая десорбция. В связи с этим, чтобы избежать потери нуклида в организме, необходимо перевод рутения в другую химическую форму. Например, в комплекс с лигандами, содержащими пиридиновый фрагмент, так как они обладают химиотерапевтическим эффектом.

СТАНДАРТИЗАЦИЯ ПРЕПАРАТА РАДИЯ-223 С ПОМОЩЬЮ ЖИДКОСЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА-РАДИОМЕТРА

Корсакова Н.А., [Душин В.Н.](#), Легин Е.К., Обнорский В.В., Саульский А.В.

АО «Радиевый институт им. В.Г.Хлопина», 194021, СПб, 2 Муринский 28,
victor@khlopin.ru

Жидкосцинтилляционный спектрометр NIDEX 300SL (LSC) был применен для стандартизации радифармпрепарата ^{223}Ra . ^{223}Ra распадается с периодом полураспада 11.4354(17) суток через цепочку короткоживущих дочерних радионуклидов с испусканием 5 альфа-частиц и 3 бета-распадов в стабильный ^{207}Pb . Экспериментально измеренная эффективность регистрации актов распада нуклидов, включая альфа и бета-частицы, оценивалась методом отношения тройных-двойных совпадений (TDCR). Значение полной эффективности регистрации актов распада составили от 0.991 до 0.999 для различных параметров экспериментов. Активность ^{223}Ra определялась соответственно измеряемой эффективности и скорости счета. Влияния утечки благородного газа ^{219}Rn (3.96 s) дочернего нуклида из виалы со сцинтиллятором и мертвого времени LSC на регистрацию 1.781(4) ms ^{215}Po не выявлено.

Измерения были выполнены с аликвотами раствора ^{223}Ra (2.5 мг и 0.959 мг), изготовленными в Радиевом институте в июле 2021 г. Исходная масса препарата 1.3866 г. Радионуклидная чистота препарата оценивалась с помощью гамма и альфа спектрометрии. В таблице показаны результаты оценки чистоты препарата ^{223}Ra по отношению к долгоживущим радионуклидам.

Таблица. Результаты оценки радионуклидной чистоты препарата ^{223}Ra

№	Имя нуклида	Коэффициент радионуклидной чистоты дата оценки 31.08.2021 неопределенность 30 – 60%	Коэффициент радионуклидной чистоты дата оценки 31.03.2022 неопределенность 30 – 40%
1	Ra-226	1.5e-5	1.1e-5
2	Po-210	6.4e-5	7.0e-5
3	Pb-210	5.0e-5	4.3e-5
4	Th-227	1.1e-4	1.1e-4
5	Ac-227	1.1e-4	6.4e-5

Среднее значение активности ^{223}Ra в препарате $^{223}\text{RaCl}_2$ (весом 1.3866г) 2.0537 МБк на момент времени 05.07.2021, 12:30. Оцененная неопределенность 1.2 % представляется весьма реалистичной и может быть в дальнейшем заметно снижена. Стандартные образцы ^{223}Ra могут быть использованы для кросс-калибровки спектрометрических и иных методов измерений.

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ РОДИЯ ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ТОРМОЗНЫМИ ФОТОНАМИ ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Бабеня Ю. С.^а, [Екатова Т. Ю.](#)^а, Казаков А. Г.^а, Бельшев С.С.^б, Кузнецов А.А.^б, Ханкин В.В.^б

^аИнститут геохимии и аналитической химии РАН им. В. И. Вернадского,
119991, Москва, ул. Косыгина 19
ekatova.t@gmail.com

^бНИИЯФ им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1с2

¹⁰⁵Rh (100 % β^- , $T_{1/2} = 35,4$ ч) – перспективный изотоп для применения в терапии в ядерной медицине, обладающий уникальными химическими свойствами в сравнении с используемыми на сегодняшний день «классическими» медицинскими изотопами [1,2]. Разработаны способы получения ¹⁰⁵Rh при облучении мишеней из рутения или палладия в реакторе или на циклотроне [3]. В то же время, современным направлением исследований является изучение применения ускорителей электронов для наработки медицинских изотопов. Так, ⁴⁷Sc, ⁶⁷Cu и генераторы ⁹⁹Mo/^{99m}Tc уже регулярно производят в необходимых для применения в медицине количествах на ускорителях электронов [4]. ¹⁰⁵Rh также может быть получен данным способом – при облучении палладия тормозными фотонами.

В работе изучен радионуклидный состав и определены выходы ядерных реакций при облучении PdCl₂ естественного изотопного состава тормозными фотонами энергии 55 МэВ. На основании полученных данных определены условия облучения для наработки необходимых для терапии количеств ¹⁰⁵Rh. Разработан способ выделения изотопов родия без носителя из облучённых мишеней методом экстракционной хроматографии с использованием коммерческих сорбентов. Способ позволяет выделять изотопы родия для доклинических исследований в ядерной медицине, и, в том числе, может быть использован для выделения медицинского изотопа ¹⁰⁵Rh.

Литература

1. Akgun Z. et al. *Dalton Transaction*, 2010, **39**, 42, 10169.
2. Goswami N. et al. *Nuclear Medicine and Biology*, 1999, **26**, 951–957.
3. Okoye N.C. et al. *Applied Radiation and Isotopes*, 2021, **176**, 109847.
4. Kazakov A.G. et al. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, **328**, 493–505.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00449), <https://rscf.ru/project/21-13-00449/>

РАЗРАБОТКА ЦИРКУЛИРУЮЩЕГО $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ ГЕНЕРАТОРА ДЛЯ ПРЯМОГО СИНТЕЗА МЕЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ермолаев С.В.,^а Скасырская А.К.,^а Васильев А.Н.,^{а,б} Браво М.Г.^б

^а *Институт ядерных исследований Российской Академии Наук
117312, Москва, проспект 60-летия Октября, 7а,
ermolaev@inr.ru*

^б *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы, 1*

Среди α -излучающих радионуклидов, перспективных для таргетной альфа-терапии различных форм рака, особое внимание привлекает ^{225}Ac ($T_{1/2}=9.9$ д.), используемый как непосредственно в составе радиофармпрепарата, так и в виде генератора короткоживущего радионуклида ^{213}Bi ($T_{1/2}=46$ мин.). В настоящее время распространены одноклоночные генераторы, в которых материнский ^{225}Ac удерживается органической катионообменной смолой AG MP-50, а образующийся ^{213}Bi извлекают йодид-содержащим раствором. Поскольку ^{225}Ac распадается в ^{213}Bi через ^{221}Fr ($T_{1/2}=4.9$ мин), нами разработаны циркулирующие двухклоночные генераторные системы, действие которых заключается в следующем. Сначала в режиме циркуляции происходит непрерывное отделение ^{221}Fr от ^{225}Ac , адсорбированного на первой колонке со смолой Actinide Resin (Triskem Int.), слабокислыми или нейтральными растворами, например, физиологическим раствором. Короткоживущий ^{221}Fr распадается в ^{213}Bi , который концентрируется и накапливается на второй колонке. В результате замкнутая система достигает состояния, когда ^{213}Bi находится в равновесии с материнским ^{225}Ac , но пространственно от него отделен. Затем ^{213}Bi извлекается из второй колонки в небольшом объеме десорбата.

Поскольку в используемых циркулирующих растворах ионы Bi(III) проявляют склонность к гидролизу, большое число различных сред подходит в качестве неподвижной фазы для концентрирования ^{213}Bi . В представленной работе изучено накопление и последующая десорбция ^{213}Bi со второй колонки генератора, заполненной сефадексом (Sephadex G-25), представляющим собой сшитый полимер декстрана, который широко применяется в микробиологии и фармацевтике для гель-фильтрационного разделения и очистки высокомолекулярных биологически активных веществ. Показано, что быстрое и эффективное извлечение ^{213}Bi из колонки с сефадексом достигается в нейтральных (pH 5.0-5.4) ацетатных или цитратных буферных растворах, традиционно используемых в синтезе меченых соединений. В 4-5 мл раствора 1М NaOAc вымывалось 65% ^{213}Bi ; в растворах Na_3Cit в диапазоне концентраций 10^{-3} – 10^{-1} М степень десорбции ^{213}Bi возрастала с 55% до 80%.

На примере моноклонального антитела Nimotuzumab, сшитого с бифункциональным лигандом SCN-Bn-DTPA, изучено связывание ^{213}Bi , накопленного на сефадексе, с биоконъюгатом и получение меченого препарата непосредственно на выходе из $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора, что значительно сокращает время мечения и потери ^{213}Bi из-за распада. Синтезированный радиоиммуноконъюгат ^{213}Bi -DTPA-Nimotuzumab перспективен для лечения опухолей эпителиального происхождения, демонстрируя высокую аффинность к рецептору эпидермального фактора роста (EGF-R). Длительность синтеза определялась временем пропускания раствора биоконъюгата через колонку с сефадексом, содержащим ^{213}Bi , и находилась в пределах 5-7 минут. Эффективность мечения составляла 60-65%, благодаря одновременной гель-фильтрации получаемый препарат обладал высокой радиохимической чистотой.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ РАДИОНУКЛИДОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ И ТЕРАПИИ

Жуйков Б.Л.

Институт ядерных исследований Российской академии наук, 117312, Москва,
проспект 60-летия Октября 7А,
bz@inr.ru

Ядерная медицина играет огромную роль в мире. По оценкам МАГАТЭ, более 10 000 госпиталей используют радиоизотопы, проводя почти 49 млн процедур каждый год [1]. В последние годы в мире ясно определилась тенденция использовать для изготовления радиофармпрепаратов такие радионуклиды, которые приводят к минимальной дозе облучения организма с высоким эффектом при диагностике и терапии. Наряду с новой диагностической аппаратурой и новыми РФЛП с ^{99m}Tc и ^{131}I (потребление этих радионуклидов в развитых странах не увеличивается), всё больше проводится исследований с новыми радионуклидами для ПЭТ, тераностики и таргетной терапии.

В России имеется значительный потенциал для таких исследований [2], хотя широкомасштабное производство сталкивается с большими трудностями. Поэтому тесное сотрудничество со странами, где ядерная медицина получила большее развитие, представляется совершенно необходимым.

Опыт разработок ИЯИ РАН, а также ряда других институтов [2, 3] показал, что, основываясь на уникальных физических установках мирового уровня, в России можно не только использовать импортные технологии, но совместно с западными партнерами успешно развивать новые методы получения медицинских радионуклидов.

В частности, на линейном ускорителе в Троицке получают в больших количествах ^{82}Sr - ^{82}Rb для ПЭТ-кардиодиагностики, ^{72}Se - ^{72}As для ПЭТ-диагностики, ^{64}Cu с ^{67}Cu для тераностики с ПЭТ, ^{117m}Sn для тераностики и таргетной терапии, ^{225}Ac с ^{213}Bi для таргетной терапии, а также ряд других широко применяемых и перспективных радионуклидов, которые востребованы и в России, и – в больших количествах – за рубежом.

Для развития этих направлений в нашей стране необходимо существенное государственное финансирование и поддержка крупных коммерческих компаний. Государственные органы также должны оказывать логистическое содействие этому развитию, чтобы обеспечить широкое внедрение научных разработок.

Литература

1. Galiilian A. *Webinar of 11 ICI Conference-Demand and Supply of Isotopes Around the World*, Apr. 28, 2022, Vancouver, Canada.
2. Жуйков Б.Л. *Успехи физических наук*, 2016, **186**, 544.
3. Жуйков Б.Л., Ермолаев С.В. *Успехи физических наук*, 2021, **191**, 1387.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ МЕДИ И СВИНЦА С БЕНЗО-АЗАКРАУН ЭФИРАМИ

Замуруева Л.С.^а, Егорова Б.В.^а, Иконникова И.С.^а, Зубенко А.Д.^б, Пашанова А.В.^б

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1

Lyubovzam@mail.ru

^бИНЭОС РАН им. А.Н.Несмеянова, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28

Среди изотопов меди и свинца в настоящее время много исследований посвящено ^{64}Cu диагностического назначения, бета-излучающему ^{67}Cu терапевтического назначения, а также ^{212}Pb – материнскому радионуклиду для альфа-излучающего ^{212}Bi терапевтического назначения. При этом в радиофармпрепаратах, проходящих клинические испытания, для связывания изотопов меди с биологическими векторами в качестве хелатора используется широко известный DOTA с донорными атомами азота и ацетатными группами, а также SAR с большим количеством донорных аминогрупп. Для генераторной пары $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$ хелатор DOTA оказался неэффективным, в радиофармпрепаратах используется его тетраамидный аналог – TCMC.

Для связывания радионуклидов с биологическими молекулами могут быть использованы бензоазакраун эфиры. Уже было показано, что комплексы различных катионов с такими соединениями оказываются устойчивыми, при этом связывание происходит быстро и при комнатной температуре. В данной работе были исследованы комплексы Cu^{2+} и Pb^{2+} с бензоаза-15-краун-5 и бензоаза-18-краун-6 эфирами, отличающимися заместителями и фрагментами макроциклов.

Константы протонирования лигандов и константы устойчивости комплексов были определены с помощью потенциометрического титрования и рассчитаны в программе Nupurquad. Затем комплексы с наиболее высокими константами были получены с радионуклидами меди и свинца. Для определения радиохимической чистоты полученных комплексов были подобраны ТСХ-системы и оптимальные концентрации лигандов для мечения, для поддержания рН был использован 0,15 М ацетат натрия. Устойчивость комплексов была изучена в средах биологического значения: растворах катионов микроэлементов, изотоническом растворе и в сыворотке крови.

Устойчивыми среди комплексов с изотопами свинца оказались восстановленные бензоаза-15-краун-5 и бензоаза-18-краун-6 эфиры с ацетатными, пиридиновым и пиколинатными функциональными группами, при этом наиболее эффективным оказался лиганд, содержащий в своей структуре 4 донорные ацетатные группы, его комплекс устойчив в сыворотке в течение, по крайней мере, 2 суток при самой низкой из исследуемых концентраций лиганда. С изотопами меди в этих условиях устойчивыми оказались только 2 комплекса – с бензоаза-15-краун-5 эфиром с пиридиновой и ацетатными группами и с бензоаза-18-краун-6 эфиром с пиколинатными группами. При этом второй из них, ввиду большого количества хелатирующих групп, помимо комплекса $\text{Cu}/L=1/1$ способен образовывать биядерный комплекс в водных растворах, а при мечении радионуклидом меди образуемый комплекс не диссоциирует в сыворотке в течение суток. Таким образом, для координации более жестких катионов свинца лучше всего подошли лиганды с ацетатными группами, для меди – содержащие более мягкие атомы азота в заместителях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-73-10035

ПРОИЗВОДСТВО РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕПТИДОВ ^{177}Lu НА «ЗАВОДЕ «МЕДРАДИОПРЕПАРАТ»

Бринкевич С.Д., Антонюк А.В., Пташников Д.М., Лосева С.В., Зиновкина Е.П.,
Лесковец Е.Ю., Иванова Т.М., Зверев А.В.

ФГУП ФЦПРОЯМ ФМБА России,
Филиал «Завод «Медрадиопрепарат», 123098, г. Москва, ул. Живописная, д. 46, стр. 15,
brinkevich.sd@fcpr.ru

Лютеций-177 является одним из самых перспективных изотопов для таргетной радионуклидной терапии опухолей человека, поскольку он является β^- -излучателем с мягким спектром электронов ($E_{\max} = 498$ кэВ), обладает удобным для клинического применения периодом полураспада 6,65 дня, а также имеет в спектре гамма-излучения линии с энергией 208 кэВ (10,36 %) и 113 кэВ (6,2 %), что позволяет визуализировать распределение терапевтических радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП) в организме пациента с использованием ОФЭКТ-сканеров. Для доставки радионуклида к опухолям ^{177}Lu связывают в металлокомплексные соединения с пептидами, тропными к специфическим рецепторам на поверхности злокачественных клеток. В клинической практике сейчас активно используются РФЛП на основе агонистов простатспецифического мембранного антигена (ПСМА) для радионуклидной терапии десиминированного рака простаты, а также октреотид ДОТАТАТЕ для лечения неоперабельных и метастатических нейроэндокринных опухолей, гиперэкспрессирующих соматостатиновые рецепторы. Более десятка других пептидных комплексов ^{177}Lu исследуются в качестве кандидатов для таргетной радионуклидной терапии опухолей человека.

В 2019 году активная фармацевтическая субстанция (АФС) «Лютеция хлорид, ^{177}Lu », производства ФГУП «Федеральный центр по проектированию и развитию объектов ядерной медицины» ФМБА России, филиал «Завод «Медрадиопрепарат», внесена в государственный реестр лекарственных средств для медицинского применения. В настоящее время осуществляются поставки этой АФС и наборов для изготовления пептидных РФЛС в медицинские учреждения, которые функционируют в рамках приказа Министерства здравоохранения Российской Федерации от 12.11.2020 г. № 1218н «Об утверждении Порядка изготовления радиофармацевтических лекарственных препаратов непосредственно в медицинских организациях».

Для обеспечения потребностей отделений радионуклидной терапии, не имеющих возможность изготавливать радиоактивно меченые соединения на своей базе, проводится работа по созданию отечественного производства РФЛП на основе пептидов лютеция (без носителя), в первую очередь, ^{177}Lu -ПСМА-617 и ^{177}Lu -ДОТАТАТЕ. К настоящему моменту разработана технология синтеза и контроля качества указанных РФЛП, которая гарантировано обеспечивает соблюдение показателей качества на протяжении 72 часов от момента выпуска. Подготовлен комплект технологической документации. Ведется наработка пилотных партий ^{177}Lu -ПСМА-617 для клинических исследований, а также ^{177}Lu -ДОТАТАТЕ для доклинических исследований и тонкой оптимизации состава готовой лекарственной формы.

В докладе будут освещены особенности технологии производства и контроля качества ^{177}Lu -ПСМА-617 и ^{177}Lu -ДОТАТАТЕ (с носителем и без), представлены результаты работ по управлению авторадиилизом и увеличению срока хранения РФЛП, а также информация по доклиническим исследованиям и предварительные данные по клинике ^{177}Lu -ПСМА-617.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ И ИТТРИЯ С ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПИКОЛИНАТНЫЕ И АЦЕТАТНЫЕ ГРУППЫ

Иконникова И.С.^а, Щукина А.А.^б, Пашанова А.В.^б, Замуруева Л.С.^а, Егорова Б.В.^а,
Зубенко А.Д.^б

^а *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы 1
ikonnikova1999.i.s@gmail.com*

^б *ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова, Москва*

Визуализация и адресная терапия раковых заболеваний основана на точной доставке радионуклида к очагу поражения. Такие радиофармпрепараты состоят, как правило, из биологического вектора, имеющего сродство к злокачественным клеткам, и бифункционального лиганда, который должен ковалентно связываться с биологической молекулой и образовывать устойчивый комплекс с катионом металла. Изотопы меди и иттрия обладают высоким потенциалом для применения в ядерной медицине. Радиофармпрепараты с изотопами ^{64}Cu и ^{90}Y уже используются в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) и для терапии раковых опухолей. С точки зрения теории ЖМКО катион Y^{3+} ($R=1,02 \text{ \AA}$) жесткий и должен прочно связываться жесткими донорными атомами кислорода. Катион Cu^{2+} ($R=0,73 \text{ \AA}$) относится к пограничным катионам и проявляет сродство как к атомам кислорода, так и к атомам азота, в том числе более мягким ароматическим. Одним из подходов для улучшения кинетики связывания макроциклическими лигандами и термодинамической стабильности ациклических лигандов с катионами металлов является введение в структуру хелатора ацетатных и пиколинатных фрагментов. В связи с этим в качестве объектов исследования были выбраны комплексы катионов Cu^{2+} и Y^{3+} с ациклическим высокоосновным полиаминоацетатом, а также с азраун-эфирами с пиколинатными, ацетатными и пиридиновыми группами.

Для определения констант протонирования водорастворимых лигандов и констант устойчивости комплексов с медью и иттрием использовался метод потенциометрического титрования. Для уточнения стехиометрии образующихся комплексных соединений и расчета констант устойчивости комплексов Cu^{2+} и Y^{3+} с органорастворимыми лигандами использовался метод спектрофотометрического титрования.

В данной работе были получены меченные ^{88}Y , ^{90}Y и $^{61,64}\text{Cu}$ комплексы с водорастворимыми лигандами, содержащими пиколинатные и ацетатные фрагменты. Были подобраны ТСХ-системы для определения эффективности мечения и оптимальные концентрации лиганда. Также была исследована устойчивость данных комплексов в среде катионов микроэлементов и в конкурентной среде сывороточных белков. Все изученные комплексы оказались устойчивы в среде катионов Zn^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} .

Ациклический лиганд не образует устойчивые комплексы с катионами Cu^{2+} . Для лиганда с пиколинатными фрагментами наиболее устойчивым оказался комплекс с катионами Cu^{2+} , более 95% комплекса оставались в составе комплекса и не связывались с сывороточными белками по истечению одних суток. Макроциклический лиганд с ацетатными группами образует устойчивый комплекс с катионами Y^{3+} , который также не диссоциирует в присутствии сывороточных белков.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 18-73-10035

ПОЛУЧЕНИЕ ^{177}Lu НА УСКОРИТЕЛЯХ ЭЛЕКТРОНОВ И ЕГО ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ ОБЛУЧЁННЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Казаков А.Г.,^а Бабеня Ю.С.,^а Екатова Т.Ю.,^а Бельшев С.С.,^б Кузнецов А.А.,^б
Ханкин В.В.,^б Винокуров С.Е.,^а Мясоедов Б.Ф.^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина 19
adeptak92@mail.ru

^бНИИЯФ им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1с2

^{177}Lu – один из самых известных и широко применяемых терапевтических изотопов в ядерной медицине, мировой спрос на который постоянно возрастает. Основным способом получения ^{177}Lu является облучение ^{176}Lu или ^{176}Yb в ядерных реакторах, также возможна его наработка на циклотронах при облучении ^{176}Yb дейтронами. В то же время активно ведутся работы по получению изотопов для медицины на ускорителях электронов. Так, например, ^{47}Sc , ^{67}Cu и генераторы $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ уже регулярно производят в необходимых для применения в медицине количествах на ускорителях электронов¹. ^{177}Lu также может быть получен на ускорителе электронов – при облучении тормозными фотонами мишеней из гафния. В настоящем докладе представлены результаты соответствующих исследований.

Определены выходы фотопротонных реакций на естественной смеси изотопов гафния ($^{\text{nat}}\text{Hf}$) и обогащённых мишенях из ^{178}Hf , ^{179}Hf при энергии электронов 55 МэВ. На основании полученных данных рассчитаны необходимые условия облучения для наработки активности ^{177}Lu , соответствующих терапевтическим дозам (единицы ГБк).

Разработан способ количественного выделения ^{177}Lu без носителя из облучённого HfO_2 , включающий регенерацию материала мишени и успешно апробированный на мишенях массой до 16 г. Высокая степень очистки ^{177}Lu от макроколичеств гафния и примеси циркония, а также от изотопов иттрия, образующихся при облучении из циркония, подтверждена методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и радиометрии. Достигнутая чистота позволила при регистрации гамма-спектра, выделенного ^{177}Lu в течение 7 месяцев, детектировать пики долгоживущего изомера $^{177\text{m}}\text{Lu}$ и впервые точно определить количество изомера, образующегося при облучении гафния тормозными фотонами.

Таким образом, в работе продемонстрирован способ получения и выделения ^{177}Lu для целей ядерной медицины с использованием ускорителей электронов.

Литература

1. Kazakov A.G. Ekatova T.Y., Babenya J.S. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, **328**, 493-505.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00449, <https://rscf.ru/project/21-13-00449/>

МОДИФИКАЦИЯ SiO₂ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ОБОЛОЧКАМИ ДЛЯ УДЕРЖАНИЯ ²²⁵Ac И ЕГО ДОЧЕРНИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Карпов Т.Е., Зюзин М.В., Тимин А.С., Антуганов Д.О.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российский научный центр радиологии и хирургических технологий имени академика А.М. Гранова», Санкт-Петербург,
197758, Санкт-Петербург, поселок Песочный, ул. Ленинградская, д. 70
timofius39@mail.ru*

Актуальность. Альфа-терапия является одним из самых перспективных методов лечения резистентного и микрометастатического рака, однако существует несколько ограничений, которые препятствуют широкому внедрению альфа-терапии в клиническую практику. Существенное ограничение заключается в высвобождении дочерних изотопов из альфа-излучателей, которое в дальнейшем может привести к негативным побочным эффектам и разрушению здоровых тканей и органов (особенно почек). В настоящее время для уменьшения высвобождения дочерних изотопов создано несколько типов нано- и микроносителей. Однако ни одна из используемых в настоящее время систем доставки радионуклидов не обеспечивает полного удержания α -излучателей, необходимого для снижения системной токсичности на здоровые клетки организма. Поэтому разработка безопасной и эффективной технологии доставки, в частности, для предотвращения распространения дочерних изотопов *in vivo* в здоровых органах, является очень актуальной задачей.

Материалы и методы. Сконструированные с помощью золь-гель метода наноносители типа «ядро-оболочка» на основе кремниевого ядра и оболочки из титана / золота могут быть применены для безопасной и эффективной доставки радионуклидов благодаря их потенциально лучшей удерживающей способности.

Результаты. Прямой и экологически безопасный синтез таких наноносителей типа «ядро-оболочка» позволяет контролировать их морфологию и размер, что открывает широкие возможности для использования данных частиц в качестве носителей радионуклидов. В данной работе мы демонстрируем в комплексных исследованиях *in vitro* и *in vivo*, что структурные особенности носителей обеспечивают отсутствие значительной утечки продуктов распада. Немодифицированные титановой/золотой оболочками наночастицы кремния продемонстрировали утечку ²²⁵Ac $20 \pm 3\%$ в первые 5 дней и 60% -70% после 15-30 дней инкубации. Напротив, только 0,3% и 2,6% высвобождения ²²⁵Ac было обнаружено в случае наночастиц, покрытых титановой и золотой оболочками, в течение 30 дней инкубации. *In vivo* исследования биораспределения частиц продемонстрировали накопление основного пула наночастиц в печени и селезенке. Проведенный анализ гистологических срезов не выявил критических повреждений тканей, что свидетельствует о возможности применения носителей в клинической практике.

Работа выполнена при поддержке проекта Российского Научного Фонда «19-75-10010».

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ И КЛИНИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

[Кодина Г.Е.](#)

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Государственный научный центр Российской Федерации – Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна» ФМБА России, 123098, Москва, Живописная, 46,
gkodina@yandex.ru*

Диагностические методы ядерной медицины, сочетающие в себе возможности использования радиоактивных индикаторов и томографических технологий, позволяют получать *in-vivo* информацию о нарушениях физиологических и биохимических процессов на молекулярном уровне и выявлять **функциональные изменения** в органах и тканях задолго до появления клинических признаков заболеваний. Основной тенденцией современной ядерной медицины является стремительный рост использования препаратов для радионуклидной терапии (РНТ), в первую очередь, в онкологии при продолжающемся развитии применения диагностических радиофармпрепаратов (РФЛП), особенно для ПЭТ.

В настоящее время, в свете событий февраля-марта 2022 г., очевидной стала необходимость полной независимости отечественной медицины, в том числе и ядерной медицины, от зарубежных поставок лекарственных средств, фармацевтических субстанций и других компонентов и изделий. Поэтому главной целью настоящего доклада является оценка современной ситуации в области ядерной медицины и радиофармацевтики в России и подготовка предложений по мероприятиям импортозамещения (при необходимости) и дальнейшего развития разработки и производства отечественных радиофармацевтических препаратов. В этой связи представляется необходимым решение следующих задач:

1. развитие методов получения и организация производства реакторных и циклотронных радионуклидов с показателями качества, предъявляемыми к активным фармацевтическим субстанциям;
2. организация лицензированного производства химических (нерадиоактивных) прекурсоров надлежащего качества для синтеза РФЛП;
3. проведение НИОКР и технологических разработок (поиск, фармацевтическая разработка и доклиническое исследование) и подготовка необходимой документации для внедрения в производство/изготовление новых РФЛП, а также уже имеющих подтвержденную эффективность в рамках мировой практики;
4. интеграция механизма направленного развития новых технологий ядерной медицины в систему государственных заданий медицинским учреждениям на внедрение в повседневную клиническую практику РФЛП (организация площадок для изготовления РФЛП, применяемых на месте по принципу «ядерной аптеки», а также постановка государственных заданий на проведение клинических исследований разрабатываемых и внедряемых РФЛП);
5. интеграция отечественной радиофармацевтической продукции в общий рынок лекарственных средств и медицинских изделий в рамках Евразийского экономического союза;
6. разработка, регулярная актуализация и внедрение в систему непрерывного медицинского и фармацевтического образования новых образовательных программ для персонала производств и участков изготовления РФЛП, а также персонала отделений радионуклидной диагностики и терапии, участвующего в проведении клинических исследований и освоении новых РФЛП.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОТИПА РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА [²¹²Pb]DOTA-ЧСА-ZHER2

Артюхов А.А., Егорова Б.В., Коков К.В., Кузнецова Т.М., Маковеева К.А., Чувиллин Д.Ю.

Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва,
пл. Академика Курчатова, 1
kvkokov@yandex.ru

Таргетная (молекулярно-прицельная, адресная) терапия является одним из перспективных направлений развития современной медицины. В работе были проведены синтез и исследование комплексного соединения для таргетной терапии рака молочной железы. Была разработана методика синтеза меченого комплекса [²¹²Pb]DOTA-ЧСА-ZHER2. Новый адресный вектор ZHER2 обладает высокой аффинностью к антигену HER2/neu на поверхности клеток рака молочной железы. В качестве носителя, на котором закрепляют таргетные молекулы, использован ЧСА, который не приводит к иммунологическим реакциям у человека, кроме того, введение ЧСА (69 кДа) в состав радиоконъюгата увеличивает общую молекулярную массу комплекса и время его нахождения в кровотоке, благотворно влияя на фармакокинетику препарата.

Радионуклид ²¹²Pb получали с помощью разработанного диффузионного генератора ²²⁸Th/²¹²Pb. В цепочке распада ²²⁸Th присутствует газообразный радионуклид ²²⁰Rn (T_{1/2}=56 с), который переносится в полипропиленовый сосуд в результате диффузии и в результате ряда распадов переходит в ²¹²Pb, который затем смывается со стенок накопителя раствором 0.1 М HCl для комплексообразования с адресными молекулами.

Радиохимическую чистоту полученного препарата определяли при помощи гель-фильтрационной хроматографии, в качестве элюента использовались растворы 0.1 М MES. Достигнуты значения радиохимической чистоты до (75 ± 5) %, при этом объемная активность достигала 80 кБк/мл.

Также в рамках работы проведено исследование кинетической стабильности полученных прототипов РФП в физиологических средах. Стабильность определяли, как радиохимическую чистоту препарата после выдержки в течение различных промежутков времени в изотоническом растворе и эмбриональной телячьей сыворотке (ЭТС). Радиохимическую чистоту определяли методом эксклюзионной хроматографии на гель-фильтрационной колонке.

Таблица 1. Устойчивость [²¹²Pb]DOTA-ЧСА-ZHER2 в физиологических средах

Среда	1 ч	2 ч	3 ч
ЭТС	(96 ± 3)%	(95 ± 5)%	(94 ± 3)%
Изотонический раствор	(92 ± 3)%	(93 ± 5)%	(94 ± 4)%

Работа выполнена в рамках Договора (АО «Наука и инновации») от 18.09.2019 № 598/ККФХТ/313/1746-Д.

ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В СИНТЕЗЕ РФП НА ОСНОВЕ ИЗОТОПА ГАЛЛИЙ-68

Кондратенко Ю.А.^а, Надпорожский М.А.^б, Антуганов Д.О.^б

^а*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
kondratenko.iulia@yandex.ru*

^б*ФГБУ «РНЦРХТ им. акад. А. М. Гранова» Минздрава России,
197758, Санкт-Петербург, поселок Песочный, ул. Ленинградская 70,*

Исследования в области ионных жидкостей (ИЖ) являются ключевым направлением современной науки. С каждым годом растет количество работ, посвященных данной тематике. Это связано с огромными перспективами применения данного класса соединений в различных областях науки и техники. Особенно актуально направление использования ИЖ в качестве «зеленых» растворителей, катализаторов и буферных агентов. В частности, образование комплексов ⁶⁸Ga с биомолекулами возможно только при определенном значении pH. В настоящее время в химии ⁶⁸Ga наиболее востребован цвиттер-ионный буфер HEPES (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота).

Цель настоящего исследования – изучить буферную способность протонных ионных жидкостей (ПИЖ), содержащих гидроксикаммониевые катионы в реакциях ⁶⁸Ga-радиомечения. В качестве ПИЖ были выбраны соли трис(2-гидроксипропил)аммония (TPA), бис(2-гидроксиэтил)аммония (DEA) и бис(2-гидроксиэтил)-трис(гидроксиметил)метил аммония (BIS-TRIS), предварительно полученные взаимодействием соответствующего гидроксикаммина с карбоновыми кислотами (бензойная, коричная, салициловая и др.). Ранее нами была разработана методика и продемонстрирована эффективность ПИЖ, содержащих катионы трис(2-гидроксиэтил)аммония в реакциях ⁶⁸Ga-радиомечения как в высокотемпературных (95°C), так и в низкотемпературных условиях (37°C)¹.

Скрининг ПИЖ показал, что, вне зависимости от природы катиона, соли дикарбоновых кислот (щавелевая, малоновая, яблочная) малоэффективны в реакциях ⁶⁸Ga-радиомечения, что связано с протеканием побочной реакции анионов кислот с изотопом металла. Исключением являются соли янтарной кислоты. В ряду TPA солей ⁶⁸Ga-радиомечение модельного хелатора *p*-SCN-Bn-DOTA с радиохимической конверсией (РХК) >90 % протекает в среде только двух буферов: TPA бензоат (Benz) и 2-метил-4-хлорфеноксиацетат (95°C). В среде данных буферов удалось получить ⁶⁸Ga-меченные пептиды (PSMA-11, PSMA-617, DOTA-NOC и DOTA-TATE) с РХК > 90 % только при 95 °C. В аналогичных условиях радиомечения в качестве наиболее эффективных буферов (РХК > 90%) в ряду DEA солей оказались пять соединений: циннамат, салицилат, 2-метилфеноксиацетат, 2-метил-4-хлорфеноксиацетат и гидросукцинат. При этом в низкотемпературных условиях только в среде [DEA]Benz удалось достичь конверсии > 65%. ⁶⁸Ga-радиомечение DOTA-замещенных пептидов (DOTA-AMBA, DOTA-TATE, DOTA-NOC) показало существенное превосходство [DEA]Benz над буфером HEPES при 37 °C. BIS-TRIS соли высокоэффективны в реакциях ⁶⁸Ga-радиомечения только при 95°C. В низкотемпературных условиях ⁶⁸Ga-радиомечение хелатора *p*-SCN-Bn-DOTA протекает с РХК ~ 40% только в среде [BIS-TRIS]Benz. Таким образом, в ряду ПИЖ выявлены потенциально эффективные буферные агенты для синтеза РФП, меченных изотопом ⁶⁸Ga.

Литература

1. D. Antuganov et al., *ChemistrySelect*, 2020, **5**, 10953.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-73-00033.

ВЫДЕЛЕНИЕ ^{167}Tm , ^{165}Er И ^{169}Yb ИЗ ЭРБИЕВЫХ МИШЕНЕЙ, ОБЛУЧЕННЫХ АЛЬФА-ЧАСТИЦАМИ

Кормазева Е.С., Хоменко И.А., Алиев Р.А.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123098, Москва, площадь Академика Курчатова, 1
ekaterinakormazeva@gmail.com

Сейчас существует тенденция к постепенному переходу от реакторного к циклотронному методу производства изотопов для медицинских целей, что частично объясняется возможностью получения радионуклидов без стабильного носителя путем химического выделения целевого изотопа из облученной смеси.

Ранее были изучены ядерные реакции под действием альфа-частиц на ядрах эрбия с натуральным изотопным составом [1]. Среди продуктов реакции для медицинских целей особый интерес представляют ^{167}Tm ($T_{1/2}=9,25$ сут, ес) и ^{169}Yb ($T_{1/2}=32,018$ сут, ес) – эмиттеры электронов Оже и гамма-квантов, что можно использовать при тераностическом подходе; ^{165}Er ($T_{1/2}=10,36$ ч, ес) – эмиттер электронов Оже, перспективен для терапии. В данной работе описан процесс их выделения из облученного материала.

Тонкие слои Er_2O_3 , нанесенные на Al подложку, облучались альфа-частицами энергией 60 МэВ на изохронном циклотроне У-150 (НИЦ «Курчатовский институт») в течение 0,5 часа при токе ~200 нА. 16 мг оксида растворили в 1 М HNO_3 и поместили в колонку с коммерчески доступным сорбентом LN Resin. Колонка промывалась последовательно 1,4 М, 2,1 М и 4 М HNO_3 . Элюирование контролировалось гамма-спектрометрически (рис.1а). Тулиевая фракция ($94\pm 1,4\%$ от начальной активности) была собрана, упарена и снова помещена на колонку. Спустя сутки, когда в ней накопился ^{165}Er в результате распада ^{165}Tm , колонку промыли 1,4 М HNO_3 (рис.1б). Для дальнейшего анализа была собрана фракция, содержащая $89,2\pm 3,7\%$ ^{165}Er (от всего собранного). Верхняя оценка содержания тулия – 0,05% от введенной активности.

Описанный подход может быть использован для производства ^{169}Yb и ^{167}Tm без носителя, а также для генераторной системы $^{165}\text{Tm}/^{165}\text{Er}$ [2].

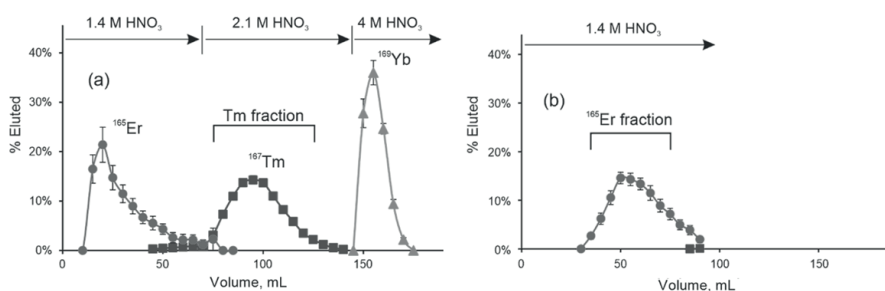


Рисунок 1. Профили элюирования Er – Tm – Yb. Сорбент Ln Resin. (а): разделение элементов при переработке облученной мишени. Показана объединенная фракция Tm, (б): выделение ^{165}Er , накопившегося в объединенной фракции тулия

Литература

1. Kormazeva E.S. et al. *ARI*, 2021, **177**, 109919.
2. Aliev R.A., Khomenko I.A., Kormazeva E.S., *JRNC*, 2021, **329 (2)**, 983-989.

Работа была выполнена при финансовой поддержке НИЦ «Курчатовский институт», приказ № 1059.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ^{29}Si , ^{98}Mo И ^{10}B ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ В ПЛАЗМЕ

Корнев Р.А., Ермаков А.А., Шкрунин В.Е., Шабарова Л.В.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, 603951,
г. Нижний Новгород, Тропинина, 49,
romanakornev@gmail.com*

В настоящее время активно ведутся исследования в области разработки новых методов получения высокочистых, изотопно-модифицированных и наноструктурированных веществ. Заметно возрос интерес к ^{29}Si , ^{98}Mo и ^{10}B , сочетающим в себе эти формы, для медицинских применений.

В ядерной медицине обогащенные ^{29}Si наночастицы могут использоваться, как контрастные агенты в магнито-резонансной томографии (МРТ). ^{10}B находит применение в нейтронозахватной терапии. Метод предусматривает сведение воедино двух процессов: концентрирование бора-10 в нужном месте организма и облучение потоком тепловых нейтронов данной области. Наночастицы ^{98}Mo применяются для получения радионуклида $^{99\text{m}}\text{Th}$. Облученный тепловыми нейтронами, ^{98}Mo переходит в ^{99}Mo с периодом полураспада 66ч и затем в $^{99\text{m}}\text{Th}$ с периодом полураспада 6ч.

Для указанных применений не требуется больших количеств изотопно-модифицированных ^{29}Si , ^{98}Mo и ^{10}B . Их получение относится к задачам малой химии, для которой характерны технологии, позволяющие в относительно небольших количествах получать уникальные по своим свойствам вещества.

При получении изотопно-модифицированных ^{29}Si , ^{98}Mo и ^{10}B целесообразно использовать их летучие $^{29}\text{SiF}_4$, $^{98}\text{MoF}_6$ и $^{10}\text{BCl}_3$, для которых хорошо разработаны технологии изотопного обогащения и глубокой очистки. Данные галогениды обладают высокой химической и термической стойкостью, поэтому перспективными для выделения из них ^{29}Si , ^{98}Mo и ^{10}B могут быть плазмохимические методы.

Показано, что для получения ^{29}Si и ^{10}B наиболее оптимально применение газового разряда, создаваемого импульсным оптическим пробоем (LIDB – Laser Induced Dielectric Breakdown). Данный тип разряда характеризуется для ^{29}Si выходом 88%, а для ^{10}B – 12%. Средний размер частиц, достигаемый с применением данного типа разряда составляет, 25нм и 80нм для ^{29}Si и ^{10}B соответственно. Производительность метода для обоих веществ составляет $\sim 0.01\text{г/ч}$. Для получения ^{98}Mo оптимально применение ВЧ-дугового разряда. Средний размер частиц ^{98}Mo с выходом более 95% составляет 40нм, а производительность метода 3г/ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №20-13-00035.

ФТОР-18 ИЛИ ГАЛЛИЙ-68: ВЫБОР ПЭТ РАДИОХИМИКА

Красикова Р.Н.

*ФГБУН «Институт Мозга Человека им. Н.П. Бехтеревой» РАН, ул.акад. Павлова 9,
Санкт-Петербург. raisa@ihb.spb.ru*

Позитронная эмиссионная томография (ПЭТ) – быстро развивающийся метод ядерной медицины, занимающий прочное место в современной диагностике. В течение всего периода развития ПЭТ наиболее востребованным радионуклидом по праву считается фтор-18 ($T_{1/2}$ 110 мин.), что обусловлено как его «идеальными» ядерно-физическими характеристиками, так и простым и высоко производительным методом (до 25 Ки) получения в водной мишени циклотрона. Благодаря созданию эффективных автоматизированных технологий, РФП на основе фтора-18 производятся в количествах, достаточных для централизованной поставки на достаточно большие расстояния. В дополнение к 2-[^{18}F]-фтор-2-дезоксид-Д-глюкозе (FDG) и другим РФП на основе простых молекул – аминокислотам, нуклеотидам, гипоксическим и другим агентам, методами так называемого «непрямого» радиофторирования получен целый ряд новых радиотрейсеров – меченых пептидов, протеинов, аналогов лекарственных средств. Несмотря на достигнутый в последние годы прогресс в этой области, методы «непрямого» радиофторирования, а также сложные технологии очистки существенно уступают простым методам введения изотопов металлов через бифункциональные хелатирующие агенты (БХА), способные, в свою очередь, образовывать ковалентные связи с различными биомолекулами. В качестве основного конкурента фтору-18 выступает генераторный галлий-68 ($T_{1/2}$ 68 мин.), широко используемый для получения производных октреотида - [^{68}Ga]DOTA-TATE, агентов для радиоиммунодиагностики нейроэндокринных опухолей. Стремительно растущий интерес к ^{68}Ga связан с разработкой в последние годы радиотрейсеров на основе малых молекул, являющихся ПСМА-ингибиторами, первым из которых является ^{68}Ga -PSMA-11. Это дало возможность визуализации кастрационно-резистентного метастатического рака предстательной железы (РПЖ) и последующей радиотерапии (^{177}Lu , ^{90}Y , ^{225}Ac) в рамках концепции тераностики. Практически сразу были созданы и ПСМА агенты на основе фтора-18, ^{18}F -PSMA-1007, эффективность использования которых в пред-терапевтическом ПЭТ сканировании клинически подтверждена. Одной из недавних разработок в области ПЭТ-КТ диагностики является создание принципиально нового класса РФП на основе FAPI (fibroblast activation protein – FAP, экспрессируемый большинством опухолей). Вслед за разработкой ^{68}Ga -FAPI-04 предложен и фторированный аналог, [^{18}F]AlF-FAPI-74, синтез которого также легко реализуется в автоматизированных модулях. Следует подчеркнуть, что каждый из «конкурирующих» радионуклидов имеет свои преимущества и недостатки. Благодаря установке огромного числа ПЭТ циклотронов в мире, включая и Россию, и высокой производительности фторной мишени, ПЭТ с РФП на основе фтора-18 становится широко доступным. Работа с генераторным $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ не требует циклотрона, но имеет известные логистические ограничения, а получение ^{68}Ga в водной мишени циклотрона пока экономически неэффективно. В докладе будут рассмотрены различные аспекты получения двух радионуклидов, синтеза и применения РФП на их основе и перспективы дальнейшего развития.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-53-12030\22.

РАДИОХИМИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА И СОСТАВА ГОТОВОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ЛЮТЕЦИЯ-177

Ларенков А.А., Рахимов М.Г., Павленко Е.П.

ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 123098, Москва, ул. Живописная, д. 46
anton.larenkov@gmail.com

Из известных и применяемых сегодня β^- -излучающих радионуклидов металлов лютеций-177 обладает наиболее привлекательными ядерно-физическими свойствами для радионуклидной терапии. В мировой клинической практике уже применяют два одобренных и зарегистрированных радиофармпрепарата (РФП) на основе ^{177}Lu : $[^{177}\text{Lu}]\text{Lu-DOТА-TATE}$ (оксодотреотид, Lutathera®) и $[^{177}\text{Lu}]\text{Lu-PSMA-617}$ (випивотида тетраксетан, Pluvicto™). Продолжается и активная разработка новых терапевтических РФП с ^{177}Lu . Большой интерес представляет препарат $[^{177}\text{Lu}]\text{Lu-PSMA-I\&T}$, имеющий в своей структуре хелатирующий агент DOTAGA (в отличие от DOТА в структуре PSMA-617). Экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что хелатирующий агент DOTAGA быстрее образует комплекс с ^{177}Lu по сравнению с DOТА. Влияние метода и температуры нагрева, а также его длительности на выход реакции мечения значительно слабее для лиганда PSMA-I&T, чем для PSMA-617. Установлено, что применение микроволнового (MW) нагрева во время синтеза $[^{177}\text{Lu}]\text{Lu-PSMA-617/I\&T}$ и $[^{177}\text{Lu}]\text{Lu-DOТА-TATE}$ позволяет достигнуть практически количественных выходов реакции мечения (> 99%) всего за 1 минуту. Реализация процесса в столь короткие сроки позволяет проводить синтез препаратов с клинической активностью (5-8 ГБк) без использования радиопротектора в реакционной смеси, а также снижает образование радиохимических примесей, связанных с термоллизом векторной молекулы. Применение MW-нагрева позволяет повысить выход и воспроизводимость реакции синтеза, а также нивелировать негативный эффект присутствия как неорганических (катионы металлов), так и органических (конкурирующие хелаторы) примесей, что повышает возможную молярную активность синтезируемых препаратов. Поскольку в составе терапевтических РФП используют радионуклиды с высокой активностью и ЛПЭ, подавление процессов радиолиза в готовой лекарственной форме требует использования антиоксидантов/радиопротекторов. Величина радиохимической чистоты ^{177}Lu -РФП находится в линейной зависимости от величины поглощенной дозы. Проведены исследования по поиску наиболее подходящего радиопротектора для использования в составе терапевтических РФП с ^{177}Lu (в сравнении с уже применяемыми). Изучен антиоксидантный потенциал таких соединений, как цистеин, метионин, адметионин, добезиловая кислота, урацил, тимин, аденин, DMSA, никотинамид, ванилин, мелатонин, сиреневая кислота и др. По сравнению с гентизиновой (GA) и аскорбиновой кислотами (AA), наилучшие результаты получены для форм, приготовленных с использованием цистеина. При этом сам цистеин не оказывает негативного эффекта на процесс инкорпорирования ^{177}Lu , не претерпевает нежелательных превращений в течение реакции синтеза (в отличие от AA) и не способен окислять фрагменты векторной молекулы (в отличие от GA), но имеет некоторые особенности применения в составе РФП. Установлена зависимость величины радиолитической деградации препаратов лютеция-177 от концентрации буферного агента (ацетата натрия). Показано, что применение ацетата натрия $\geq 0,3$ М позволяет снизить радиолиз РФП. Типичные эксипиенты для лиофилизированных лекарственных форм (маннитол, трегалоза, меглюмин) способны дополнительно снижать радиолиз ^{177}Lu -РФП, не оказывая при этом негативного влияния на реакцию синтеза, и могут быть рассмотрены не только как стандартные наполнители, но и как дополнительные радиопротекторы средней силы.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ РАДИОНУКЛИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ОТ СКАНДИЯ-44 ДО ЛЮТЕЦИЯ-177

Ларенков А.А., Рахимов М.Г., Павленко Е.П.

ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 123098, Москва, ул. Живописная, д. 46
anton.larenkov@gmail.com

Рецепторспецифичная радионуклидная терапия, направленная против первичного рака, а также отдаленных метастазов сегодня признана эффективным и обоснованным методом лечения различных онкологических заболеваний. Среди уже применяемых и активно разрабатываемых терапевтических радиофармпрепаратов (РФП) подавляющее большинство основано на β -излучающих радионуклидах редкоземельных элементов (РЗЭ): ^{47}Sc , ^{90}Y , $^{149/164}\text{Tb}$, ^{153}Sm , ^{159}Gd , ^{166}Ho , ^{169}Er , $^{170/172}\text{Tm}$, ^{175}Yb , ^{177}Lu и др. (и для отдельных из них существуют истинно тераностические пары – $^{43/44}\text{Sc}$, ^{86}Y , $^{152/155}\text{Tb}$, ^{167}Tm – для радионуклидной диагностики). Критически важным моментом как разработки, так и производства подобных РФП является достоверный контроль наличия радиохимических примесей, на первом месте среди которых стоит содержание несвязанного радионуклида. Это вызвано более высокими требованиями к радиохимической чистоте (РХЧ) терапевтических препаратов по сравнению с диагностическими. В ходе данной работы было исследовано хроматографическое поведение клинически применяемых радионуклидов ^{44}Sc , ^{90}Y , ^{153}Sm , ^{177}Lu , а также ^{88}Y , ^{152}Eu , $^{166\text{m}}\text{Ho}$, ^{170}Tm (в качестве модельных), и их комплексов с векторными молекулами PSMA-617/I&T и DOTA-TOC/TATE/NOC с целью определения подходящих параметров хроматографического разделения для анализа радиохимической чистоты. Исследование было выполнено методами радио-ТСХ и радио-ВЭЖХ с использованием различных комбинаций элюентов и стационарных фаз.

Применение метода ВЭЖХ неизбежно в анализе терапевтических РФП (от стадии фармацевтической разработки до рутинного контроля качества), поскольку только с его помощью возможно определение содержания радиохимических примесей, обусловленных процессами радиолитической деградации векторной молекулы. Однако данный метод в привычном исполнении (колонка C_{18} и водно-спиртовые/ацетонитрильные элюенты с кислым рН) не даёт адекватной картины содержания несвязанного радионуклида. Ионные формы радионуклидов РЗЭ удерживаются на обращённофазной колонке ВЭЖХ. Одним из возможных решений является использование в качестве элюентов специальных смесей с добавками хелатирующих агентов (оксикислот или полиаминкарбоновых кислот). Однако и в этом случае нерешённым остаётся вопрос с определением возможных примесей радиоколлоидов и псевдордиоколлоидов. Лишь комбинация методов ТСХ и ВЭЖХ даёт релевантную картину по профилю радиохимических примесей в терапевтических РФП с радионуклидами РЗЭ.

Среди разнообразных исследованных систем для анализа указанных РФП методом ТСХ следует особенно выделить найденную систему с использованием пластин силикагеля на алюминиевой подложке (5553) и смеси $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) в качестве элюента. В данной системе для всех указанных радионуклидов РЗЭ фактор удерживания (R_f) ионной формы составляет 0. Для комплексов радионуклидов с молекулами DOTA-TATE, PSMA-617/I&T. R_f составил 0,3-0,4, 0,7-0,8 и 0,75-0,85 соответственно. Важно отметить, что как ширина на полувысоте получаемых пиков, так и низкое фоновое удержание активности в промежутке между характеристическими значениями R_f , позволяют достигать крайне высокой разрешающей способности ($> 4\sigma$) и в короткий срок (8-10 мин.). Дополнительным преимуществом данной системы является корреляция результатов определения содержания отдельных радиолитических примесей с результатами, полученными методом ВЭЖХ.

ЭКСТРАКЦИЯ ИТТРИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМ ЭКСТРАГЕНТОМ МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Лисовская Е.С.^{а,б}, Наумов А.А.^а, Мамчич М.В.^а, Бизин А.В.^а, Голецкий Н. Д.^а

^аАО «Радиевый институт им. В.Г.Хлопина», 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр. 28,
lisovskaya@khlopin.ru

^бСанкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Санкт - Петербург, Московский проспект, д. 24-26/49

⁹⁰Y играет важную роль в лечении раковых опухолей [1]. В России разработали экстракционный ⁹⁰Sr/⁹⁰Y-генератор, представляющий систему из двух центробежных экстракторов. В первом экстрагируется ⁹⁰Y с помощью Д2ЭГФК в додекане из исходного раствора 0,2М HNO₃ ⁹⁰Sr с последующей промывкой органической фазы 0,5М HNO₃. Во втором после промывки реэкстрагируют Y в 7М HCl [2]. Недостатком способа является использование 7М HCl для реэкстракции ⁹⁰Y, что при использовании стали 12X18H10T приводит к коррозии аппаратов со скоростью до 12 мм/год и загрязнению конечного продукта Fe [3]. Препарат ⁹⁰Y нормируется по содержанию Fe до 6 мкг/ГБк ⁹⁰Y [4]. Поэтому полученный реэкстракт ⁹⁰Y направляют на дополнительную очистку.

Одним из путей решения данной проблемы является замена экстрагента с Д2ЭГФК на более слабую по экстракционным свойствам фосфорорганическую кислоту – P507. Данный экстрагент слабо взаимодействует с Fe, при этом оптимизация схемы позволит использовать более разбавленную HCl, тем самым снизив скорость коррозии аппаратов.

Цель работы – поиск условий для экстракционного выделения ⁹⁰Y из азотнокислых растворов фосфорорганическим экстрагентом P507. По результатам лабораторных экспериментов установлено, что угловой коэффициент логарифмической зависимости D_Y от C_{HNO₃} в экстракционной системе 30% P507 в Изопар-М, в диапазоне концентрации HNO₃ от 0,1 до 2 моль/л, близок к 2. Изменение характера зависимости при концентрации HNO₃ выше 3 моль/л связано с изменением механизма экстракции. На коэффициенты распределения Y не влияет количество Sr в диапазоне 5-20 г/л Sr в водной фазе. Угловой коэффициент логарифмической зависимости D_Y от C_{P507} составляет ~ 2. Наиболее эффективное разделение Y и Sr наблюдается при концентрации HNO₃ до 0,5 моль/л и использовании смеси 30% P507 в Изопар-М.

В дальнейшем планируется исследовать распределение примесных элементов, а также провести испытания экстракционной смеси на стенде центробежных экстракторов с использованием модельных и реальных растворов.

Литература:

1. Kallini J. R., Gabr A., Salem R., Lewandowski R.J. Trans-arterial Radioembolization with Yttrium-90 for the Treatment of Hepatocellular Carcinoma // Adv Ther. : journal. — 2016. — 2 April.
2. Филянин, А. Т. Создание экстракционных центробежных полупротивоточных генераторов для производства радионуклидов медицинского назначения; дис. на соискание ученой степени к.т. наук/ А.Т. Филянин; ИФХ РАН - Москва, 2004 – 135с.
3. Рачев, Х., Стефанова С. / Справочник по коррозии: Пер. с болг. // Перевод Нейковского С.И.; под редакцией и с предисл. Н.И. Исаева. – М.: Мир, 1982.-520 с., ил.
4. European Pharmacopoeia 10.0 / Yttrium (⁹⁰Y) chloride solution for radiolabelling. – P. 1265 – 1266.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ИНФУЗИОННОЙ ФОРМЫ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА «ЗОЛЕРЕН, ^{188}Re »

Лямцева Е.А., Таратоненкова Н.А., Малышева А.О., Кодина Г.Е.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Государственный научный центр Российской Федерации – Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна» ФМБА России, 123098, Москва, Живописная, 46,
Lena1746364.91@mail.ru*

Радиофармацевтический препарат (РФП) «Золерен, ^{188}Re » обладает двойным радио-метаболическим действием, благодаря наличию в своём составе золедроновой кислоты в терапевтической дозе (4 мг) и радионуклида ^{188}Re , который за счёт своих уникальных свойств является одновременно высокоэффективным и достаточно безопасным для радионуклидной терапии при метастатическом поражении костей [1]. При таком содержании золедроновой кислоты во флаконе препарат должен вводиться внутривенно капельно в течение 15 мин., поэтому была поставлена задача по созданию инфузионной формы.

Приготовление РФП «Золерен, ^{188}Re » проводили в две стадии. На первой стадии готовили концентрат, из которого на второй стадии получали готовую для введения пациенту инфузионную форму. Концентрат получали из лиофилизата при введении во флакон 2,0 мл раствора натрия перрената, ^{188}Re из генератора $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ с объёмной активностью 1125-2250 МБк/мл и с последующим инкубированием в сухой бане при температуре 95-98°C в течение 45-60 мин. После нагревания концентрат охлаждали до комнатной температуры, выдерживая не менее 15 мин. В качестве растворов для приготовления инфузионной формы были опробованы: 5 % раствор декстрозы, 10 % раствор маннита и 0,9 % раствор хлорида натрия.

В результате изготовления концентрата и РФП «Золерен, ^{188}Re » в их составе могут присутствовать следующие радиохимические примеси (РХП): перренат-ионы, не восстановленные двухвалентным оловом и не вступившие в реакцию комплексообразования, и гидролизованный восстановленный рений-188 (ГВР). Для определения содержания РХП использовали две хроматографические системы: Whatman 3ММ – 0,9 % NaCl (для определения содержания ГВР) и силикагель («Merck», кат. № 1.05553.0001) – ацетон (для определения содержания перренат-ионов). Содержание РХП должно быть не более 10 %.

Было найдено, что для приготовления концентрата инкубирование при температуре 98°C в течение 45 мин. является достаточным. При соблюдении этих условий концентрат устойчив в течение 90 мин., при этом значение РХП не превышает 10 %. Оптимальным для приготовления инфузионной формы РФП является добавление 15 мл 0,9 % раствора хлорида натрия к свежеприготовленному концентрату, при этом время введения инфузионной формы РФП пациенту не должно превышать 15 мин. При выполнении этих условий РФП «Золерен, ^{188}Re » не теряет своего качества.

Литература

1. Лиёпе К., Лимурис Г., Крылов В.В., Кочетова Т.Ю. Радионуклидная терапия препаратами ^{188}Re в онкологии. Онкологический журнал: лучевая диагностика, лучевая терапия. 2018;1(4):34-42.

СИНТЕЗ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ СКАНДИЯ-44 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИОНУКЛИДНОГО ГЕНЕРАТОРА $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$

Макичян А.Г., Ларенков А.А.

ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 123098, Москва, ул. Живописная, д. 46
anton.larenkov@gmail.com

Радионуклид ^{68}Ga ($T_{1/2} = 67,71$ мин., $\beta^+ - 90\%$), получаемый из радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$, стал сегодня наиболее активно применяемым из радионуклидов металлов для синтеза радиофармпрепаратов (РФП), используемых в ПЭТ. Тем не менее, уже имеется ряд данных, убедительно показывающий, что в паре с терапевтическими радионуклидами ^{177}Lu , ^{225}Ac и ^{90}Y предпочтительно применение диагностического радионуклида с более длительным периодом полураспада и более близкими физико-химическими характеристиками. Таким радионуклидом является скандий-44. ^{44}Sc ($T_{1/2} = 3,97$ ч, $\beta^+ - 94,3\%$) сегодня является одним из наиболее активно исследуемых и многообещающих радионуклидов для создания ПЭТ-РФП. ^{44}Sc может быть получен на циклотроне ($^{44}\text{Ca}(p,n)^{44}\text{Sc}$) или из радионуклидного генератора ($^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$). Циклотронный метод является предпочтительным, однако в отсутствие циклотронно-радиохимического комплекса генератор $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ становится удобной (и, по факту, единственной) альтернативной. В рамках данной работы было проведено исследование концепции радионуклидного генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ на основе твердофазного экстрагента TEVA. Прототип генератора с активностью 5 МБк (колонка $\varnothing 2,1$ мм \times 100 мм) продемонстрировал высокую эффективность разделения ^{44}Ti и ^{44}Sc на протяжении полутора лет его активного использования (более 160 элюирований). Выход ^{44}Sc в 1 мл элюата (раствор 0,1 М щавелевой кислоты в 0,2 М соляной кислоты) составляет $89 \pm 7\%$. Проскок ^{44}Ti не превышает $1,5 \times 10^{-5}\%$ (при среднем значении $6,5 \times 10^{-6}\%$). В дальнейшем был создан прототип генератора с активностью 27 МБк (колонка $\varnothing 2,1$ мм \times 150 мм), при этом был модифицирован способ сорбции ^{44}Ti . В итоге более 50 элюирований ^{44}Sc выход составляет $85 \pm 5\%$. Проскок ^{44}Ti ниже, чем у предыдущего прототипа, и не превышает $1,7 \times 10^{-6}\%$ (при среднем значении $6,3 \times 10^{-7}\%$). Высокая концентрация щавелевой кислоты в элюате генератора оказывает негативное влияние на процесс инкорпорирования ^{44}Sc в структуру векторных молекул. В связи с этим было рассмотрено несколько методов дополнительного кондиционирования элюата. Первый метод основан на последовательном применении двух смол: хелатной Presep® PolyChelate и ТВЭКС ТК221. Очистка данным методом занимает не более 15 минут, а выход ^{44}Sc в конечном растворе составляет более 90%. Применение данного метода позволило достичь выхода реакции синтеза более 95% в присутствии 5 нмоль прекурсора для препаратов [^{44}Sc]Sc-PSMA-617 и [^{44}Sc]Sc-PSMA-I&T. Второй метод заключается в применении катионообменных смол. Сорбция ^{44}Sc из элюата генератора для коммерчески доступных катионообменных смол не превышает 40%. Разбавление элюата водой в 5 раз позволяет извлечь более 95% ^{44}Sc при использовании таких катионообменных смол, как DOWEX 50W \times 8 (Bio-Rad), Chromafix HR-XC (MACHEREY-NAGEL), MP-50 (Bio-Rad), BondElut SCX (Agilent), Strata-X-C (Phenomenex), Oasis MCX (Waters). Однако для десорбции скандия-44 с катионообменной смолы необходимо использовать растворы ацетата натрия/аммония. Высокая степень десорбции (более 80%) в 1 мл 1 М ацетата натрия (pH=4.5) была лишь характерна для DOWEX 50W \times 8 (Bio-rad), Chromafix HR-XC (MACHEREY-NAGEL), MP-50 (Bio-Rad), Bond Elut SCX (Agilent). Применение Chromafix HR-XC позволило достичь более 95% выхода реакции синтеза [^{44}Sc]Sc-PSMA-617 в присутствии 5 нмоль прекурсора.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФМБА России (№ 122031100121–4).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ^{177}Lu ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ ТЕРАПИИ

Егорова Б.В., Курочкин А.В., [Маковеева К.А.](#), Чувилин Д.Ю.

Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1
makoveeva_ka@nrcki.ru

β -излучающие радионуклиды находят все более широкое применение в терапии онкологических заболеваний, это связано с их высокой ионизирующей способностью и малым пробегом β -частиц в биологических тканях. ^{177}Lu является одним из востребованных для терапии рака, он подходит как для диагностики и локализации, так и для терапии злокачественных новообразований, поскольку обладает одновременно β - и мягким γ -излучением с энергией, подходящей для визуализации. В данной работе был получен и исследован меченый конъюгат [^{177}Lu]DOTA-ЧСА-ZHER2, предназначенный для терапии рака молочной железы. Адресная доставка препарата осуществляется за счет адресного полипептида ZHER2, специфичного к онкомаркеру HER2/neu.

В работе для получения радионуклида ^{177}Lu был использован так называемый «непрямой» метод, основанный на двухступенчатой реакции $^{176}\text{Yb}(n,\gamma)^{177}\text{Yb} \rightarrow ^{177}\text{Lu}$ с использованием стабильного изотопа ^{176}Yb . Мишень из оксида иттербия $^{176}\text{Yb}_2\text{O}_3$ была облучена в исследовательском реакторе ИР-8 (НИЦ «Курчатовский институт»). Выделение ^{177}Lu из материала мишени проводилось методом контактного восстановления, с последующей доочисткой и концентрированием ^{177}Lu на хроматографической колонке. Полученный после концентрирования раствор 0.1 М HCl, содержащий ^{177}Lu , был использован для мечения.

Для реакции мечения биоконъюгат инкубировали в течение 60 минут при температуре 60°C при регулярном перемешивании, после чего определяли радиохимическую чистоту полученного препарата методом эксклюзионной хроматографии на колонке Illustra NAP-5, были достигнуты значения РХЧ до $(87 \pm 6)\%$.

Также было проведено исследование кинетической стабильности меченого конъюгата в биологических средах – изотоническом растворе и эмбриональной телячьей сыворотке. На протяжении 72 ч устойчивость для конъюгата [^{177}Lu]DOTA-ЧСА-ZHER2 сохраняется на уровне не менее $(70 \pm 8)\%$ (см. табл. 1).

Таблица 1. Стабильность [^{177}Lu]DOTA-ЧСА-DARPin в физиологических средах

Среда	24 ч	48 ч	72 ч
ЭТС	73 ± 7	71 ± 9	75 ± 9
Изотонический раствор	70 ± 8	71 ± 7	78 ± 9

Работа выполнена в рамках Договора (АО «Наука и инновации») от 18.09.2019 №598/ККФХТ/313/1746-Д.

ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКИ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ТЕХНЕЦИЯ-99m В МЕДИЦИНСКИХ ОРГАНИЗАЦИЯХ

Малышева А.О., Кодина Г.Е.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Государственный научный центр Российской Федерации – Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна» ФМБА России, 123098, Москва, Живописная, 46, an-malysheva@yandex.ru

Вступление в силу новых законодательных актов в области обращения лекарственных средств, а именно в области изготовления радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФП) непосредственно в медицинских организациях, диктует новые современные подходы к контролю качества, направленные на гарантированное высокое качество и безопасность процедур ядерной медицины. Разработка и внедрение в клиническую практику экспресс-методов определения радиохимической чистоты/ радиохимических примесей (РХЧ/РХП) изготовленных РФП позволит провести анализ до их введения пациенту, что способствует качественному выполнению диагностического исследования. Определение радиохимической чистоты РФП, изготовленного в медицинской организации, перед введением пациенту является обязательной во всех развитых странах мира еще с середины 1980-х годов. Для скорейшего освоения средним медицинским персоналом методов контроля качества РФП особенно актуальна задача организации специализированной подготовки персонала в рамках программ дополнительного профессионального образования.

Для контроля качества ^{99m}Tc -РФП в медицинских организациях разработаны методики экспресс-анализа РХЧ/РХП с применением высокоскоростной тонкослойной хроматографии (ITLC-SG и ITLC-SA). В качестве подвижной фазы предлагается использовать, в основном, растворы натрия хлорида и этанола, вполне доступные в медицинской организации. Это позволяет значительно сократить время и упростить процедуру контроля по сравнению с фармакопейными методиками.

Таблица 1. Рекомендуемые для использования в медицинских организациях методы определения радиохимической чистоты или радиохимических примесей для ^{99m}Tc -РФП

Наименование РФП	Определяемый параметр	Хроматографическая система
«Технефор, ^{99m}Tc »	ГВТ* Пертехнетат-ионы	Whatman 3MM- 0,9 % NaCl ITLC-SG – этанол
«Фосфотех, ^{99m}Tc »	ГВТ Пертехнетат-ионы	Whatman 3MM- 0,9 % NaCl ITLC-SG – этанол
«Резоскан, ^{99m}Tc »	ГВТ Пертехнетат-ионы	Whatman 3MM - 0,9 % NaCl ITLC-SG - 0,9 % NaCl
«Пирфотех, ^{99m}Tc »	ГВТ Пертехнетат-ионы	ITLC-SG - 13,6 % ацетат натрия ITLC-SG – этанол
«Технефит, ^{99m}Tc »	Пертехнетат-ионы	ITLC-SG - 0,9 % NaCl
«Технемаг, ^{99m}Tc »	Комплекс	Whatman 3MM – ацетонитрил-вода 6:4
«Технетрил, ^{99m}Tc »	Комплекс	TLC- Al_2O_3 - этанол
«Технемек, ^{99m}Tc »	Пертехнетат-ионы	ITLC-SG – МЭК
«Пентатех, ^{99m}Tc »	Комплекс	ITLC-SA – 20 % NaCl
«Бромезида, ^{99m}Tc »	ГВТ Пертехнетат-ионы	ITLC-SA - 20 % NaCl ITLC-SG – ацетонитрил:вода 3:1

*гидролизированный восстановленный технеций [^{99m}Tc]

КОМПЛЕКС БЕНЗОАЗАКРАУН-ЛИГАНДА H_4 ВАТА С АКТИНИЕМ(III) КАК АЛЬТЕРНАТИВА КОМПЛЕКСУ С H_4 ДОТА: ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ К УСТОЙЧИВОСТИ *IN VIVO*

Матазова Е.В.,^a Егорова Б.В.,^a Пашанова А.В.,^b Зубенко А.Д.,^b Алёшин Г.Ю.,^a Митрофанов А.А.,^a Ермолаев С.В.,^b Васильев А.Н.,^{a,b} Фёдорова О.А.,^b Калмыков С.Н.^a

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия,

e.matazova25@gmail.com

^bИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

^cФГБУН Институт ядерных исследований РАН, Троицк, Россия

Синтез радиофармпрепаратов (РФП) направленного действия на основе альфа-излучателей – активно развивающееся направление ядерной медицины. Такие системы состоят из биологического вектора, имеющего сродство к рецепторам на поверхности раковой клетки, альфа-излучающего радионуклида, обеспечивающего терапевтический эффект, и лиганда, отвечающего за связывание катиона с биомолекулой. Среди альфа-излучателей медицинского назначения особое место занимает ^{225}Ac ввиду удобства его применения. В качестве лиганда чаще всего используют H_4 ДОТА и H_5 ДТРА, но комплекс с H_5 ДТРА неустойчив *in vivo*, а H_4 ДОТА медленно связывает катион (до 1 ч), либо требует повышенных температур (до 100°C). Целью работы было определение константы устойчивости комплекса Ac^{3+} с лигандом H_4 ВАТА, исследование эффективности связывания Ac^{3+} по сравнению с лигандом H_4 ДОТА и устойчивости *in vitro* и *in vivo*.

Константу устойчивости комплекса Ac^{3+} с лигандом H_4 ВАТА определяли методом конкурентных реакций ввиду невозможности использования стандартных методик в этом случае. Полученное значение константы устойчивости комплекса $[\text{AcВАТА}]^-$ оказывается выше значения для $[\text{AcДОТА}]^-$, что указывает на высокую термодинамическую устойчивость исследуемого комплекса. Мечение лигандов H_4 ВАТА и H_4 ДОТА в одинаковых условиях показало, что в случае H_4 ВАТА требуется меньшее количество лиганда для связывания катиона, при этом комплексообразование происходит уже при $T_{\text{комн}}$, в отличие от H_4 ДОТА. Расчёт электронной структуры (DFT) комплекса H_4 ВАТА с La^{3+} показал включение катиона в макроциклическую полость, а длины связей La^{3+} с донорными атомами макроцикла (2,75-2,79 Å) и атомами кислорода карбоксильных групп (2,48-2,51 Å) H_4 ВАТА, участвующих в координации, оказываются близки к таковым у $[\text{LaДОТА}]^-$ при том же КЧ = 8, что позволяет нам предположить столь же высокую стабильность комплекса $[\text{LaВАТА}]^-$ и схожего с ним $[\text{AcВАТА}]^-$. Исследование устойчивости Ac^{3+} с лигандом H_4 ВАТА в сыворотке крови показало устойчивость комплекса как минимум в течение 1 сут. Кроме того, комплекс AcВАТА , меченный ^{225}Ac , продемонстрировал устойчивость *in vivo* в организме здоровых мышей с максимальным накоплением <1 % вв.дозы/г органа в здоровых тканях. Таким образом, лиганд H_4 ВАТА является перспективным кандидатом для создания бифункционального производного и его дальнейшей конъюгации с антителами для направленной радионуклидной терапии с использованием альфа-излучателя ^{225}Ac .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №18-73-10035.

СИНТЕЗ РАСТВОРА АММОНИЯ АЦЕТАТА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РАДИОФАРМАЦЕВТИКЕ

Мирзаев Н.А.^{a,b*}, Темербулатова Н.^a, Рахимов А.В.^a, Философов Д.В.^a

^a Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980, Россия

^b Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,
Баку, AZ1143 Азербайджан
mirzayev@jinr.ru

Ацетат аммония является широкодоступным нетоксичным, химически и биологически стабильным и легко биоразлагаемым химическим веществом. Аммиачные среды не оказывают вредного воздействия на организм.

Раствор ацетата аммония часто применяют в процессе получения радиофармацевтических препаратов. Как правило, для мечения радионуклида используется избыточное количество хелатирующего лиганда для достижения количественного радиохимического выхода даже в идеальных кинетических условиях. В настоящее время очень интересной научной задачей является достижение идеального соотношения между радионуклидом и пептидным лигандом (1:1), при котором используется минимальное количество дорогостоящего пептидного лиганда. Особенно трудно и, с другой стороны, перспективно получение такого соотношения для диагностических и альфа-терапевтических радиофармпрепаратов, использующих порядка 10^{-12} - 10^{-11} моль радионуклидов на пациента. При связывании радионуклида с пептидным лигандом в большинстве случаев используют растворы солей (буферные растворы и т.п.). Наличие в прекурсорах конкурирующих примесей препятствует образованию комплексов с радионуклидами. Поэтому требуются растворы солей высокой чистоты с минимальным содержанием двух-, трех- или четырехвалентных катионов (Fe, Zn и др.).

В данной работе мы синтезировали раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ из предварительно очищенных нами компонентов (уксусная кислота, амиак). Оценка содержания примесей в продукте проводилась с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Кроме того, теми же методами был проанализирован состав промышленного раствора особо чистого ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ОСЧ 5-4) для оценки чистоты «синтезированного» раствора аммония. Концентрации всех примесей в коммерческом растворе превышали соответствующие концентрации в синтезированном аналоге. Эти данные свидетельствуют о преимуществе метода получения синтезированного раствора аммония ацетата.

Данная работа выполнена при поддержке грантом ОИЯИ (номер 22-202-06) для молодых ученых.

СРАВНЕНИЕ ДВУХ ЦИКЛЕН-СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОНАТОВ В АСПЕКТЕ РАЗРАБОТКИ ОСТЕОТРОПНЫХ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ ЛЮТЕЦИЯ-177

**Митрофанов Ю.А.^а, Кодина Г.Е.^а, Клементьева О.Е.^а, Лунёв А.С.^а, Лунёва К.А.^а,
Цебрикова Г.С.^б, Баулин В.Е.^б, Цивадзе А.Ю.^б**

^а ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, 123098 Россия

^б ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119991, Россия

Метастазы в кости могут значительно ухудшить качество жизни онкологических больных из-за сильной боли, нарушения подвижности, патологических переломов и т.д. Радиофармпрепараты на основе комплексов радиолантанойдов с полифосфонатами сегодня широко используются для паллиативной терапии. Изучены комплексы ^{177}Lu с 1,4,7,10-тетраазамаклододекан-1-(2-пиридилметил)-4,7,10-три-(метилфосфоновою кислотой) (^{177}Lu]Lu-DO3P^{Py}) в сравнении с [^{177}Lu]Lu-DOTmP (1,4,7,10-тетраазамаклододекан-1,4,7,10-тетракис(метилфосфоновою кислотой)). Проведена оценка стабильности *in vitro*, сорбция на гидроксипатите (HAp) и биораспределение этих комплексов.

Смеси [^{177}Lu]LuCl₃ с DO3P^{Py} и DOTmP (pH 5,5±0,5), содержащие 10 мМ соответствующих лигандов и 200 мМ AcONa, инкубировали в течение 30 минут при 95°C. Радиохимическую чистоту и стабильность полученных комплексов определяли 2 методами радио-ТСХ (ITLC-SG / 2 М AcONH_{4aq} : MeOH (1:1); силикагель на алюминиевых полосках / 50 об.% MeCN_{aq}) с последующим автордиографическим определением (система хранения люминофора Cyclone Plus, RerkinElmer, США). Оценку стабильности проводили в физиологическом растворе, эмбриональной сыворотке бычьей крови (FBS) и 1 мМ растворе ДТРА (pH 7,4). Образцы инкубировали при 37°C до 2 дней и периодически контролировали с помощью ТСХ. Исследования связывания с гидроксипатитом проводили с использованием суспензий синтетического HAp (Sigma-Aldrich®, <200 нм, 10–15 м²/г) в буферном растворе Tris-HCl (50 мМ, pH 7,4). Смеси образец/суспензия (1/49) инкубировали в течение 1 ч при 37°C, а затем центрифугировали (15000 об/мин., 5 мин) с последующим измерением активности надосадочной жидкости и самой смеси в автоматическом γ-счетчике (Wizard 2480, PerkinElmer, США). Биораспределение [^{177}Lu]Lu-DO3P^{Py} и [^{177}Lu]Lu-DOTmP оценивали через 2–168 часов после внутривенной инъекции с использованием самцов крыс линии Wistar с закрытым переломом большеберцовой кости в качестве модели костной патологии.

[^{177}Lu]Lu-DO3P^{Py} показал большую стабильность, чем [^{177}Lu]Lu-DOTP, во всех протестированных средах. Например, до 28 и 75% [^{177}Lu]Lu-DOTP подверглись перехелатированию/разложению при 100-кратном разбавлении FBS и в присутствии 99-кратного избытка ДТРА соответственно против 7 и 16% в случае [^{177}Lu]Lu-DO3P^{Py} после 48 часов инкубирования соответствующих смесей. Кроме того, [^{177}Lu]Lu-DO3P^{Py} также показал большее сродство к HAp. Коэффициенты распределения ($\log D$) [^{177}Lu]Lu-DO3P^{Py} составляют 3,1±0,1 и -0,13±0,07 в суспензии 5 и 1 мг/мл соответственно. При тех же условиях $\log D$ [^{177}Lu]Lu-DOTP составляет около 0 и -0,825±0,003 ($p < 0,05$ во всех случаях).

[^{177}Lu]Lu-DOTP в основном накапливался в костях (до 2,5 %ID/г) с низким поглощением в мягких тканях и крови (максимум <0,25 %ID/г в почках). Напротив, [^{177}Lu]Lu-DO3P^{Py} накапливался в скелете в 2-4 раза меньше, чем [^{177}Lu]Lu-DOTP с аналогичным низким поглощением в других тканях. Большая часть введенной активности [^{177}Lu]Lu-DO3P^{Py} выводилась с мочой в первые 24 часа после введения. В то же время дифференциальные коэффициенты накопления перелом/интактная кость [^{177}Lu]Lu-DO3P^{Py} и [^{177}Lu]Lu-DOTP очень близки друг к другу (около 3,5 спустя 72 часа после введения).

Относительно высокая скорость выведения [^{177}Lu]Lu-DO3P^{Py} из организма соответствует его стабильности. Тем не менее, несмотря на низкий уровень накопления в костях, представленные результаты показывают потенциал дальнейшего исследования DO3P^{Py} в качестве основы бифункционального хелатирующего агента (например, после модификации боковой цепи) ввиду приемлемых соотношений перелом/интактная кость в дополнение к стабильности его комплекса с ^{177}Lu .

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДИЦИНСКОГО РАДИОНУКЛИДА ТЕРБИЯ-155

Моисеева А.Н., Алиев Р.А.

НИИ «Курчатовский институт», Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1,
moiseeva.anzhelika94@gmail.com

Совершенствование методов ядерной медицины, развитие органической и неорганической химии, а также новые достижения молекулярной биологии требуют расширения круга радионуклидов, применяемых для диагностики и терапии. Перспективным подходом является тераностика – сочетание терапевтического и диагностического подходов в одном препарате.

Четыре изотопа тербия отвечают потребностям тераностики [1]. ^{149}Tb сам по себе проявляет тераностические свойства благодаря своим ядерным данным. ^{152}Tb хорошо зарекомендовал себя в визуализации с использованием ПЭТ и может являться тераностической парой к терапевтическим радионуклидам. ^{155}Tb имеет мягкие γ -линии, идентичные $^{99\text{m}}\text{Tc}$, что позволяет применять его в ОФЭКТ, а высокая вероятность испускания Оже-электронов может впоследствии привести к применению данного радионуклида и в терапии. ^{161}Tb является ближайшим аналогом наиболее популярного терапевтического бета-излучателя ^{177}Lu по своим ядерным свойствам, однако более эффективен, вероятно, из-за дополнительного воздействия Оже-электронов [2]»ISSN»:»1999-4923»,»abstract»:»The decay of terbium-161 results in the emission of β^- -particles as well as conversion and Auger electrons, which makes terbium-161 interesting for therapeutic purposes. The aim of this study was to use dual-isotope SPECT imaging in order to demonstrate visually that terbium-161 and lutetium-177 are interchangeable without compromising the pharmacokinetic profile of the radiopharmaceutical. The 161Tb- and 177Lu-labeled somatostatin (SST. Эффективность всех вышеописанных радионуклидов в медицине была доказана ранее в опытах на животных, однако их производство связано с серьезными трудностями.

В данной работе описывается новый метод получения радионуклида ^{155}Tb по косвенному пути $^{155}\text{Gd}(\alpha,4n)^{155}\text{Dy} \rightarrow ^{155}\text{Tb}$, через облучение гадолиниевой мишени, обогащенной по изотопу ^{155}Gd , α -частицами с энергией до 54 МэВ. В работе [3] был предложен похожий метод, однако, из-за использования в качестве мишени гадолиния с природным изотопным составом, в конечном растворе присутствовала радионуклидная примесь ^{153}Tb в количестве до 5,5 %. Облучение гадолиниевой мишени, обогащенной по изотопу Gd-155, значительно уменьшает вероятность образования данного радионуклида в связи с высоким порогом реакции $^{155}\text{Gd}(\alpha,6n)^{153}\text{Dy}$, составляющим 50,2 МэВ. Также использование обогащенного материала приводит к более высокому выходу целевого продукта.

В работе измерены сечения реакций образования $^{155,157}\text{Dy}$ и $^{155,156}\text{Tb}$ и проведено радиохимическое выделение ^{155}Tb из толстой мишени. Результаты работы были сопоставлены с теоретическими данными библиотеки TENDL-2021. По рассчитанным сечениям был определен выход полученных радионуклидов на толстой мишени и проанализированы оптимальные условия наработки ^{155}Tb данным методом.

Литература

1. Muller C, Zhernosekov K, Koster U, et al (2012) A Unique Matched Quadruplet of Terbium Radioisotopes for PET and SPECT and for $^+$ and $-$ -Radionuclide Therapy: An In Vivo Proof-of-Concept Study with a New Receptor-Targeted Folate Derivative. J Nucl Med 53:1951–1959. <https://doi.org/10.2967/jnumed.112.107540>
2. Borgna F, Barritt P, Grundler P V, et al (2021) Simultaneous Visualization of 161Tb- and 177Lu-Labeled Somatostatin Analogues Using Dual-Isotope SPECT Imaging. Pharmaceutics 13:536. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13040536>
3. Moiseeva AN, Aliev RA, Furkina EB, et al (2022) New method for production of 155Tb via 155Dy by irradiation of natGd by medium energy alpha particles. Nucl Med Biol 106–107:52–61. <https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2021.12.004>

МЕТОДИКА АВТОМАТИЧЕСКОГО РАДИОФТОРИРОВАНИЯ АРИЛПИНАКОЛБОРОНАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНИЙ СУЛЬФОНАТОВ

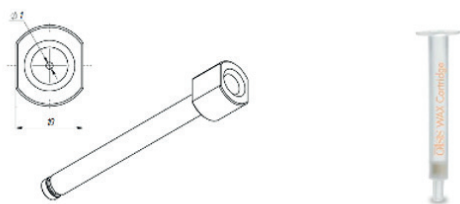
Надпорожский М.А.^а, Сысоев Д.С.^а, Полухина П.С.^а, Красикова Р.Н.^б, Антуганов Д.О.^а

^аРоссийский научный центр радиологии и хирургических технологий имени академика А. М. Гранова
Минздрава России, г. Санкт-Петербург

^бИнститут Мозга Человека им. Н.П. Бехтеревой РАН, г. Санкт-Петербург
nadporojskii@mail.ru

Фторированные ароматические соединения представляют собой важнейший класс радиофармацевтических препаратов для исследований головного мозга методом позитронной-эмиссионной томографии (ПЭТ). Наиболее перспективным ПЭТ-радионуклидом для мечения ароматических соединений является изотоп фтор-18 [¹⁸F], который, благодаря относительно большому периоду полураспада (110 мин.) и наименьшему пробегу позитрона в ткани, обеспечивает максимальное пространственное разрешение. Поскольку наработку фтора-18 проводят путем облучения протонами водной мишени циклотро-на, основной стадией синтеза препаратов на основе фтора-18 является отделение ¹⁸F-фторид-аниона ([¹⁸F]F⁻) от облученной воды на анионообменных картриджах. Немаловажным фактором является направление нанесения [¹⁸F]F⁻ на картридж, так как от этого, в первую очередь, зависит эффективность его элюирования с сорбента, что, в свою очередь, влияет на суммарный выход продукта. Поэтому подбор оптимального направления нанесения нуклида на сорбент является актуальной задачей при разработке и автоматизации синтеза радиофармпрепаратов. Ранее проводилось исследование эффективности элюирования [¹⁸F]F⁻ при использовании различных картриджей [1]. Также в данной работе был произведен подбор оптимального межфазного катализатора (МФК), необходимого для элюирования [¹⁸F]F⁻ с поверхности сорбента, так как основность межфазного катализатора прямым образом влияет на реакцию фторирования, и с некоторыми ароматическими соединениями может существенно снизить эффективность реакции. Среди исследуемых катализаторов 4-диметиламинопиридиний трифторметансульфонат (4-ДМАПТф) оказался одним из наиболее перспективных МФК для радиофторирования ароматических соединений. Цель данной работы заключалась в подборе оптимальных условий элюирования [¹⁸F]F⁻ для радиофторирования модельного соединения – пинаколовый эфир индол-5-обороновой кислоты с использованием разработанного ранее МФК 4-ДМАПТф.

Исходя из ранее полученных результатов, было установлено, что стандартные анионообменные картриджи не позволяют добиться оптимального показателя элюирования нуклида, поэтому в данной работе использовался слабоанионообменный OASIS WAX 1cc. Однако конфигурация данного картриджа не позволяет полностью удалить остатки воды с сорбента, поэтому нами был разработан специальный адаптер, позволяющий удалить остатки воды и просушить картридж при использовании противоположных направлений загрузки и элюирования. Эффективность элюирования данным методом составляет до 90%, в то время как при использовании стандартной методики элюирования результаты были 30-35%. Был проведен подбор оптимального растворителя для промывки картриджа (ацетон, изопропанол, ацетонитрил, метанол, н-бутанол). Наилучшие результаты мечения (44%) были получены при использовании метанола в качестве промывного раствора. Таким образом, в дальнейшем, разработанный подход может быть применен для производства ряда РФП, содержащих радиофторированный ароматический фрагмент.



Литература

1. Antuganov D. et al // Eur. J. Org. Chem. - 2019. - vol. 2019. – P. 918-922.

ОКИСЛЕНИЕ ПЕНТАКАРБОНИЛИОДИДА ТЕХНЕЦИЯ СОЕДИНЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА

Наумова Ю.С., Мирославов А.Е., Сидоренко Г.В.

*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»
194021, Санкт-Петербург, 2-ой Мурунский пр., д. 28*

Ранее было изучено окисление $[\text{TcI}(\text{CO})_5]$ под действием молекулярного кислорода и железа(III) [1]: данный комплекс не окисляется кислородом, а медленно термически декарбонилируется в растворе CH_3CN с образованием $[\text{TcI}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_2]$. При введении FeCl_3 в раствор $[\text{TcI}(\text{CO})_5]$ в CH_3CN наблюдали быстрое разложение с образованием $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3]^+$ и I_2 . Таким образом, из трех потенциально окисляемых центров в молекуле $[\text{TcI}(\text{CO})_5]$ [атом Tc(I), иодидный лиганд, формально двухвалентный углерод в лигандах CO] иодидный лиганд окисляется, в первую очередь, с отщеплением двух групп CO.

В данной работе мы изучили возможное окисление $[\text{TcI}(\text{CO})_5]$ другими комплексными соединениями железа: фенантролин железа (ферроин) ($E^\circ 1,06 \text{ В}$) и гексацианоферрат калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($E^\circ 0,356 \text{ В}$). Как показала серия кинетических опытов, реакции $\text{Tc}(\text{CO})_5\text{I}$ с данными комплексами в CH_3CN так же протекают с образованием $\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCH}_3)_2\text{I}$.

Белок ферритин – депо железа в организме. В качестве имитатора ферритина был выбран препарат Велферрум®: темно-коричневый коллоидный раствор, гидроксидный сахарозный комплекс железа III. Было установлено, что образуется смесь продуктов: $\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_2\text{I}$, $\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3^+$ и I_2 . Для оценки кинетики всех рассматриваемых выше реакций сравнивали значения изменения концентрации $[\text{TcI}(\text{CO})_5]$ (отношение значений текущей плотности I к начальной оптической плотности I_0) к определенному моменту времени (в сек) на полосе 2054 см⁻¹.

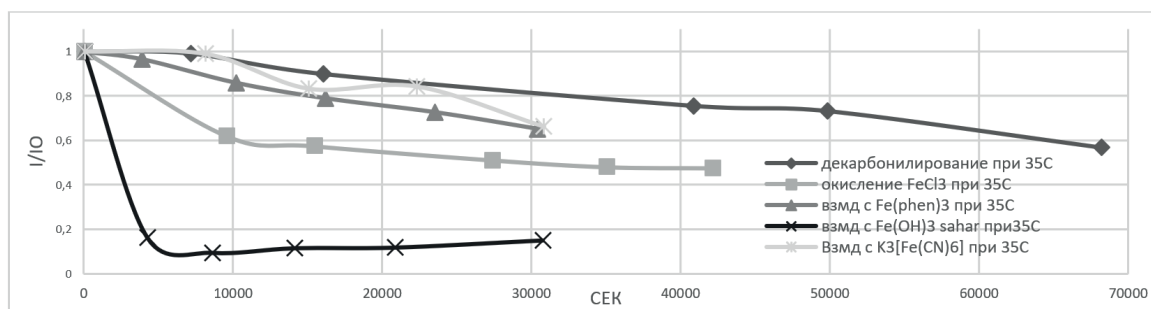


Рисунок 1. Кинетических кривые реакций $[\text{TcI}(\text{CO})_5]$ с соединениями железа

Окисление $[\text{TcI}(\text{CO})_5]$ имитатором ферритина с образованием трикарбонила происходит значительно быстрее, в сравнении с окислением хлорида железа: в начальный момент времени (180 сек) в 1,5 раз, а через 10 минут в 2 раза.

Ранее было установлено, что именно быстрое образование в результате реакции с железом трикарбонила способствует накоплению пентакарбонила в легочной ткани. Таким образом, скорость реакции окисления зависит и от химической формы железа. Мы установили, что наиболее близкий по своей природе к гемоглобину ферритин наиболее быстро окисляет йодный лиганд в пентакарбонилиодида железа с образованием $\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3^+$, который легко связывается белками легочной ткани.

Литература

1. Naumova Yu. A., Miroslavov A. E., Lumpov A. A., Sidorenko G. V. // *10th International Symposium on Technetium and Rhenium - Science and Utilization : Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium. Moscow. 2018. 430-441.*

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ^{65}Zn С КОНЬЮГАТОМ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4 И ЛИГАНДА DOTA-SCN

Олейниченко К.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Россия
oleinichenko.he@yandex.ru

В наши дни исследование радиофармацевтических препаратов (РФП) для диагностики и терапии онкологических заболеваний вызывает всё больший интерес. Создание РФП на основе наночастиц позволяет доставлять радионуклид ближе к ядру поражённой клетки, тем самым значительно снижая негативное воздействие на здоровые ткани. Это вызвано тем, что из-за своих малых размеров частицы способны проникать внутрь мутировавшей клетки вследствие эффекта «повышенной проницаемости и удержания». Основной составляющей РФП является радионуклид. Одним из элементов, представляющим интерес для применения в ядерной медицине, является цинк. Так, ^{65}Zn обладает периодом полураспада $T_{1/2} = 38.47$ мин., высоким выходом β^+ -излучения (92.7%) и низкой долей испускания γ -квантов, что делает его подходящим для позитронно-эмиссионной томографии, а ^{62}Zn (β^+ , $T_{1/2} = 9,26$ ч) может быть использован в качестве материнского изотопа для генерации *in vivo* короткоживущего ^{62}Cu (β^+ , $t_{1/2} = 9,7$ мин.). Однако короткий период полураспада данных изотопов не позволяет применять их для проведения лабораторных исследований. В свою очередь, большой период полураспада ^{65}Zn (электронный захват, β^+ , $T_{1/2} = 244.26$ суток) даёт возможность изучить свойства РФП, содержащего радиоактивный изотоп цинка. Бифункциональные хелаторы (БХ) позволяют создать устойчивую систему наночастицы и радионуклида. С помощью БХ модифицируется поверхность наночастиц и затем образуется комплексное соединение с радионуклидом.

В рамках данного исследования были выбраны наночастицы Fe_3O_4 , обладающие магнитными свойствами, которые дают ряд преимуществ: направленная доставка РФП, возможность сочетания диагностических методов и терапевтических методов, например, МРТ и управляемой локальной гипертермии.

В ходе работы был выполнен синтез наночастиц Fe_3O_4 методом химического осаждения из раствора Fe^{2+} и Fe^{3+} основанием, а также модификация их поверхности линкером 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС). После этого было выполнено присоединение лиганда *p*-SCN-Bn-DOTA. Связывание лиганда с поверхностью наночастиц было подтверждено методами КР- и ИК-спектроскопии. В ходе измерений ζ -потенциала в широком диапазоне значений pH было показано смещение изоэлектрической точки (ИЭТ) вправо по шкале pH при насыщении поверхности аминогруппами и сдвиг ИЭТ в область более кислых pH после присоединения лиганда. Количественно успешность конъюгирования была подтверждена методом термогравиметрического анализа. Потеря массы наблюдалась в температурном диапазоне от 30 до 500 °C.

Используемый в работе радионуклид ^{65}Zn был получен из облучённой дейтронами медной мишени посредством метода колоночной хроматографии. Контроль процесса выделения выполнялся при помощи гамма-спектроскопии. Было проведено исследование динамики процесса комплексообразования ^{65}Zn с полученным конъюгатом.

Таким образом, полученные результаты показывают перспективность дальнейших исследований синтезированного конъюгата в качестве потенциальной платформы для РФП, однако условия его комплексообразования с ^{65}Zn требуют дальнейшего изучения.

ОПЫТ НАРАБОТКИ РАДИЯ-223 ДЛЯ СИНТЕЗА РФП

Орлов П.А., Хасанов Р.Н., Ворошилов Ю.А., Лукин С.А., Конников А.В.,
Ромадова С.И., Ворошилов А.Ю.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru

Радионуклидная терапия с использованием короткоживущего альфа-излучающего радионуклида ^{223}Ra рассматривается как перспективный метод лечения онкологических заболеваний. Поскольку дочерний радионуклид ^{223}Ra – газообразный ^{219}Rn ($T_{1/2} = 3,9$ с) – имеет более короткий период полураспада, то продукты распада локализуются, в основном, в области материнского радионуклида. Суммарная энергия α -частиц, излучаемая при распаде ^{223}Ra и его дочерних радионуклидов, составляет около 27 МэВ. Достаточно большой период полураспада ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,4$ сут) позволяет производить и доставлять готовые радиофармпрепараты в различные учреждения, расположенные на значительном расстоянии от места производства. В качестве стартового радионуклида для получения генераторного ^{223}Ra является ^{227}Ac . Например, ^{223}Ra уже используется в медицинской практике в виде коммерческого препарата Xofigo® компании Bayer и зарегистрирован в Российской Федерации в декабре 2016 года. Данный препарат представляет собой водный раствор $^{223}\text{RaCl}_2$, который применяется для лечения онкологических пациентов с метастазами рака предстательной железы.

С октября 2016 года на ФГУП «ПО «Маяк» проводились опытные операции по проверке разработанной технологии извлечения ^{227}Ac и ^{229}Th из облученного ^{226}Ra . В ходе данных работ были получены кондиционные концентраты ^{227}Ac , используемые в настоящее время для исследовательских целей и получения опытных партий РФП.

Эксперименты по разработке химической модели генератора для получения препарата ^{223}Ra были начаты в 2018 году. В ходе данных экспериментов рассмотрено несколько вариантов генераторных систем и получены первые опытные партии препарата ^{223}Ra , часть из которых была поставлена в Уральский научно-практический центр радиационной медицины в 2018 и 2021 годах.

Разработанный на ФГУП «ПО «Маяк» генератор позволяет получать препарат ^{223}Ra с содержанием примесей, соответствующий паспортным значениям коммерческого препарата Xofigo.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТРАНСПОРТА ^{67}Cu *IN VIVO*

Орлова М.А., Спиридонов В.В., Трофимова Т.П., Калмыков С.Н.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
119992, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3,
orlova.radiochem@mail.ru*

Радиофармпрепараты на основе радионуклидов меди имеют широкое применение, благодаря своим диагностическим (^{64}Cu , β^+ , $T_{1/2} = 12.7$ ч) и терапевтическим (^{67}Cu , β^- , $T_{1/2} = 61.83$ ч) возможностям. Для их доставки в опухоль используют различные энтеросорбенты, комплексы с макроциклическими хелаторами на основе циклама и циклена, конъюгаты с моноклональными антителами и т.д. Перспективным является создание мультикомпонентного носителя, несущего на себе два радионуклида различного действия, либо радионуклид совместно с антиопухолевым агентом (в случае терапевтического радионуклида) или с радиопротектором (в случае диагностического радионуклида). Для этой цели была предложена карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), не токсичная и биосовместимая.

В работе были получены комплексы-микрогели КМЦ- $^{67}\text{Cu}^{2+}$ (с разным соотношением КМЦ/Cu), КМЦ- $^{67}\text{Cu}^{2+}$ -2-аминопиримидин (АП, проявляет радиопротекторные свойства и является основой для синтеза ингибиторов тирозинкиназ), КМЦ- $^{67}\text{Cu}^{2+}$ -N-(5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил)бензамид гидро-бромид (ТБ, обладает антиопухолевыми свойствами). Показана цитотоксичность полученных образцов по отношению к линиям клеток *Jurkat*, В-лимфобластный лейкоз, К-562 в сравнении с нормальными лимфоцитами (моноклеары). Определены размеры микрогелей, их дзета-потенциалы и показана высокая радиационная устойчивость. Происходит прочное связывание ионов металла и использованных лигандов с КМЦ, свободный «выход» радионуклида из микрогеля незначителен и способен происходить только при высокой поглощенной дозе. Для понимания кинетики распределения микрогелей по органам была использована мышьяная модель. В кинетике использовали метку ^{67}Cu в микрогелях в сравнении с распределением свободных ионов меди в виде $^{67}\text{CuCl}_2$. Кроме того, частицы КМЦ и микрогели КМЦ-Cu метили тритием, т.е. метка вводилась непосредственно в полисахарид. Показана возможность выведения микрогелей как через печень, так и через почки. Радиационная стойкость микрогелей наблюдается в пределах активностей, принятых в радиофармацевтике. Все это позволяет сделать вывод о перспективности КМЦ в качестве носителя радиоизотопов меди и других переходных металлов.

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ 6-[¹⁸F]ФТОРПИПЕРОНАЛЯ – СИНТОНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РФП

Орловская В.В., Федорова О.С., Красикова Р.Н.

ФГБУН «Институт Мозга Человека им. Н.П. Бехтеревой» РАН,
ул.акад. Павлова 9, Санкт-Петербург
orlovskaya@ihb.spb.ru

Для расширения диагностических возможностей метода ПЭТ необходимы новые РФП на основе сложных биологически активных веществ (БАВ) – пептидов, протеинов, аналогов лекарственных средств и др. Синтез таких меченых соединений зачастую затруднен методами «прямого» введения фтора-18 в молекулу БАВ ввиду различных факторов, одним из которых является сложность органического синтеза предшественника, а также его чувствительность к жестким условиям «классического» радиофторирования. Тенденцией последних лет является разработка методов так называемого «непрямого» введения метки фтор-18 в БАВ. В их основе лежит использование малых реакционно способных молекул (синтонов, простетических групп), которые применяются, как самостоятельные реагенты, или могут быть трансформированы в другие синтоны с последующим получением целевого РФП. Основными требованиями к методам получения синтонов является простота и возможность автоматизации в современных модулях. К числу таких наиболее известных синтонов относится 6-[¹⁸F]фторпиперональ (6-[¹⁸F]ФП), используемый в синтезе широко применяемого РФП - 6- L-[¹⁸F]ФДОФА, а также нового потенциального радиотрейсера для визуализации накопления альфа-синуклеина - [¹⁸F]F-Anle138b-1 (Схема 1).

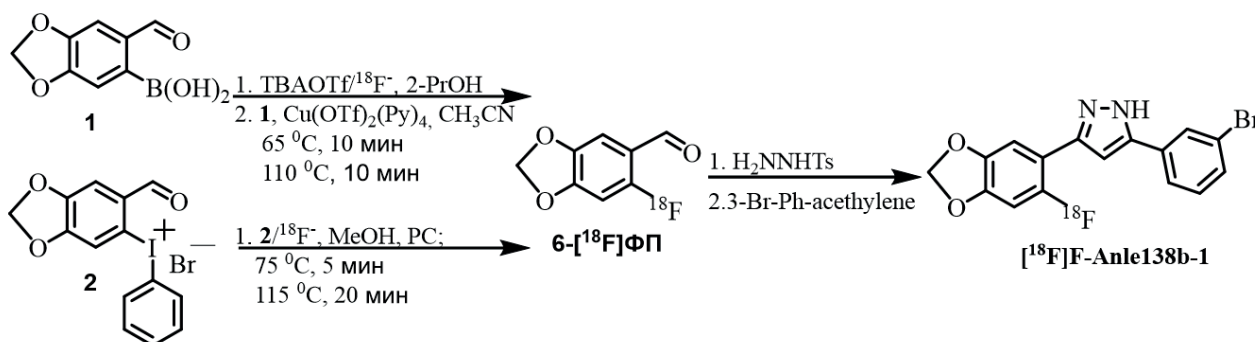


Схема 1. Радиохимический синтез - [¹⁸F]F-Anle138b-1.

В рамках данной работы были разработаны две эффективные методики синтеза 6-[¹⁸F]ФП, основанные на двух различных подходах. Первый из них основан на известной из органической химии реакции Чана-Лама, которая с успехом применяется в ПЭТ радиохимии [1] и заключается в катализируемом медью радиофторировании бороновой кислоты пипероналя (1, Схема 1). Второй подход основан на реакции термического разложения арилиодониевых солей [2], где в качестве предшественника нами была предложена к использованию иодониевая соль пипероналя (2, Схема 2). Обе методики позволяют получить 6-[¹⁸F]ФП с высокой радиохимической конверсией: > 90% и > 60% соответственно, и могут быть использованы в синтезе [¹⁸F]F-Anle138b-1 с возможностью проведения всех стадий в одном реакторе.

Литература

1. Mossine et al., *Org. Lett.* 2015, **17**, 23, 5780–5783.
2. Pike et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2215-2216.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-53-12030\22.

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ НОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ В ПРЕПАРАТЕ «ФТОРЭТИЛ-L-ТИРОЗИН, [¹⁸F]» МЕТОДОМ ВЭЖХ

Панкратова А.А., Антуганов Д.О., Надпорожский М.А., Антуганова Ю.О.

ФГБУ «Российский научный центр радиологии и хирургических технологий
им. ак. А.М. Гранова» Минздрава России,
г. Санкт-Петербург, п.Песочный, ул. Ленинградская, д.70
anna.a.pankratova@mail.ru

«Фторэтил-L-тирозин, [¹⁸F]» является одним из наиболее востребованных РФП для диагностики опухолей головного мозга. Для данного РФП одним из наиболее важных параметров качества является определение свободного [¹⁸F]F⁻, поскольку его радиохимические примеси могут привести к неточной интерпретации диагноза и вызвать ненужное облучение пациента. В соответствии с Европейской Фармакопеей, при определении РХЧ препарата «Фторэтил-L-тирозин, [¹⁸F]» используется комбинация методов ВЭЖХ и ТСХ, т.к. анализ только методом ВЭЖХ на обращенно-фазовых колонках имеет недостаточную специфичность в отношении [¹⁸F]F⁻ из-за его неспецифической сорбции. В настоящей работе предложен метод определения химических примесей и РХЧ в препарате «Фторэтил-L-тирозин, [¹⁸F]» методом ВЭЖХ с использованием в качестве неподвижной фазы колонки CarboPac PA-10 (25×0.4 см, 10 мкм). В качестве подвижной фазы использовали 0.1 М натрия гидроксид. Детектирование проводили при длине волны 220 нм.

Валидационные работы включали в себя определение следующих характеристик: специфичность, линейность, аналитическая область, пригодность, предел количественного определения (ПКО), сходимость, устойчивость. Показано, что методика определения РХЧ имеет специфичность в отношении примеси [¹⁸F]F⁻. При проведении выпускающего контроля качества не требуется использование тонкослойной хроматографии. Результаты проверки валидационных характеристик методики определения РХЧ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты валидации методики определения РХЧ

Компонент	Аналитическая область, МБк/мл	Коэффициент корреляции	ПКО, МБк/мл
[¹⁸ F]F ⁻	3,8-589	0.998	Не менее 4,0
Фторэтил-L-тирозин, [¹⁸ F]	2,9-752	0.996	Не менее 4,0

Установлена правильность методики определения [¹⁸F]F⁻ методом ВЭЖХ путем сравнения результатов, полученных по валидируемой методике и по методике, опубликованной в Европейской Фармакопее. В процессе валидации методики определения химических примесей была установлена специфичность. Аналитическая область методики – 0,003-0,02 мг/мл, ПКО не менее 0,003 мг/мл (S/N=22), RSD (n=6) составило 0.3%. Подтверждена устойчивость методики при изменении внешних (ВЭЖХ-колонка) и внутренних (концентрация подвижной фазы, скорость потока, длина волны) параметров системы. Подтверждена стабильность стандартных растворов при хранении в плотно закупоренном флаконе в морозильнике в течение 3 месяцев.

Таким образом, предложенная методика прошла все валидационные испытания и может использоваться для определения РХЧ и химической чистоты препарата методом ВЭЖХ.

АВТОМАТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ-99m В РАДИОЛОГИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ МЕДУЧРЕЖДЕНИЙ

Рогов А.С., Садкин В.Л., Стасюк Е.С., Нестеров Е.А., Шелихова Е.А.

*Национально исследовательский Томский политехнический университет.
Инженерная школа ядерных технологий
634050, Томск, Ленина проспект 30.*

В настоящее время радиофармацевтические препараты (РФП) на основе короткоживущего радионуклида технеция-99m (^{99m}Tc) используются для проведения диагностических исследований во многих областях медицины.

Большая часть мирового рынка приходится на хроматографические генераторы ^{99m}Tc , которые удобны в эксплуатации и могут быть транспортированы на большие расстояния. Для их изготовления требуется высокоактивный ^{99}Mo (более 200 Ки/г), выделяемый из продуктов деления урана-235 по дорогостоящим и экологически опасным технологиям. Экстракционные технологии являются концентрирующими, и для изготовления генераторов, основанных на этом методе разделения, может быть использован природный или обогащенный ^{99}Mo с удельной активностью 2-8 Ки/г, полученный по безотходной ядерной реакции радиационного захвата (n, γ). Такое сырье может производиться на среднеточных ядерных реакторах, широко распространенных в России и в мире. За счет этого стоимость препарата из экстракционного генератора в несколько раз ниже, также препарат обладает высокой радионуклидной и химической чистотой, на порядок превышающей РФП, получаемые по другим технологиям.

Основная масса экстракционных генераторов, представленных на мировом рынке, имеют ряд существенных недостатков: большие габариты установки, обусловленные, как правило, размерами экстрактора; необходимость при эксплуатации использования тяжелой биологической защиты; время получения препарата (1,5-2 ч); высокие требования к квалификации обслуживающего персонала. Указанные обстоятельства не позволяют использовать такие установки непосредственно в радиологических лабораториях медицинских учреждений. В этой связи целью работы явилась разработка принципов действия и создание компактного автоматизированного комплекса, предназначенного для экспрессного получения препаратов технеция-99m в условиях медицинских лабораторий.

Для решения указанных проблем нами был разработан автоматизированный комплекс. В его комплект входит сменный (мобильный) экстрактор, генераторный блок, включающий хроматографическую колонку с оксидом Al_2O_3 , флаконы с метилэтилкетон, водой для инъекций и физраствором, а также емкости для сбора экстрагента, промывной воды и готового препарата ^{99m}Tc . Электронный блок управления включает комплект воздушных и жидкостных электроуправляемых клапанов. К вспомогательному оборудованию комплекса относятся вакуумный насос с ресивером и запорный игольчатый вентиль. Разрежение воздуха в системе контролируется с помощью электронного манометра, сигнал с которого поступает в блок управления. Также проведена разработка программного обеспечения, которое позволяет обеспечить контроль за ходом процессов, происходящих в экстракционно-хроматографическом комплексе, в режиме реального времени.

КОМПЛЕКСЫ ГИДРОКСИАПАТИТА С БИОПОЛИМЕРАМИ КАК ОСНОВА МЕДИЦИНСКИХ И РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

Северин А.В.,^a Орлова М.А.,^{a,b} Шаламова Е.С.,^a Ярышев В.Ю.^a

^a *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, г. Москва,
severin@radio.chem.msu.ru*

^b *Кафедра биохимии и молекулярной биологии ЛФ РНИМУ им. Н.И. Пирогова, Минздрава РФ*

При рассмотрении возможности использования гидроксиапатита (ГАП) в наноформе в качестве носителя медицинских радионуклидов всегда встает вопрос о взаимодействии такого комплекса с компонентами (белковыми или иной природы) транспортной системы человека (в частности, кровотока), через которую данный препарат должен дойти до места своего назначения. При этом возможны как процессы сорбции самих этих компонентов на ГАП, так и процессы перехелатирования, когда целевой радионуклид оказывается способен образовывать более прочный комплекс, например, с альбумином. Поэтому целью данной работы стало выявление особенностей образования и устойчивости адсорбционных комплексов ГАП с такими биополимерами, как коллаген, казеин, бычий сывороточный альбумин (БСА, аналог альбумина человека) и трансферрин (ТРФ). Выбор данных веществ не случаен, поскольку они так же естественны для организма человека, как и гидроксиапатит. Кроме того, эти комплексы могут разрабатываться и как самостоятельные медицинские препараты. В работе изучали два варианта образования комплексов в присутствии иона целевого металла – последовательная сорбция, когда на ГАП сажается сначала или белок, или ион металла, а потом второй компонент, или совместная – когда сорбция на ГАП обоих компонентов идет из их совместного водного раствора.

Комплексы ГАП с коллагеном и казеином были подробно исследованы в наших прошлых работах [1, 2], однако их применение именно в ядерной медицине до сих пор не очевидно. Сорбция БСА на ГАП также нами подробно изучена с применением меченного по ³H белка [3]. В данной работе образующийся адсорбционный комплекс ГАП-БСА рассматривается, как неспецифический вектор (есть данные об антираковых свойствах подобных комплексов), а также защитное покрытие и, возможно, молекула-линкер для радионуклидов ^{69m}Zn и ²¹³Bi (и др.), и некоторых гетероциклических лигандов, обладающих противоопухолевой активностью. Однако, как оказалось, данные лиганды плохо связываются как с БСА, так и с ГАП. Другая сложность – образование прочного нерастворимого комплекса цинка с БСА при совместной сорбции при относительно высоких концентрациях иона металла (свыше 2.34 ммоль/л). При последовательной сорбции, когда на ГАП сначала сажают один из компонентов, а потом – второй, также наблюдается снижение максимальной величины сорбции, однако перспективной все же является последовательность ГАП – БСА – Zn²⁺.

В качестве альтернативы БСА мы начали цикл экспериментов с белком трансферрином. Предварительные эксперименты показали достаточную степень (30-50%) и прочность связывания данного белка с ГАП.

Литература

1. Галиуллина Л.Ф., Рудин В.Н. и др. *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки*, 2012, **154** (3), 127.
2. Северин А.В., Смыков И.Т., и др. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 2014, **1**, 51.
3. Северин А. В., Бадун Г. А., Чернышева М. Г. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 2011, **52**,(11), 449.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 21-08-00055.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ В ПРЕПАРАТАХ «ФАЛЛИПРАЙД, [¹⁸F]» И «7-ФТОР-L-ТРИПТОФАН, [¹⁸F]» МЕТОДАМИ ВЭЖХ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Снигирева Н.А., Антуганов Д.О., Антуганова Ю.О.

ФГБУ «Российский научный центр радиологии и хирургических технологий
им. ак. А.М. Гранова» Минздрава России,
г. Санкт-Петербург, п. Песочный, ул. Ленинградская, д. 70, nelli.snigireva@mail.ru

В последние годы активно развиваются методы диагностики рецепторов дофаминовой и серотониновой систем головного мозга с помощью ПЭТ. В частности, активно применяются такие РФП, как «Фаллипрайд, [¹⁸F]» и «7-фтор-L-триптофан, [¹⁸F]». Поскольку для исследования рецепторов *in vivo* необходимы РФП с высоким значением удельной активности, то вопрос разработки и валидации новых аналитических методик для её определения является актуальным. При разработке методик анализа РФП «Фаллипрайд, [¹⁸F]» и «7-фтор-L-триптофан, [¹⁸F]» использовали методы ВЭЖХ и капиллярный электрофорез (КЭ).

Определение фаллипрайда методом ВЭЖХ: YMC-Pack PolymerC18, 250×4.6 мм, 6μm, подвижная фаза (п.ф.) А – 0.1% трифторуксусная кислота (ТФА), п.ф. В – 0.1 % ТФА (на ацетонитриле); градиентный режим (0-8 минут 30→60% п.ф. В; 8-8,5 минут 60→30% п.ф. В; 8,5-12 минут 30% п.ф. В), 1.0 мл/мин., 205 нм, ввод пробы 20 мкл. Определение фаллипрайда методом КЭ: капилляр 60 см×75 мкм (эффективная длина 53 см), 10 mM КН₂РO₄ (рН=2.5), +25 кВ, 206 нм, 30 °С, ввод пробы 10 с×30 мбар.

Определение 7-фтортриптофана методом ВЭЖХ: Gemini® C18 Phenomenex, 5μm, 110 Å, 250×4,6 мм, п.ф. А: 0.01% ТФА, п.ф. В: 0.1 % ТФА (на ацетонитриле); градиентный режим (0→10 минут: 5→50% п.ф. В; 10→12 минут: 50-95% п.ф. В; 12→12,5 минут: 95→5% п.ф. В; 12,5→15 минут: 5% п.ф. В), 220 нм, 1.0 мл/мин., ввод пробы 20 мкл. Определение 7-фтортриптофана методом КЭ: капилляр 60×75 мкм (эффективная длина 53 см), 10 mM КН₂РO₄ (рН=2.5), +30 кВ, 35 °С, ввод пробы 5 с×30 мбар.

Фактические значения линейного диапазона методики, коэффициенты корреляции и пределы количественного определения (ПКО) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Валидационные характеристики методик

Компонент	Метод	Линейный диапазон, нмоль/мл	Коэффициент корреляции	ПКО, нмоль/мл
Фаллипрайд	ВЭЖХ	2,6-71,9	0,999	2,6
	КЭ	0,7-26,3	1,000	0,7
7-фтортриптофан	ВЭЖХ	1,0-36,2	0,999	1,0
	КЭ	0,3-78,1	0,995	0,3

Для каждой аналитической методики была подтверждена специфичность, сходимость и устойчивость при изменении внешних параметров (аналитическая система) и внутренних параметров (для ВЭЖХ – скорость потока подвижной фазы, длина волны, концентрация подвижной фазы, для КЭ – условия ввода пробы, напряжения, рН фонового электролита). Подобраны параметры пригодности системы.

Были произведены фактические расчеты удельной активности в препаратах «Фаллипрайд, [¹⁸F]» и «7-фтор-L-триптофан, [¹⁸F]» методами ВЭЖХ и КЭ. Показаны преимущества определения удельной активности методом КЭ: простота реализации и более низкие значения ПКО.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ В СОСТАВЕ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА С РЕНИЕМ - 188 ДЛЯ РАДИОСИНОВЭКТОМИИ

Таратоненкова Н.А., Лямцева Е.А., Малышева А.О., Кодина Г.Е.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Государственный научный центр Российской Федерации – Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна» ФМБА России, 123098, Москва, Живописная, 46,
 n.taratonenkova@mail.ru

Гиалуроновая кислота представляет собой высокомолекулярный гликозаминогликан, который состоит из повторяющихся дисахаридов N-ацетилглюкозамина и D-глюкуроновой кислоты [1].

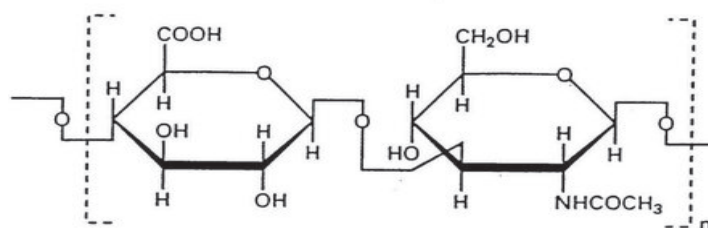


Рисунок 1. Структурная формула дисахаридного фрагмента гиалуроновой кислоты

По мере прогрессирования остеоартрита эффективность консервативных методов лечения, в том числе внутрисуставные инъекции гиалуроновой кислоты, снижается. Благоприятного результата возможно достичь при использовании радиосинонвэктомии. Это эффективный метод локальной терапии для целенаправленного местного лечения воспалительных заболеваний суставов. При введении РФП в сустав происходит воздействие на синовиальную оболочку сустава, что ведет к формированию ее поверхностного фиброза и подавлению воспаления. В зависимости от размеров пораженного сустава, применяются РФП, отличающиеся энергией излучения изотопа, входящего в его состав [2].

РФП, содержащий гиалуроновую кислоту, готовили из двух реагентов и раствора натрия перрената, ^{188}Re из генератора $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$. Реагент № 1 представляет собой жидкую или лиофилизированную композицию из олова дихлорида дигидрата, гиалуроновой кислоты и маннита. Реагент № 2 представляет собой лиофилизат, содержащий смесь фосфатов натрия с различной степенью замещения и натрия гидроокиси.

В ходе работы была найдена оптимальная концентрация гиалуроновой кислоты, позволяющая стабилизировать суспензию с заданным размером частиц (не более 10 мкм), а также изучены различные способы получения РФП разного объема (1 – 3,5 мл), проведено сравнение свойств препаратов с высокой и низкой объемной активностью, показана возможность приготовления РФП как из жидкого, так и из лиофилизированного реагента № 1. Изучение стабильности суспензии на разных сроках хранения показало, что при выбранных условиях синтеза она устойчива не менее трех суток, при этом радиохимическая чистота составляла не менее 90 % в течение всего срока хранения.

Литература

1. Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Назаров П.В., Вильданова Р.Р. Химическая модификация гиалуроновой кислоты и ее применение в медицине. - Вестник Башкирского университета, 2012; 17(3):1220–1241.
2. Зверев А.В., Крылов В.В., Ханов А.Г., Кочетова Т.Ю. Радиосинонвэктомия – метод лечения воспалительных заболеваний суставов с помощью изотопов. - Русский медицинский журнал. Медицинское обозрение, 2017, Т. 1. № 1. С. 36-41.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ TEVA ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ГЕНЕРАТОРЕ $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$

Титченко Н.А., Егорова Б.В., Федотова А.О., Калмыков С.Н.

*Химический факультет, Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1
nikolaytitchenko@yandex.ru*

^{44}Sc (β^+ , $T_{1/2}=3,97$ ч) является одним из перспективных диагностических радионуклидов для применения в тераностике, он может быть использован как в паре с ^{47}Sc (β^- , $T_{1/2}=3,35$ дня), так и с другими Me^{3+} (например, ^{90}Y , ^{177}Lu). Одним из способов получения ^{44}Sc является использование генераторной системы $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$.

В данной работе была исследована генераторная система на основе ионообменной смолы TEVA (TrisKem Int.). Параметры генераторной колонки: \varnothing 3,5 мм, $l=10$ см, $A(^{44}\text{Ti})=75$ кБк.

Для элюирования был использован раствор 0,005 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,065 М HCl , предложенный в литературе для AG 1x8 [1], элюат собирали фракциями по 0,5 мл, активность каждой фракции определяли методом гамма-спектрометрии. Элюирования проводились в течение 14 месяцев, всего было проведено 60 элюирований ^{44}Sc , объём элюата на каждое элюирование составил 3 мл, общий объём 180 мл. Выход ^{44}Sc составляет 97,3%. Фракционированием элюата можно получить 69,5 кБк (91,3%) в 1 мл раствора. Кривые элюирования приведены на рисунке 1а. Полученный скандий был пригоден для лабораторных исследований после проведения процедуры очистки от оксалатов, описанной в [2].

Содержание ^{44}Ti в 3 мл элюата было определено по активности дочернего ^{44}Sc , выдержанного не менее, чем 4 суток после элюирования, и составило 0,037 Бк ($5 \cdot 10^{-5}\%$) в 3 мл элюата.

Методом цифровой автордиографии контролировали распределение активности вдоль генераторной колонки. За 60 элюирований произошло смещение зоны локализации активности на 7 мм вдоль колонки по направлению тока элюента.

Для оценки радиационной стойкости анионообменника образцы смолы подвергали облучению на установке «ГАММА-400» с гамма-источником цезия-137, мощность дозы до 2,5 Гр/мин. Поглощенная доза регулировалась длительностью облучения. Показано, что высокие значения коэффициентов распределения для Ti(IV) и низкие значения для Sc(III) сохраняются, как минимум, до 70 кГр (рисунок 1б).

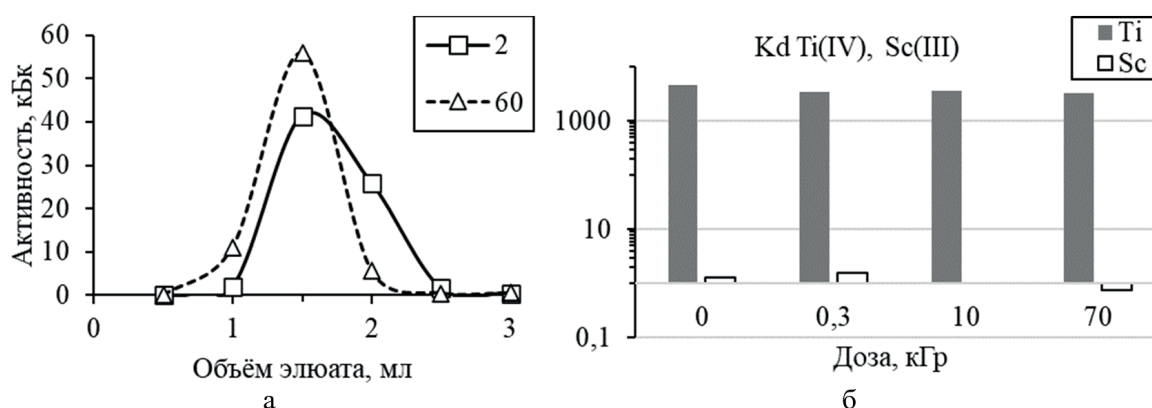


Рисунок 1. а) Кривые элюирования № 2, №60; б) коэффициенты распределения для Ti(IV) и Sc(III) в зависимости от дозы, поглощенной анионообменником TEVA.

Литература

- Filosofov, D. V., et al. "Radiochimica Acta 98.3 (2010): 149-156.
- Pruszyński, M., et al. Applied Radiation and Isotopes 68.9 (2010): 1636-1641.

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОДАВЛЕНИЯ АВТОРАДИОЛИЗА РАДИОФАРМПРЕПАРАТА $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$

Тугай О.В.,^а Ковалёв И.А.,^а Бринкевич С.Д.,^б Крот В.О.^а

^аРНПЦ ОМР им. Н.Н. Александрова, 223040, аг. Лесной, Минский район, Республика Беларусь,
tugay.olya@mail.ru

^бФилиал ФГБУ ПРОЯМ – «Завод Медрадиопрепарат», 123098, Москва,
ул. Живописная, д. 46, стр. 15, Российская Федерация

2-фтор $[^{18}\text{F}]$ -2-дезоксиглюкоза - $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$ остается наиболее часто используемым РФП для ПЭТ. С целью удовлетворения ежегодно растущего спроса и снижения себестоимости исследования $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$ стараются производить с максимально высокой удельной активностью, вплоть до 15 ГБк/мл. Однако это приводит к интенсификации авторадииолиза $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$ и накоплению остеотропных ионов $[^{18}\text{F}]\text{фторида}$. Ранее нами было показано, что снижение объемной активности и увеличение концентрации примесей остаточных растворителей позволяют ингибировать авторадииолиз $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$ [1]. В данной работе изучены молекулярные механизмы радиационно-индуцированных превращений $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$ и ее холодной копии – $[^{19}\text{F}]\text{ФДГ}$ – в водных растворах, а также эффекты кислорода и температуры хранения растворов на скорость авторадииолиза $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$ с начальной объемной активностью 6,3 ГБк/мл.

Механизмы дегалогенирования $[^{19}\text{F}]\text{ФДГ}$ и продукты ее радиолиза в водных растворах исследовали методом стационарного радиолиза с масс-спектрометрическим и хроматографическим детектированием. Было показано, что насыщение раствора кислородом приводит к двукратному снижению радиационно-химических выходов $[^{19}\text{F}]\text{фторида}$, при этом основными продуктами радиолиза являются карбонилсодержащие фторгексозы. Совокупность полученных экспериментальных данных позволила выявить процессы, лежащие в основе протекторного действия кислорода, а также реакции образования продуктов радиолиза $[^{19}\text{F}]\text{ФДГ}$.

При анализе радиохимической чистоты растворов $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$, насыщенных кислородом, в конце срока хранения наблюдалось уменьшение активности $[^{18}\text{F}]\text{фторида}$ в 3 раза по сравнению с образцами, насыщенными азотом. Следовательно, кислород, наряду с остаточными органическими растворителями, является основным ингибитором авторадииолиза $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$. Снижение температуры хранения деаэрированных растворов до -20°C также привело к трёхкратному замедлению накопления $[^{18}\text{F}]\text{фторида}$. При этом увеличение объема фасовки при сохранении удельной активности лишь незначительно увеличивало концентрацию $[^{18}\text{F}]\text{фторида}$ (за счет увеличения поглощенной дозы) как в атмосфере азота, так и кислорода.

Таким образом, можно сформулировать следующие рекомендации по ингибированию авторадииолиза $[^{18}\text{F}]\text{ФДГ}$ при хранении в дополнение к уже обозначенным в [1]. Во-первых, целесообразно насыщать растворы РФП кислородом или воздухом при фасовке. При невозможности снижения высокой начальной объемной активности целесообразно отдать предпочтение фасовке препарата в несколько флаконов с меньшим объемом раствора РФП. При отсутствии возможности поддержания концентрации кислорода в растворе есть возможность ингибировать радиолиз при транспортировке РФП за счет заморозки раствора до -20°C .

Литература

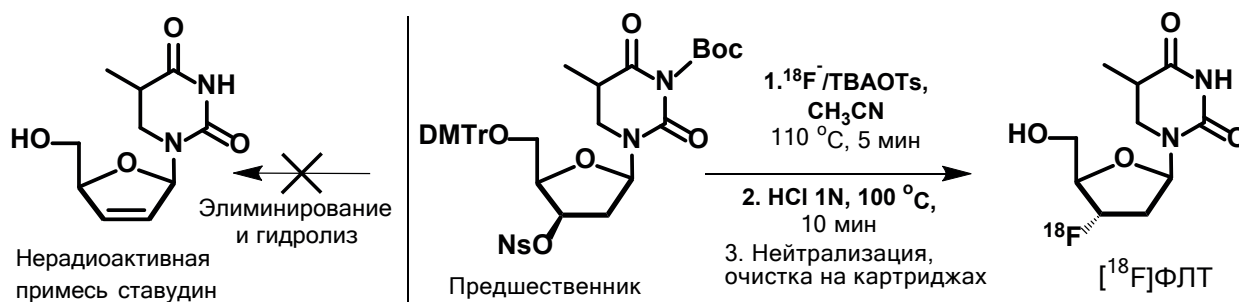
1. Бринкевич, С.Д., Тугай О.В. Химия высоких энергий. 2020. Т.54, №1. С. 60-67.

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ 3'-ДЕЗОКСИ-3'-^[18F]ФТОРТИМИДИНА (^[18F]ФЛТ) С УЛЬТРАМАЛЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ПРЕДШЕСТВЕННИКА

Федорова О.С., Орловская В.В., Красикова Р.Н.

ФГБУН «Институт Мозга Человека им. Н.П. Бехтеревой» РАН,
ул.акад. Павлова 9, Санкт-Петербург.
fedorova@ihb.spb.ru

3'-дезоксидеокси-3'-^[18F]фтортимидин (^[18F]ФЛТ) – радиофармпрепарат (РФП) для визуализации процессов пролиферации методом ПЭТ, применяемый для оценки эффективности терапии при раке легкого, молочной железы, опухолей мозга и шеи, лимфопролиферативных заболеваниях. Классический двустадийный синтез ^[18F]ФЛТ основан на реакции нуклеофильного замещения уходящей группы в молекуле предшественника (3-N-Вос-5'-О-диметокситритил-3'-О-нозил-тимидина, см. схему) на ^[18F]фторид в присутствии межфазных катализаторов (МФК) с последующим удалением защитных групп кислотным гидролизом. Для достижения высокого радиохимического выхода применялось большое количество предшественника (до 40 мг), что приводило к образованию сложно удаляемых химических примесей. В 2020 г. нами был предложен новый подход к ^{18F}-фторированию с использованием в качестве МФК нейтрального тетрабутиламмоний тозилата (ТВАОТs) [1]. Применение этого метода в данной работе позволило снизить количество предшественника до 2-3.5 мг, а также разработать метод очистки РФП с помощью твердофазной экстракции (ТФЭ) на одноразовых картриджах, который, в отличие от традиционной препаративной ВЭЖХ, легко автоматизируется. Описанные ранее методы ТФЭ очистки ^[18F]ФЛТ включали три [2] или даже четыре [3] различных картриджа, а также промежуточные стадии промывки, что существенно усложняло автоматизацию процесса. Использование ТВАОТs в качестве нейтрального МФК в синтезе ^[18F]ФЛТ позволило не только уменьшить количество предшественника, но и свести к минимуму процесс его разложения – элиминирования DMTr защитной группы, ведущего к образованию нерадиоактивной примеси – ставудина. В итоге для выделения продукта была использована комбинация лишь двух картриджей: OASIS HLB бсс и AIN light. ^[18F]ФЛТ был получен с высокой (более 99%) радиохимической чистотой и радиохимическим выходом 15±3% (n=5, с поправкой на распад, время синтеза 50 мин.). Существенно, что содержание нерадиоактивных примесей в конечном продукте, составляло, по данным ВЭЖХ: ставудин 0.6±0.2 мкг/мл, тимидин 0.9±0.2 мкг/мл, фтортимидин 1.3±0.3 мкг/мл, тимин, хлортимидин и ТВАОН – не детектировались, и соответствовало пределам, установленным Европейской Фармакопеей. Синтез был автоматизирован на модуле GE TRACERlab FX N Pro.



Литература

1. Orlovskaya VV et al. *Appl Rad Isot* 2020: 163, 109195
2. Pascali, C et al. *Nucl Med Biol.* 2012: 39, 540-550
3. Nascimento LTC et al. *Adv in Chem Eng and Sci.* 2017: 7, 23-33

КОМПЛЕКСЫ РЗЭ³⁺ И Вi³⁺ С КОНЬЮГАТАМИ КОРОТКИХ АНАЛОГОВ СОМАТОСТАТИНА

Федотова А.О.,^а Егорова Б.В.,^а Алёшин Г.Ю.,^а Посыпанова Г.А.,^б
Хачатрян Д.С.,^{б,в} Колотаев А.В.,^{б,в} Осипов В.Н.,^г Калмыков С.Н.^{а,б}

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы 1, Москва
angie.chem.msu@gmail.com

^бНИЦ «Курчатовский институт», 123182, Пл. Академика Курчатова 1, Москва

^вНИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, 107076, Богородский вал 3, Москва

^гНМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина, 115478, Каширское ш.2, Москва

Соматостатин – пептидный гормон, который связывается с рецепторами на поверхности различных опухолей. Быстрая биодegradация природного соматостатина привела к разработке его более коротких аналогов с увеличенным временем жизни в крови. Нами были синтезированы конъюгаты, включающие ключевую последовательность Phe–D-Trp–Lys–Thr и хелатор DOTA (Рис.1). Все конъюгаты были помечены катионами редкоземельных элементов (РЗЭ) ⁴⁴Sc³⁺, ⁹⁰Y³⁺, ¹⁵²Eu³⁺ и ²⁰⁷Bi³⁺, и подобраны оптимальные условия мечения (Т, рН, концентрация конъюгата и время синтеза).

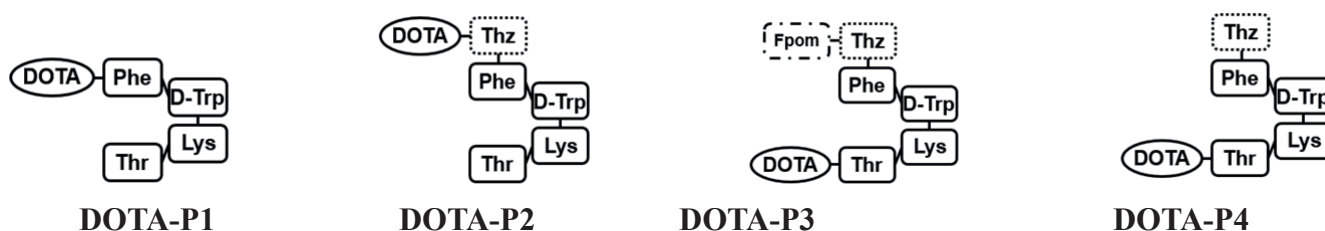


Рисунок 1. Исследуемые конъюгаты.

Все комплексы демонстрируют устойчивость *in vitro* в течение 4-24 часов в различных биологически значимых средах. Для конъюгатов DOTA-P3 и DOTA-P4 было продемонстрировано сродство к рецепторам соматостатина типов 2 и 5 методом конкурентного связывания с клетками IMR-32 (человеческая нейробластома).

Вторичную структуру конъюгатов исследовали с помощью спектроскопии кругового дихроизма, по результатам которой в молекуле DOTA-P4 предполагается наличие структуры β-петли, требуемой для сродства к рецепторам.

¹⁵²Eu-DOTA-P4 был исследован в условиях *in vivo* на иммунодефицитных мышах с привитыми опухолями. В качестве положительного и отрицательного контроля использовались ¹⁵²Eu-DOTATATE и ¹⁵²EuCl₃ соответственно. Исследуемый комплекс и ¹⁵²Eu-DOTATATE демонстрируют близкое накопление в опухоли и других органах в сравнении с ¹⁵²EuCl₃ (Рис.2).

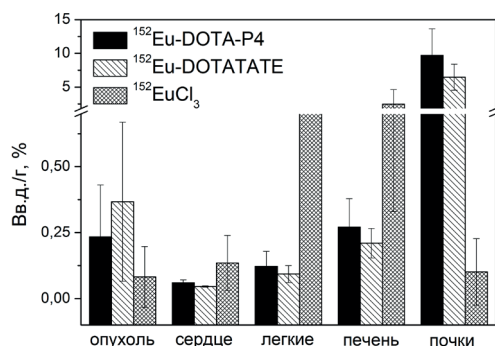


Рисунок 2. Распределение ¹⁵²Eu-DOTA-P4 в органах иммунодефицитных мышей в условиях *in vivo* (τ = 6 ч).

ПОЛУЧЕНИЕ ^{186}Re ИЗ ОБЛУЧЕННОЙ ДЕЙТРОНАМИ ВОЛЬФРАМОВОЙ МИШЕНИ

**Фуркина Е.Б., Загрядский В.А., Алиев Р.А., Моисеева А.Н., Курочкин А.В.,
Кузнецова Т.М., Кравец Я.М.**

*Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский Институт»,
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1
furkina-k@yandex.ru*

^{186}Re – перспективный радиоизотоп для применения в ядерной медицине, благодаря мягкому бета-излучению и удобному периоду полураспада ($T_{1/2} = 3.72$ сут., $E_{\beta\text{max}} = 1069$ кэВ). Кроме того, мягкое гамма-излучение ($E_{\gamma} = 137$ кэВ, 9.42%) позволяет визуализировать распределение радионуклида в организме. ^{186}Re предложено применять для терапии костных метастаз, рака простаты и толстой кишки, а также в радиосиноэктомии. Отдельный интерес представляет его использование в паре с $^{99\text{m}}\text{Tc}$, благодаря схожим химическим свойствам данных элементов. Также интересным направлением представляется использование меченых рением липосом и других наночастиц [1].

Оптимальным способом наработки ^{186}Re является облучение обогащенного ^{186}W дейтронами. Представлена методика выделения рения из облученной вольфрамовой мишени с использованием экстракционно-хроматографического сорбента TEVA Resin. Мишень из металлического вольфрама растворяли в H_2O_2 с добавлением NaOH до достижения концентрации 3 М, после чего раствор помещали на колонку. Вольфрам элюировали раствором 3 М NaOH , затем колонку промывали дистиллированной водой до достижения pH 8, после чего элюировали рений раствором 4 М HNO_3 (рис.1). Радиохимический выход рения составил более 97%. Процесс выделения был автоматизирован с использованием перистальтического насоса и двух клапанов-переключателей. Разработана методика регенерации мишенного материала: осаждение вольфрама из элюата в форме вольфрамовой кислоты, промывание осадка с целью удаления Na^+ , сушка осадка и прокаливание в печи до образования WO_3 . Полученный оксид вольфрама (VI) восстанавливали до металла с помощью водорода. Суммарные потери вольфрама на всех стадиях составили не более 11%.

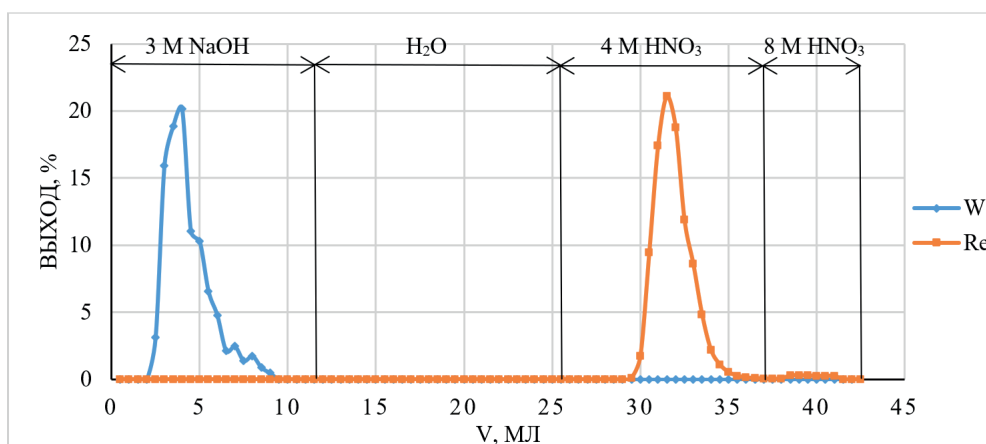


Рис.1. Элюирование вольфрама и рения в процессе автоматизированной переработки облученной вольфрамовой мишени.

Литература

1. Aliev, R.A., Kormazeva, E.S., Furkina, E.B., Moiseeva, A.N., Zagryadskiy, V.A. *Nanotechnologies in Russia*, 2020, **15(7-8)**, 428–436.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ МЕЧЕННОГО РАДИОНУКЛИДОМ ^{65}Zn КОНЬЮГАТА НАНОЧАСТИЦ CeO_2 И АЗАКРАУН-ЭФИРА

Хабирова С.Ю., Алешин Г.Ю.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1,
khabirovasophia@gmail.com

Одной из основных задач исследований в области ядерной медицины является разработка радиофармпрепаратов (РФП), способных адресно доставлять радионуклид в исследуемую область или к пораженным тканям организма. Данная цель может быть достигнута с помощью конъюгирования радионуклида к вектору — фрагменту, имеющему средство к опухолевым клеткам. Свойства наночастиц проникать внутрь клетки могут быть использованы для повышения эффективности РФП, максимально приближая открытый источник излучения к ядру клетки. В то же время наночастицы могут являться удобной платформой для создания комбинированных препаратов, что может быть одним из путей для реализации персонализированной медицины.

Так, благодаря рН-чувствительности, наноразмерный CeO_2 проявляет векторные свойства и способен адресно доставлять РФП к пораженной ткани. В то же время он способен проявлять анти- или проокислительные свойства, в зависимости от разницы рН в различных субклеточных областях.

В рамках данной работы был получен меченный радионуклидом ^{65}Zn конъюгат наночастиц диоксида церия и азакраун-эфира L с шестью атомами азота в макроцикле (рис. 1). Структура и свойства поверхности функционализированных частиц подтверждались методами ИК-спектроскопии, флуоресцентной спектроскопии рентгеновского поглощения с высокой разрешающей способностью (HERFD XANES), термогравиметрии, совмещенной с масс-спектрометрией. Также были определены оптимальные условия комплексообразования конъюгата CeO_2 -L с радионуклидом $^{65}\text{Zn}^{2+}$ с предварительным подбором условий разделения несвязанных катионов Zn^{2+} и связанных с частицами.

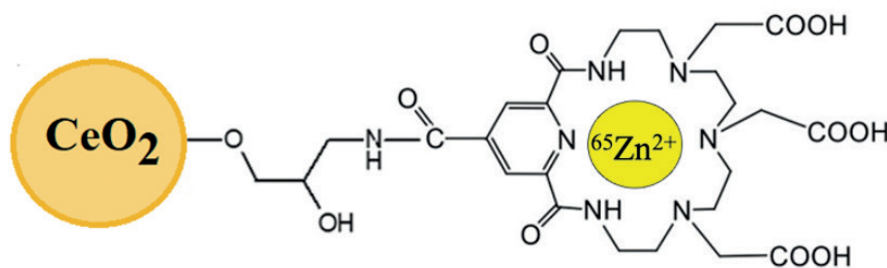


Рисунок 1. Исследуемый комплекс CeO_2 -L- ^{65}Zn

Для анализа целесообразности изучения данного соединения *in vivo* была охарактеризована устойчивость CeO_2 -L- ^{65}Zn в биологически значимых средах. В ходе работы также были получены данные о распределении исследуемого соединения *in vivo*, проанализирован его клиренс и устойчивость в условиях живого организма на модели лабораторной мыши. Показано, что профили биораспределения CeO_2 -L- ^{65}Zn отличаются от данных для свободного $^{65}\text{Zn}^{2+}$, что свидетельствует о его стабильности в условиях *in vivo*. Таким образом, синтезированный конъюгат является перспективным для его применения, как потенциального компонента радиофармпрепарата, для диагностики, терапии и тераностики онкологических заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №21-73-00101.

МЕЧЕННЫЕ ^{65}Zn МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ В УСЛОВИЯХ *IN VIVO*

Хабирова С.Ю., Алешин Г.Ю., Анохин Е.О.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1,
khabirovasophia@gmail.com*

Относительно новым направлением в разработке радиоактивных индикаторов для визуализации опухолей и других поражений тканей является создание наноматериалов с радиоактивной меткой. По сравнению с небольшими молекулами наноматериалы имеют большую площадь поверхности, что позволяет им эффективнее взаимодействовать с клетками, сохраняя при этом малый размер, что дает возможность проходить сквозь клеточные мембраны. Также они могут являться эффективными векторами для доставки лекарственных препаратов. Более того, фармакокинетические и фармакодинамические свойства наночастиц можно оптимизировать путем модификации их поверхности. Так, благодаря своим свойствам, магнитные наночастицы могут применяться в качестве агента, повышающего контрастность магнитно-резонансной томографии (МРТ), а в сочетании с ПЭТ позволят одновременно получать не только контраст мягких тканей, но и многомерную функциональную информацию.

В данной работе методом химической модификации поверхности были получены конъюгаты магнитных наночастиц гексаферрита стронция, покрытых диоксидом кремния (SHF@SiO_2), и азакраун-лигандов DOTA и L. Для подтверждения структуры модифицированных наночастиц гексаферрита стронция были получены ИК и КР-спектры. Состав определялся методом термогравиметрии, совмещенной с масс-спектрометрией. Подобраны условия комплексообразования конъюгатов SHF@SiO_2 -DOTA и SHF@SiO_2 -L с радионуклидом $^{65}\text{Zn}^{2+}$ методом магнитной сепарации в сочетании с гамма-спектрометрией.

Для изучения данных комплексов в условиях *in vivo* была оценена их устойчивость в физиологическом растворе, натрий-фосфатном буфере и буферном растворе HEPES с предварительным подбором условий разделения несвязанных катионов Zn^{2+} и связанных с частицами. Также проведены исследования по устойчивости меченых частиц гексаферрита стронция в сыворотке крови.

Для определения устойчивости комплексов SHF@SiO_2 -DOTA- ^{65}Zn и SHF@SiO_2 -L- ^{65}Zn в условиях *in vivo* проводили анализ их биораспределения в органах здоровой лабораторной мыши. Результаты показали медленное выведение препаратов из организма относительно свободного катиона $^{65}\text{Zn}^{2+}$, а также накопление в легких и селезенке. Показано, что профили биораспределения SHF@SiO_2 -DOTA- ^{65}Zn и SHF@SiO_2 -L- ^{65}Zn отличаются от данных для свободного $^{65}\text{Zn}^{2+}$, что свидетельствует о кинетической устойчивости комплексов *in vivo*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №21-33-70023.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНЫХ РАБОТ ПО ВЫДЕЛЕНИЮ ^{228}Th ИЗ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО УРАНА ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ И РАЗРАБОТКЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ГЕНЕРАТОРА $^{228}\text{Th}/^{224}\text{Ra}$ НА ЕГО ОСНОВЕ

Хасанов Р.Н., Кадочигов К.А., Ворошилов Ю.А., Лукин С.А., Михайлова Е.Е.

ФГУП «ПО «Маяк», 456784, г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
cpl@po-mayak.ru

В последнее время повышенное внимание уделяется разработке методов получения короткоживущих α -излучающих радионуклидов с целью их применения в ядерной медицине. Существует лишь небольшое число α -радионуклидов, пригодных для использования, одним из таких является ^{224}Ra . В качестве стартового материнского радионуклида используется долгоживущий изотоп ^{228}Th .

На ФГУП «ПО «Маяк» проведены исследования по оценке возможности наработки ^{228}Th из уранового концентрата, выделенного при переработке ОЯТ с последующим созданием генератора $^{228}\text{Th}/^{224}\text{Ra}$.

В качестве исходного сырья в работе использовали порошок триураноктооксида (далее – ТУОО) с повышенным содержанием ^{232}U и выдержкой 5 лет. По результатам анализа массовая доля изотопа ^{232}U в продукте составляла $2,6 \cdot 10^{-6} \%$, а удельная активность ^{228}Th – $1,7 \cdot 10^4$ Бк/г U.

Процесс переработки ТУОО включал стадию растворения исходного продукта, три сорбционных цикла с использованием органического анионита и экстракционный цикл с использованием ТБФ.

В конечный продукт было выделено около 45 % ^{228}Th (~1,2 мКи), коэффициент очистки тория от урана составил $8,4 \cdot 10^6$.

Была произведена опытная зарядка генератора $^{228}\text{Th}/^{224}\text{Ra}$ на основе органического анионита.

Для зарядки генератора использовали лабораторные стеклянные сорбционные колонки. Для накопления ^{224}Ra сорбционную колонку с ^{228}Th выдерживали в течение определенного времени. Элюирование ^{224}Ra с генератора осуществляли растворами азотной кислоты.

В результате показана эффективная сорбция ^{228}Th на анионите на стадии зарядки генератора. Выход ^{224}Ra при элюировании раствором азотной кислоты составил 89 % от расчётного количества. Содержание ^{228}Th в радиевой фракции не превышало 0,01 %.

ДИЗАЙН И СИНТЕЗ НОВЫХ КОНЬЮГАТОВ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ РАДИОНУКЛИДОВ

Хачатрян Д.С.^{а,б}, Колотаев А.В.^{а,б}, Малютина Е.Р.^а, Ретивов В.М.^{а,б}, Осипов В.Н.^в

^аНИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, Москва

^бНИЦ «Курчатовский институт», Москва

^вНМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина, Москва
derenik-s@yandex.ru

Создание новых радиофармпрепаратов для лечения и диагностики нейроэндокринных опухолей, экспрессирующих рецепторы соматостатина, является интенсивно развивающейся областью ядерной медицины.

Нами разработаны новые конъюгаты на основе коротких пептидов (аналогов соматостатина) с хелатором DOTA (DOTA-P1 и DOTA-P2) [1]. Проведено мечение конъюгатов катионами ^{44}Sc , ^{90}Y , ^{152}Eu , ^{207}Bi и исследована устойчивость комплексов в физиологических средах. Далее был получен конъюгат DOTA-P4, в котором хелатирующий фрагмент присоединён к С-концу пептида, что оказало положительное влияние на мечение катионами различного ионного радиуса при сохранении стабильности таких комплексов *in vitro*. Впервые показано связывание ДОТА-конъюгированного короткого пептида линейного типа с рецепторами соматостатина и установлено его специфическое связывание на поверхности клеток нейробластомы [2].

В развитие этих работ нами был получен ряд конъюгатов с этилендиаминным линкером [3] и конъюгаты с защищенными пептидами, для увеличения их устойчивости к протеолизу в организме. Нами был предложен принципиально новый бифункциональный хелатор, связывающийся с пептидами через образование фенилгидразонового линкера, и получен ряд его конъюгатов с различными пептидами.

Литература

1. Yakusheva A. et al. *J. Label. Comp. Radiopharm.*, **2019**, 62, 718–28.
2. Fedotova, A.O. et al. *J Pep Sci.* **2021**; e3361.
3. Khachatryan, D.S. et al. *Current Topics in Peptide and Protein Research*, **2021**, 22, 145–156.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОТРОННЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИОИЗОТОПОВ ЛАНТАНА

Хоменко И.А., Кормазева Е.С., Алиев Р.А.

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Москва, площадь Академика Курчатова, 1
homenko.ia@phystech.edu*

Редкоземельные элементы обладают уникальными физическими и химическими свойствами, благодаря которым представляют интерес для многих направлений, в том числе для ядерной медицины. В то время, пока некоторые радионуклиды редкоземельных элементов уже нашли свое применение, исследование других находится только на начальных стадиях. Один из таких радионуклидов – ^{135}La ($T_{1/2}=19,5$ ч.). При распаде он испускает Оже-электроны, пригодные для терапии, и обладает схожими химическими свойствами с распространенными терапевтическими радионуклидами ^{177}Lu и ^{90}Y . Другие изотопы лантана делают возможным реализацию тераностического подхода: излучающие позитроны ^{132}La ($T_{1/2}=4,8$ ч.) и ^{133}La ($T_{1/2}=3,912$ ч.) могут быть использованы в качестве диагностической пары к терапевтическим ^{225}Ac или ^{135}La , что делает их многообещающими кандидатами для применения в ядерной медицине.

Целью данной работы стало практическое исследование циклотронных способов получения изотопов лантана. Проведено облучение мишеней из карбоната бария естественного изотопного состава альфа-частицами с энергией 60 МэВ. Для детектирования изотопов и последующего расчета активностей использовались гамма-спектрометрические методы. В результате работы определены значения сечений реакций образования полученных изотопов.

Также рассматривается альтернативный способ получения изотопов лантана в реакциях под действием протонов на мишенях из ^{135}Ba .

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АДСОРБЦИИ НАНОЧАСТИЦ ХИТОЗАНА НА БИОМАТРИКСЫ ИЗ РАСТВОРОВ В УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЕ

Чащин И.С.,^а Перепелкин Е.И.,^а Синолиц М.А.,^б Бадун Г.А.,^б Чернышева М.Г.^{а, б}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук, 119991, Москва, ул. Вавилова д.28

^бМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1 стр. 3, Россия
chaschin@polly.phys.msu.ru

В настоящий момент в области кардиохирургии существует потребность в новых функциональных абсолютно биосовместимых материалах, устойчивых к кальцинозу и имеющих усиленные антимикробные свойства. Весьма перспективной, с точки зрения создания таких материалов, является комбинация коллагеновой матрицы ксеногенного происхождения, например, бычьего перикарда, и биополимерного хитозанового покрытия, которое, в свою очередь, можно наносить из стерилизующего и самонейтрализующегося растворителя – угольной кислоты [1]. Более того, можно существенно усилить антимикробные свойства покрытия и сделать их программируемыми за счет особой морфологии покрытия, состоящего из наночастиц хитозана [2].

При создании таких биоматрикс с покрытием на основе наночастиц хитозана важно знать точное количество полимера, а также иметь возможность контроля его стабильности в процессе эксплуатации биоматериала. Для этой цели в работе применен метод радиоактивных индикаторов. Использовали [³H]хитозан, который получали с помощью метода термической активации трития [3].

Наночастицы из [³H]хитозана, были получены методом ионного гелирования в результате электростатического связывания меченого хитозана с триполифосфатом в угольной кислоте. Выявлены закономерности влияния давления угольной кислоты на адсорбцию наночастиц полимера на биоматрикс, а также получена изотерма адсорбции. Оказалось, что наибольшее количество адсорбированного покрытия наблюдалось при давлении 30 МПа (0,2 вес.%) при концентрации исходного раствора $c=0,7$ %. Установлено, что применение угольной кислоты под давлением в качестве растворителя хитозана *вчетверо* увеличивает количество адсорбированного покрытия относительно случая применения классического растворителя хитозана – уксусной кислоты. Полученная изотерма адсорбции описана уравнением, аналогичным уравнению Ленгмюра.

Был показан выраженный антимикробный эффект нового хитозанового покрытия, который индуцируется ростом патогенной биоплёнки. Выявлено *трехкратное* увеличение прочности биоматрикса за счет нанесения покрытия, а также исследована структура композитного биоматериала с покрытием на основе наночастиц хитозана с помощью микроскопии высокого разрешения.

Литература

1. Gallyamov M.O. et.al. *Materials Science and Engineering C*, 2014, **37**, 127.
2. Ma Z. et. al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**, 10700.
3. Badun G.A. et.al. *Radiochimica Acta*, 2012, **100**, 401.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-23-00559

ПОЛУЧЕНИЕ КОРОТКОЖИВУЩЕГО ИЗОТОПА ^{11}C ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИМПУЛЬСНОГО УСКОРИТЕЛЯ ЛЕГКИХ ИОНОВ

Рыжков В.А., Пятков И.Н., [Черепенников Ю.М.](#), Ремнев Г.Е.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, проспект Ленина 30,
yuryche@tpu.ru*

Позитрон-эмиссионная томография (ПЭТ) является одним из наиболее эффективных методов клинической диагностики различных заболеваний, находя широкое применение в клинической онкологии, где в качестве радиоактивной метки в радиофармацевтических препаратах востребованы короткоживущие изотопы ^{11}C , ^{13}N и ^{18}F . Если радиофармпрепараты на основе радионуклида ^{18}F с периодом полураспада около 110 мин. допускают транспортировку в относительно близкорасположенные медицинские центры, то для препаратов с метками ^{11}C и ^{13}N с периодами полураспада 20,4 и 10 мин., соответственно, такая транспортировка невозможна, и их необходимо нарабатывать в непосредственной близости от места применения, для чего требуется использование малогабаритного, сравнительно недорогого ускорителя ионов.

В данной работе рассмотрены возможности наработки дозы ^{11}C на импульсном ускорителе ионов, коллективно ускоряющем дейтроны [1], в геометрии вакуумно плазменного диода Плотто-Люса. Радионуклид нарабатывали в мишени в виде тонкой пластины h-BN, активированный слой с которой после облучения окисляли в потоке воздуха, выделяя ^{11}C в виде $^{11}\text{CO}_2$, который используется в качестве праймера для синтеза различных радиофармпрепаратов. Таким образом, показана принципиальная возможность использования данного типа ускорителя для синтеза радиофармпрепаратов, меченных ^{11}C .

Литература

1. Ryzhkov, V.A., Pyatkov, I.N., Remnev, G.E. Collective acceleration of deuterons from the residual chamber atmosphere in a Luce diode // Vacuum, 2022. 111212, DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111212.

ОРГАННЫЕ ДОЗЫ У ПАЦИЕНТОВ ПРИ РАДИОНУКЛИДНОЙ ТЕРАПИИ С ^{225}Ac -ДОТА-ТАТЕ

Чипига Л.А., Афанасьев Л.Л., Петрова А.Е.

*Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт радиационной гигиены имени профессора П.В. Рамзаева, 197101, Россия, Санкт-Петербург, ул. Мира, д. 8;
larisa.chipiga@gmail.com*

Одним из перспективных методов лечения онкологических заболеваний является таргетная альфа-терапия (ТАТ). Данный подход позволяет неинвазивно донести дозу непосредственно к очагу за счет тропности вводимого радиофармпрепарата (РФП) к патологическому процессу. Перспективным альфа-эмиттером для ТАТ является ^{225}Ac , распадающийся по каскаду с испусканием 4 альфа-частиц, что значительно повышается радиобиологический эффект. Эффективность ТАТ зависит от качества вводимого пациенту РФП, включая стабильность, химическую и радиохимическую чистоту – параметров, которые влияют на распределение радионуклида в теле пациента и дозу в очаге и других органах. В случае нестабильности химического соединения биораспределение радионуклида в организме пациента может отличаться от распределения РФП. Также необходимо учитывать, что дочерние радионуклиды высвобождаются из РФП и имеют другой метаболизм в организме пациента. Все это приводит к снижению предполагаемой дозы в очаге и росту дозы в здоровых органах и тканях организма. Целью данной работы являлась оценка поглощенных доз в органах и тканях пациентов при радионуклидной терапии с ^{225}Ac -ДОТА-ТАТЕ, включая вклад от свободных радионуклидов.

В связи с отсутствием данных о биораспределении ^{225}Ac -ДОТА-ТАТЕ у человека, для оценки доз использовали данные о биораспределении ^{177}Lu -ДОТА-ТАТЕ с корректировкой на период полураспада этих радионуклидов [1], считая, что радионуклиды в РФП не оказывают влияние на биораспределение РФП в организме. Для оценки вклада свободного ^{225}Ac и радионуклидов ^{213}Bi и ^{209}Pb в дозу использовали модели распределения для здоровых людей, представленные в Публикациях МКРЗ 141 и 137 [2,3]; из-за коротких периодов полураспада ^{221}Fr , ^{217}At и ^{213}Po считали, что они распадаются в органе, в котором образовались. Поглощенные дозы в органах и тканях рассчитывали с использованием программного обеспечения IDAC-Dose 2.1.

Согласно данным о биораспределении, ^{177}Lu -ДОТА-ТАТЕ, помимо очага, накапливается в печени, селезенке, гипофизе и почках [1], формируя наибольшие дозы в этих органах. Определили поглощенные дозы в органах наибольшего накопления за одну терапевтическую процедуру (7 МБк) с учетом высвободившихся радионуклидов: в почках – 5,5 Гр, печени – 1,3 Гр и селезенке – 6,6 Гр. Свободные ^{225}Ac и его дочерние продукты вносят значительный вклад в поглощенную дозу в печени – 34%, в почках – 6%, в селезенке – 4%.

Литература

1. K.G. Santosh, S. Suhas, T. Parul and B. Chandrasekhar, *Clinical Nuclear Medicine*, **38 3**, 188-194 (2013)
2. F. Paquet, M.R. Bailey, R.W. Leggett et al., ICRP Publication 141: Occupational Intakes of Radionuclides: Part 4. *Ann ICRP*. (2019)
3. F. Paquet, M. R. Bailey, R.W. Leggett et al, ICRP Publication 137: Occupational Intakes of Radionuclides: Part 3. *Ann ICRP*. (2017)

ГЕНЕРАТОР РУБИДИЯ-82 ДЛЯ ПЭТ-ИССЛЕДОВАНИЙ: ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ

Чудаков В.М.^а, Шатик С.В.^б, Жуйков Б.Л.^а

^а*Институт ядерных исследований Российской академии наук,
117312, Москва, пр. 60-летия Октября 7А,
tchoudakov@mail.ru*

^б*Российский научный центр радиологии и хирургических технологий Минздрава РФ, 197758, Санкт-Петербург, п/о Песочный, ул. Ленинградская, 70/4*

Радионуклидный генератор $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ ГР-01 (ГР-02) был разработан в ИЯИ РАН и внедрен в РНЦРХТ им. А.М. Гранова [1,2]. Он состоит из ионообменной колонки с сорбентом из гидратированного диоксида олова с сорбированным на нем ^{82}Sr ($T_{1/2}=25.5$ сут.), распадающимся в короткоживущий позитронный эмиттер ^{82}Rb ($T_{1/2}=76$ с), который вымывают физиологическим раствором и вводят в организм пациента для диагностики кровотока с помощью ПЭТ. Генератор успешно прошел все стадии клинических испытаний в России, получил регистрационное удостоверение и продемонстрировал свою эффективность для ПЭТ-диагностики кардиологических [1] и нейроонкологических [3] заболеваний. Разрабатываются его новые модификации, в том числе за рубежом (RUBIGEN[®] фирмы NAOGEN PHARMA, Франция).

С целью дальнейшего улучшения характеристик генератора, в данной работе изучено влияние неактивных неорганических примесей в используемых при изготовлении генератора растворах на его производительность, т.е. на объем получаемого РФЛП «Рубидия хлорид, ^{82}Rb из генератора» с допустимым содержанием ^{82}Sr и ^{85}Sr . Показано, что основным источником важнейших неактивных неорганических примесей (двухзарядных катионов металлов, конкурирующих со стронцием при адсорбции) является исходный солянокислый раствор хлорида стронция-82, используемый при нанесении активности на сорбент в генераторной колонке. При этом наиболее существенным является присутствие в этом растворе стабильного стронция и кальция.

Показано, что объем полученного кондиционного радиофармпрепарата из генератора определяется величиной мольного содержания этих примесей $0.11[\text{Ca}] + [\text{Sr}]$. Так, для получения не менее 30 л кондиционного элюата из генератора со стандартным объемом колонки 1.6 см^3 и массой сухого сорбента 3.8 г эта величина не должна превышать 1.2 мкмоль, а удельная активность ^{82}Sr , используемого для зарядки генератора, должна быть, по крайней мере, 180 ГБк (4800 мКи) на мг стабильного стронция [4].

В реальных диапазонах параметров эксплуатации генератора объем полученного РФЛП также линейно зависит от массы сорбента в колонке. В результате, используя колонку большего размера из генератора, можно получить до 60 л раствора РФЛП.

Контроль за содержанием кальция и стронция позволяет увеличить число исследований пациентов с генератором и уменьшить вероятность попадания радиоактивных изотопов стронция в организм.

Литература

1. Чудаков В.М., Жуйков Б.Л., Ермолаев С.В. и др. *Радиохимия*, 2014, **56**, 455.
2. Чудаков В.М., Жуйков Б.Л., Коханюк В.М. Патент 2546731 РФ, 2015.
3. Kostenikov N.A., Zhuikov V.L., Chudakov V.M. et al., *Brain and Behavior*, 2019, **9**, 316.
4. Чудаков В.М., Шатик С.В., Жуйков Б.Л. Патент РФ 2765983 С1, 2021.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЧЕННЫХ ТРИТИЕМ АМИКАЦИНА И ЛЕВОФЛОКСАЦИНА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ АДСОРБЦИИ НА НАНОАЛМАЗАХ

Шэнь Т., Чернышева М.Г., Попов А.Г., Бадун Г.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Россия
tianyishen@chemistry.msu.ru*

С прошлого века носители лекарств стали ключевым вопросом в исследованиях новых лекарственных форм. Особенностью наноалмазов, как представителей углеродных наночастиц, является развитая поверхность, покрытая большим количеством функциональных групп. Было показано, что наноалмаз способен образовывать тонкие пленки на поверхности коллагеновой ткани – материала для изготовления протезов клапанов сердца [1]. Развитую поверхность наноалмаза можно использовать для связывания с антибиотиками, которые будут предотвращать развитие бактерий. Цель работы состояла в сравнении образования комплексов с наноалмазами двух антибиотиков: амикацина и левофлоксацина.

Для определения точного количества антибиотика на поверхности наноалмаза могут быть использованы меченные тритием соединения и жидкостная сцинтилляционная спектрометрия [2]. Меченные тритием антибиотики получили с помощью метода термической активации трития, анализировали и выделяли с помощью тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Меченные соединения использовали для определения их адсорбции на поверхности наноалмазов с отрицательно заряженной поверхностью. Оказалось, что предельные значения адсорбции амикацина (антибиотик – катион) и левофлоксацина (антибиотик – анион) одинаковые и составляют около 100 мг/г. ИК-спектроскопии показал возможность перегруппировки карбоксильной группы вблизи поверхности наноалмаза.

Анализ адсорбционной устойчивости показал, что после действия десорбирующих агентов на поверхности наноалмаза остается значительное количество антибиотика, что открывает перспективы использования таких композитов для создания лекарственных средств на основе наноалмаза.

Литература

1. Chernysheva M.G., Chaschin I.S., Sinolits A.V., Vasil'v V.G., Popov A.G., Badun G.A., Bakulev N.P. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, **28**, 256.
2. Chernysheva M.G., Myasnikov I.Yu., Badun G.A. // *Diam. Relat. Mater.* 2015, **55**, 45.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-23-00019.

Абдуллоев Р.Г.	67	Белова Е.В.	254	Герасимова Л.Г.	366
Абдульмянов А.Р.	7	Белова К.Ю.	350	Гербер Е.А.	18
Абрамова Е.С.	334	Белова М.М.	255	Глушков Е.Д.	84
Авалян Р.Э.	187	Белозуб А.Н.	351, 441	Гнедов А.А.	19
Агафонова-Мороз М.С.	156	Белоконова Н.В.	159	Голецкий Н.Д.	264
Аглиуллина Л.М.	157	Белых И.С.	480	Голубина Е.Н.	85
Айдарханова А.К.	188	Бизин А.В.	352	Гомзина Н.А.	485
Акатов А.А.	336	Блохин А.А.	75	Гопин А.В.	20
Аксенов Н.В.	8	Бобров П.А.	353	Горбунова О.А.	367
Алекберов З.М.	247	Бобровская К.С.	76	Горислав А.А.	486
Александров Т.С.	68	Богуславский А.Е.	191	Грачев А.С.	163
Алексеев И.Е.	10	Бодров А.Ю.	160	Громов Н.Н.	368
Алексеева Л.С.	248, 249, 337, 338, 339	Болдырев К.А.	354	Губанова Ю.К.	198
Алексеев В.Н.	340	Болсуновский А.Я.	192	Густова М.В.	86
Алиев Р.А.	476	Большакова И.А.	256	Гуторова С.В.	87, 88
Алой А.С.	341	Бондарева Л.Г.	193	Давыдова П.В.	369
Амбул Е.В.	69	Бондаренко Л.Г.	199	Даляев И.Ю.	441, 265, 351
Ананьев А.В.	250	Борисова К.Г.	194, 205	Данилов С.Е.	487
Андреади Н.Г.	11	Братухин Н.О.	219	Двоеглазов К.Н.	21, 266
Андреева А.А.	70	Бречалов А.А.	77	Дедов Н.А.	267
Аникин А.С.	251	Бубенчиков В.Б.	483	Дедушенко С.К.	268
Антуганов Д.О.	477	Будин О.Н.	261, 356	Денисик М.Г.	22
Антуганова Ю.О.	478	Будыка А.К.	195	Денисов Е.И.	89
Апальков Г.А.	252	Буняев В.А.	14	Дикая А.С.	370
Артемьев Г.Д.	189	Буткалюк И.Л.	78	Диченко О.Ю.	164
Архипова М.А.	342, 253	Буткалюк П.С.	15, 79, 80, 161	Дмитриева О.С.	269
Астахов А.А.	12	Варлаков А.П.	357, 401	Долгова В.К.	488
Атопшев А.А.	343	Васильев А.Н.	81	Домников К.С.	270
Афонин М.А.	71	Вербицкий К.В.	358	Дорожко В.А.	90
Ашрапов У.Т.	344	Верещагина Т.А.	484	Драньков А.Н.	91
Бабеня Ю.С.	479	Виданов В.Л.	262	Душин В.Н.	489
Бадун Г.А.	13	Власова И.Э.	196	Дьяченко А.С.	271
Баймуханова А.	72	Волков И.Н.	361, 360	Евсюкова Ю.А.	272
Байтмирова М.О.	190	Волков М.А.	16	Евсюнина М.В.	92, 93
Баланцев И.В.	73	Волкова А.Г.	362	Егамедиев С.Х.	94, 371
Балыбина В.А.	74	Волкова Т.С.	263	Егорин А.М.	372
Бамборин М.Ю.	345	Володина Н. Ю.	363	Егорова Т.Б.	200
Бахия Т.	346, 347	Ворошилов Ю.А.	364	Екатова Т.Ю.	490
Бежин Н.А.	158	Вотякова В.С.	17	Енизеркина А.Ю.	95
Безднякова Е.А.	348	Гаврильев С.Г.	197	Ермолаев С.В.	96, 491
Белов А.А.	349	Гёзальян Л.В.	365	Ермолаева В.Д.	165
		Герасимов М.А.	83	Ермолин В.С.	273, 274, 275

Ерохин И.А.	97	Карпов К.В.	104	Кузнецова Н.А.	286, 407
Ефремов И.Г.	276	Карпов Т.Е.	497	Кузьменкова Н.В.	217
Жаркова В.О.	373	Карпович Н.Ф.	388	Кулемин В.В.	408
Железнова А.О.	201	Кащеев В.А.	281	Куликова С.А.	409
Жуйков Б.Л.	98, 492	Кенф Е.В.	282	Кулюхин С.А.	287, 410, 411
Загладкин Е.О.	277	Клементьева О.Е.	482	Куляшова Е.Н.	29
Зайцева Т.А.	166	Клочкова Н.В.	210	Курмаева Ю.И.	110
Закусин С.В.	202	Кодина Г.Е.	498	Лаврентьева А.А.	412
Закурина О.В.	374	Кожанов А.А.	168	Лапин Ю.В.	413
Замуруева Л.С.	493	Козлов П.В.	389, 390	Лапшина Е.В.	112, 111
Зарубо А.М.	23	Козлов П.П.	391	Ларенков А.А.	504, 505
Зарубо-Венглинская Е.Э.	375	Козловская О.Н.	211	Лащенова Т.Н.	218
Зверев А.В.	494, 481	Коков К.В.	499	Лексина У.М.	113, 114
Зеленин П.Г.	376	Колотков Г.А.	212	Лембиков А.О.	288
Зеленина Д.А.	203	Комшина М.Е.	24	Леонова Л.А.	414
Зеленина Е.В.	278	Кондратенко Ю.А.	500	Лизин А.А.	289
Земскова Л.А.	377	Кононенко О.А.	392, 393	Линге И.И.	461
Зительникова О.В.	378	Конопкина Е.А.	105, 106	Лисовская Е.С.	506
Зобнин В.А.	99	Коренькова О.Б.	25	Лукашенко С.Н.	220
Зозуль Ю.Н.	204	Кормазева Е.С.	501	Лызлова Е.В.	115
Зубов А.М.	100	Корнев Р.А.	502	Лысенко О.А.	116
Зуева М.В.	379	Корнейко Ю.И.	107	Любимова Е.В.	117
Иванов А.Ю.	380	Коробатова Н.М.	395	Лямцева Е.А.	507
Иванов Д.В.	381	Коробейников Д.А.	396	Мадумаров А.Ш.	30
Иванов Н.П.	101	Королева Т.А.	398	Макаров А.В.	415
Иванов О.П.	382	Корочкин Е.И.	283	Макаров А.О.	416
Изосимов И.Н.	167	Корытцева А.К.	399	Макичян А.Г.	508
Иконникова И.С.	495	Коряковский Ю.С.	335	Маковеева К.А.	509
Истомин И.А.	383	Кошеев А.М.	400	Мальшева А.О.	510
Кадакина А.В.	384	Кошеева А.М.	108	Мальшева П.В.	118
Кадочигов К.А.	279, 533	Кравич Н.	169	Мальцев А.А.	290
Казаков А.Г.	496	Красикова Р.Н.	503	Мальцева Т.В.	170
Казаковская Т.В.	206	Краснопеев С.А.	213	Мамчич М.В.	291
Кайгородов Е.И.	207	Кременчуцкий Д.А.	214	Мартынов К.В.	221, 417
Калашникова Г.О.	385	Крот А.Д.	26, 402	Матазова Е.В.	511
Каленова М.Ю.	386	Кротов С.А.	109	Матвеев П.И.	119
Калинин В.А.	102	Крупская В.В.	403	Мацкевич А.И.	418
Калистратова В.В.	280	Кузенкова А.С.	27	Машкова Д.М.	222
Кангина О.А.	208	Кузин М.А.	284, 404, 405	Медведева А.И.	419
Каптаков В.О.	387	Кузнецов А.Ю.	215, 216, 406	Мелентьев А.Б.	420
Караван М.Д.	103	Кузнецов Р.А.	285	Мельникова И.М.	422, 421
Карл Л.Э.	209	Кузнецов С.А.	28	Металиди М.М.	292

Милютин В.В.	424, 423	Петров А.М.	394	Сапрыкин Р.В.	313, 314
Мирзаев Н.А.	512	Петров В.Г.	300	Сатишур Н.В.	315
Миронова Ю.С.	9	Петров В.Г.	436	Сафиулина А.М.	132, 133,
Митина Д.С.	31	Печерцева Е.А.	437, 125	134, 135	
Митрофанов А.А.	32	Пешкичев И.В.	301	Сафонов А.В.	233, 234
Митрофанов Ю.А.	513	Пилюшенко К.С.	302	Сахоненкова А.П.	47
Мишина Н.Е.	171	Пирожков П.А.	37	Сачек А.С.	172
Моисеева А.Н.	514	Пищальникова Е.В.	38	Северин А.В.	48, 523
Момотов В.Н.	294, 293	Плахова Т.В.	39, 40	Семенищев В.С.	49
Морозов Б.А.	172	Погляд С.С.	304, 303	Семенова А.С.	235
Морозов И.А.	427	Подрезова Л.Н.	305	Семенова Н.А.	136
Надпорожский М.А.	515	Покальчук В.С.	306	Сидоренко Г.В.	50
Наливайко К.А.	428	Поляков Е.В.	224, 126	Симирский Ю.Н.	450
Насонова Ю.И.	223	Полякова Т.Р.	225, 226	Синолиц М.А.	51
Наумов А.А.	120	Попова Н.М.	227	Скачков В.С.	316
Наумова Ю.С.	516	Потанина Е.А.	438, 439	Скворцов М.В.	451
Неволин Ю.М.	33, 295	Похитонов Ю.А.	307, 308, 440,	Скриган И.Н.	317
Неволина Л.А.	397	351, 441		Скрылева П.И.	236
Некрасова Н.А.	121	Припачкин Д.А.	228	Сластикина П.В.	452, 453
Непомнющая В.А.	429	Прояев В.В.	127	Слизченко Е.В.	174
Нечаев А.Ф.	359	Прядко А.В.	442	Смирнов А.А.	318
Нечаев П.И.	430	Пузиков Е.А.	128	Смирнов И.В.	137
Никандрова М.В.	431	Путков А.Е.	41, 43, 44, 443,	Смирнов М.Н.	319, 320
Николаев А.Ю.	296	42, 45		Смирнова А.А.	52, 53
Новиков А.П.	34	Пушкин Д.В.	46	Смирнова А.Д.	237
Новичков Д.А.	35	Ремизов М.Б.	444	Смирнова Е.В.	238
Носиков М.В.	172	Ржевская А.В.	229	Снигирева Н.А.	524
Объедков А.С.	297	Рогов А.С.	522	Соболев А.И.	454
Олейниченко К.Н.	517	Рогожников В.А.	309	Соболев Д.А.	455
Орехова А.С.	122	Родин А.В.	310	Согласов И.А.	162, 175
Орлов П.А.	518	Родионова А.А.	230	Сорока П.И.,	321
Орлов С.Н.	298	Рожкова А.К.	231	Старовойтов Н.П.	176
Орлова М.А.	519	Романова О.В.	445	Степанов А.В.	456
Орловская В.В.	520	Романчук А.Ю.	232	Степанов С.И.	355
Осин П.А.	123, 124	Ротманов К.В.	129	Степанова А.И.	457
Осипенко А.А.	36	Рощин М.О.	446	Степанова О.В.	138
Осипенко А.Г.	299	Руденко М.А.	447	Стулов Ю.В.	54
Осташкина Е.Е.	432	Рыкунова А.А.	311	Суетина А.К.	177
Павлюк А.О.	433	Савкин А.Е.	448	Сукачева М.В.	55
Паламарчук М.С.	434	Савосина Ю.С.	173	Тананаев И.Г	307
Панкратова А.А.	521	Самарина Н.С.	312, 449	Таратоненкова Н.А.	525
Папынов Е.К.	435	Санникова П.А.	130, 131	Тетерин Ю.А.	56

Тимошенко В.В.	139	Хохлов М.Л.	150
Титова С.М.	140	Хохлова А.Р.	61
Титченко Н.А.	526	Цапко А.А.	182
Ткаченко Л.И.	322	Чащин И.С.	536
Токарь Э.А.	141, 142	Червяков Н.М.	260, 259
Томашевич П.В.	143	Черепенников Ю.М.	537
Тонян И.Р.	458	Чернышева М.Г.	62, 63
Торопов А.С.	239	Чипига Л.А.	538, 467
Торопова В.В.	459	Чудаков В.М.	539
Третьяков А.Р.	323	Чупраков И.А.	151
Трофимова Ю.В.	240	Чухланцева Е.В.	183
Трошин О.Ю.	460	Шабловский В.О.	425, 426
Тугай О.В.	527	Шабурова Е.С.	468
Тюпина М.Ю.	57	Шадрин А.Ю.	327
Ушаков И.А.	144	Шайдуллин С.М.	469, 328
Ушаков И.А.	145	Шалаевский А.А.	64
Фаддеева А.С.	241	Шандалова С.	470
Файзрахманов Ф.Ф.	178, 179	Шаров В.Э.	152
Файрушина Л.Р.	462	Швиндин М.А.	184
Федорова О.С.	528	Шибецкая Ю.Г.	185
Федотова А.О.	529	Шимин Н.А.	65
Филимонова Е.Д.	58, 180, 324	Широков А.И.	82
Фирсова Л.А.	146	Ширяев А.А.	471
Фиськов А.А.	257	Шичалин О.О.	472
Фомина В.А.	59	Шлыгин В.В.	242
Фоминых А.Ю.	147	Шляжко Д.С.	329
Франкив С.О.	258	Шмидт О.В.	330
Фролова А.В.	463	Шульц О.В.	331
Фуркина Е.Б.	530	Шэнь Т.	540
Хабирова С.Ю.	531	Щепин А.С.	473
Хабирова С.Ю.	532	Эдомская М.А.	243
Хамдеев М.И.	181	Юмагуен А.З.	332
Харб Ахмед Хамди Али	148	Яковлев Н.Г.	153, 154
Харитонов О.В.	149	Якубович О.В.	244, 245
Харлова А.Г.	325	Яндаев Д.М.	474
Хасанов Р.Н.	326, 533		
Хахунова М.М.	464		
Хачатрян Д.С.	534		
Хлебникова И.А.	465		
Хоменко И.А.	535		
Хорошилова К.Д.	60		
Хоршев А.А.	466		

