2-я Школа молодых ученых

«НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ЗАВЕРШАЮЩИХ СТАДИЙ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА»

7 — 10 ноября 2024

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

РНФ
Российский научный фонд

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
1929

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

Российский
научный фонд

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

Организационный комитет

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

2-я Школа молодых ученых «Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла»: Тезисы докладов, Москва, 2024. – 65 с.

Цель школы – расширение и углубление знаний и навыков молодых ученых и специалистов в области завершающих стадий ЯТЦ. Основные темы:

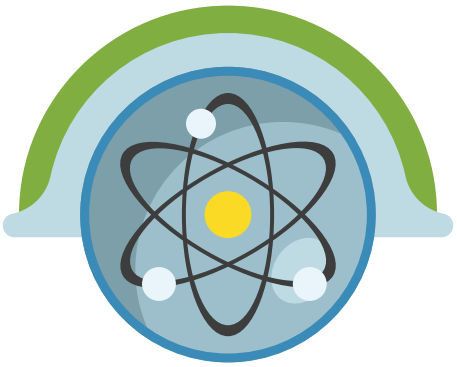
- Технологии переработки различных видов РАО
- Методы иммобилизации РАО
- Хранение и захоронение РАО
- Методы характеризации РАО
- Нормативное регулирование
- Актуальные проблемы и направления работ

Настоящие материалы созданы на основании информации, предоставленной участниками и одобренные организационным комитетом. Материалы тезисов публикуются в авторской версии. Организаторы не несут ответственности за неточности и упущения в названиях и адресах, представленных в данном сборнике.

ТЕХНИЧЕСКИЙ ПАРТНЕР

mesol

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



2-я Школа молодых ученых
«Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла»

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

7 - 10 ноября 2024
Комплекс отдыха Бекасово, Московская область,
Наро-Фоминский г.о.

П-1

БИОИНДУЦИРОВАННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОДЗЕМНОЙ БИОТЫ УЧАСТКА «ЕНИСЕЙСКИЙ» НА МАТЕРИАЛЫ МАТРИЦ ДЛЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Абрамова Е.С., Сафонов А.В., Стефановская О.И.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4,
e-mail: gorchicta246@mail.ru

Долговременный прогноз эволюции материалов матриц для радиоактивных отходов (РАО) и инженерных барьеров безопасности требует учёта множества параметров, одним из которых является микробиологический. Активные исследования роли микробных процессов начались в 1980-х годах, и в настоящее время являются обязательной частью научных программ подземных исследовательских лабораторий многих стран [1, 2]. В России подобные исследования проводятся на площадке «Енисейский», рассматриваемой в качестве размещения пункта глубинного подземного захоронения РАО [3]. Подземная биота характеризуется различными типами метаболизма, продуктами которого могут быть: углекислый газ, органические кислоты, метан, сероводород и др. способные влиять на прочностные и фильтрационные свойства барьерных материалов. Интенсификация микробных процессов может происходить за счёт выхода катионно-обменных и структурных элементов из материалов и попадания влаги.

Целью данной работы стала оценка биогенного и биогенно-опосредованного воздействия подземной биоты на материалы матриц для радиоактивных отходов (РАО). Было проанализировано микробное обрастание различных типов матриц: цементных, магний-калий-фосфатных, на основе стекла (боросиликатных, алюмофосфатных, железоалюмофосфатных), а также матриц на основе муратаита. В качестве источника подземной биоты были использованы пробы с участка «Енисейский» (г. Железногорск, Красноярский край), который рассматривается как место для будущего глубинного подземного захоронения РАО.

Установлено, что наибольший вклад в микробное обрастание вносят биофильные элементы, входящие в состав матриц, такие как: Fe, P, K – для железоалюмофосфатных стёкол, Mg, K, P – в случае магний-калий-фосфатной керамики. Биоиндуцированное воздействие приводит к выходу элементов из структурной решётки, снижению механической прочности, растворению матриц за счёт продуктов метаболизма бактерий, что в долговременной эволюции материалов матриц способно привести к нарушению целостности барьера и сокращению срока изоляции РАО.

Литература

1. Pedersen K. Subterranean microorganisms and radioactive waste disposal in Sweden. *Engineering Geology*, 1999. **52(3–4)**. P.163-176.
2. Leupin O.X., Bernier-Latmani R., Bagnoud A., Moors H., Leys N., Wouters K., Stroes-Gascoyne S. Fifteen years of microbiological investigation in Opalinus Clay at the Mont Terri rock laboratory (Switzerland). *Swiss Journal of Geosciences*, 2017. **110.** p.343–354.
3. Linge I.I., Utkin S.S., Kulagina T.A., Trokhov N.N. Underground research laboratory in “the Yenisei” section of the Nizhnekansky massif of the Krasnoyarsk Region. *Journal of Siberian Federal University Engineering & Technologies*, 2019, **12(7)**, p. 830-841.

П-2

РАДИАЦИОННО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРИ ВЫВОДЕ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБЪЕКТОВ ХРАНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НИЗКОЙ УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ

Алексеев Дм.М.,[а,б] Лащенова Т.Н.,[а] Алексеев Дн.М.[а]

[а]ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, г. Москва, ул. Живописная, д. 46,
[б]РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, с. 1.
e-mail: alexeyev0891dima@mail.ru

Введение. В России накоплено большое количество ЯРОО, которые необходимо выводить из эксплуатации (ВЭ). Значительный масштаб накопленных задач увеличивается за счет загрязненных территорий, присоединенных к России регионов. Технические решения по ВЭ объектов осуществляются в соответствии с требованиями НП-097-16, но при выводе из эксплуатации остаются вопросы радиационно-безопасного (РБ) и экономически выгодного обращения с отходами низкой удельной активности, объём образования которых, особенно на стадии реабилитации территорий, во много раз превышает остальные РАО.

Важнейшим аспектом при реабилитации территорий (РТ) является соблюдение основных пределов доз и ограничение среднегодовой эффективной дозы, установленных НРБ-99/2010. Существующая законодательная база позволяет обеспечить РБ и защитить ОС и население на всех этапах жизненного цикла ЯРОО. Однако отсутствуют единые согласованные подходы по ВЭ и реабилитации территорий, следовательно, необходимо разрабатывать следующий уровень регламентирующих документов, с соблюдением международных и российских правил и норм и опорой на мировую и отечественную практику.

Целью данного этапа работы: создание подходов к формированию основных критериев остаточного содержания радионуклидов и других техногенных загрязнителей при ВЭ и РТ на основе комплекса радиоэкологических критериев (РЭК).

На данный момент, в РФ была предложена система критериев, оценивающих состояние радиационной безопасности хранилищ РАО. Однако в рамках реабилитации территорий, содержащих отходы с низкой удельной активностью, необходимо разработать системный подход к оценке допустимого остаточного содержания радионуклидов и других техногенных загрязнителей.

Защита населения на загрязненных радионуклидами территориях должна осуществляться экологическими критериями на основе принципов РБ при вмешательстве, определенных в НРБ-99/2009, для локальных участков загрязнения и определяться уровнем годовой эффективной дозы, требования к которой определены для уровня исследования (0,01-0,3 м3в/ год) и уровня вмешательства (>0,3 м3в/год). На практике применение критериев вмешательства связано с трудностями, требующими обоснования в каждом конкретном случае. Это связано с отсутствием системы оценки, учитывающей комплексные факторы воздействия.

Необходимо установить производные РЭК во всех объектах контроля при ВЭ и РТ: допустимой остаточной удельной активности для техногенных и эффективной удельной активности для природных радионуклидов; техногенных загрязнителей, которые могут представлять большую опасность, чем радионуклиды и прочих факторов воздействия.

Вывод: Данная работа направлена на разработку системного комплексного подхода к оценке допустимого остаточного содержания радионуклидов и других техногенных загрязнителей при ВЭ ЯРОО и их территорий, реабилитации нарушенных земель. В работе предложены критерии и система ранжирования ВЭ ЯРОО по степени опасности.

П-3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОДЗЕМНОГО ПЕРЕНОСА РАДОНА В СИСТЕМЕ ВОДА-ГАЗ

Ануприенко Д.В.,[a] **Новиков К.А.**[b]

[a,b] *Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской Академии Наук, 115191, г. Москва, Большая Тульская ул., д. 52,*
[b] *Институт вычислительной математики им. Г.И. Марчука Российской Академии Наук, 119333, г. Москва, ул. Губкина, 8.*
e-mail: anuprienko@ibrae.ac.ru

Отходы уранового производства представляют опасность для окружающей среды вследствие высокого содержания ^{226}Ra, трудно извлекаемого при выщелачивании. Размещение богатых радием отходов уранового производства в хвостохранилищах опасно также вследствие постоянного выделения ^{222}Rn, способного мигрировать на земную поверхность и распространяться в атмосфере[1]. Существуют различные способы минимизации выхода радона в атмосферу, среди которых покрытие отходов в хвостохранилищах слоем воды, земли или непроницаемой пленкой. Для оценки безопасности тех или иных схем обращения с выделяющими радон отходами уранового производства используется математическое моделирование процессов фильтрации и массопереноса в хвостохранилищах[2]. Поскольку радон мигрирует в газовой форме, необходимо рассмотрение отдельных жидкой и газовой фазы. В разрабатываемый ИВМ РАН и ИБРАЭ РАН программный комплекс GeRa[3] внедряется модель такого типа. Проводится верификация модели на экспериментальных данных[4] и сравнение с результатами программных комплексов TOUGH2[5] и TRACI[6]. Для двухслойной модели, учитывающей наличие над хвостохранилищем покрывающего слоя из илистого песка, а также меняющиеся в течение нескольких месяцев осадки и атмосферное давление, среднее отклонение графика концентрации на глубине 0,25 м составило 47% для TRACI, 38% для TOUGH2 и 35% для GeRa.

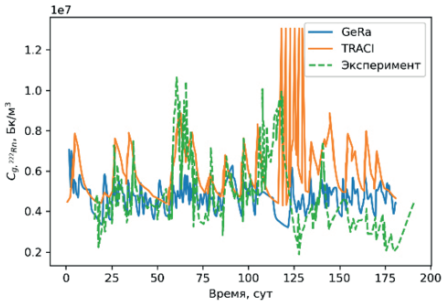


Рисунок 1. Зависимость концентрации радона в газовой фазе на глубине 0,25 м в хвостохранилище

Литература

1. Thomas K. T. Management of radioactive wastes in developing countries: Growing needs. *IAEA Bulletin*, 1992, **34**, 16.
2. Rogers V. C., Nielson K. K. Multiphase radon generation and transport in porous materials. *Health Physics*, 1991, **60**, 807.
3. http://gera.ibrae.ac.ru/
4. Saâdi Z., Guillevic J. Comparison of two numerical modelling approaches to a field experiment of unsaturated radon transport in a covered uranium mill tailings soil (Lavaugrasse, France). *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, **151**, 361.
5. Saâdi Z. et al. EOS7RN—a new TOUGH2 module for simulating radon emanation and transport in the subsurface. *Computers & Geosciences*, 2014, **65**, 72.
6. Ferry C. et al. Radon exhalation from uranium mill tailings: experimental validation of a 1-D model. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2001, **54**, 99.

П-4

УЧЕТ ГЕОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРИ ОЦЕНКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПУНКТОВ ЗАХОРОНЕНИЯ РАО

Баранов Д.Ю., Мурлис Д.В., Муслимов Д.Д., Понизов А.В.

Научно-технический центр ядерной и радиационной безопасности,
107140, Москва, Красносельская, дом 2/8, корпус 5
e-mail: baranov@secnrs.ru

При обосновании долговременной безопасности пунктов захоронения радиоактивных отходов важное значение имеет учет изменения геохимических условий в материалах инженерных барьеров безопасности (далее – ИББ), так как они влияют на миграционную способность радионуклидов. В качестве объектов настоящего исследования применялись материалы ИББ на основе минералов глиняного порошка (смесь монтмориллонита и каолинита в отношении 1:2), а также цементного камня (тоберморит). В проведенном исследовании проводилась оценка сорбционных свойств материалов ИББ при миграции урана в поровом растворе реакционной колонки с учетом реакций ионного обмена и комплексообразования. Моделирование проводилось с использованием программы для ЭВМ PHREEQC [1]. В качестве условий моделирования принято, что начальная концентрация урана = $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль, моделирование выполнялось на период 50 лет.

Прогнозные расчеты изменения концентрации урана в поровом растворе колонки, содержащей тоберморит, показали, что через 10 лет моделирования содержание урана в растворе на выходе из колонки составило $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль, что связано с осаждением урана на поверхности тоберморита преимущественно за счет комплексообразования. В последующий период моделирования наблюдалось увеличение концентрации ионов урана в поровом растворе, что может быть связано с растворением тоберморита за счет выщелачивания ионов кальция. При оценке миграции урана через колонку, содержащую глиняный порошок, было установлено, что содержание радионуклида в поровом растворе на выходе из колонки через 10 лет моделирования составило $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ моль, то есть на 2 порядка меньше, чем при использовании цементного ИББ. В данном случае сорбция урана на глинистых минералах также происходила преимущественно путем комплексообразования. Следует отметить, что несмотря на то, что принятое в модели массовое содержание каолинита в глиняном порошке в два раза больше, чем монтмориллонита, количество адсорбированного на монтмориллоните урана оказалось примерно на порядок больше, чем на каолините. Это объясняется тем, что в кристаллической решетке каолинита отсутствует межслоевое пространство доступное для связывания катионов [2].

Согласно полученным результатам выявлено, что исследуемые материалы ИББ на основе минералов глиняного порошка являются более эффективным сорбентом урана, по сравнению с минералами цементного камня.

Литература:

1. Parkhurst, D.L., Appelo, C. Description of input and examples for PHREEQC version 3: computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey (2013).

2. Семенкова А.С., Ильина О.А., Крупская В.В., Закусин С.В., Доржиева О.В., Покидько Б.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Сорбция радионуклидов на глинистых минералах – компонентах инженерных барьеров безопасности. Вестник Московского Ун-та. Сер.2. ХИМИЯ. 2021. Т. 62. №5., с.425-434.

П-5

РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАО, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ЖИДКОСОЛЕВОГО РЕАКТОРА

Басова А.А.,[а] **Гербер Е.А.**,[б] **Неволин Ю.М.**,[а,б] **Петров В.Г.**[а]

[а]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119992, Москва, Ленинские горы 1 стр.3, e-mail: anna.basova@chemistry.msu.ru
[б]Институт физической химии и электрохимии РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31 корп.4

Развитие ядерной энергетики ставит новые задачи перед всем миром, в том числе и в области обращения с радиоактивными отходами. Разрабатываемые концепции по замыканию ядерного топливного цикла включают в себя не только регенерацию топлива и дальнейший его возврат в цикл, но и извлечение долгоживущих минорных актинидов и последующее их «дожигание» в жидкосолевых реакторах. В реакторах такого типа рабочим телом является расплав солей. В качестве соли рассматриваются два эвтектических состава: FLiNaK (фториды литий, натрия, калия) и FLiBe (фториды лития и бериллия). На данный момент нет простых и надежных способов перевода радиоактивных отходов, состоящих из смеси фторидов продуктов деления (щелочноземельные металлы, цезий, редкоземельные и благородные металлы и др.), в устойчивую для иммобилизации форму.

В данной работе синтезированы образцы, представляющие собой эвтектическую смесь FLiNaK с CsF/SrF_2 (до 30 мас.%) и бентонита природного неочищенного. Образцы в виде таблеток отжигали при различных температурах (700-1000 °C). С помощью порошковой рентгеновской дифракции в двух режимах нагрева (*ex-situ* и *in-situ*) определен фазовый состав образцов. Для большинства соединений основными фазами являются диоксид кремния, силикаты и алюмосиликаты щелочных металлов, магния и кальция. Исследование процессов, протекающих при нагревании, было выполнено с помощью термогравиметрии (ТГ) с масс-спектрометрией выделяющихся газообразных компонентов. Результаты ТГ показали, что наиболее значимые превращения завершаются при температуре ~700 °C, что совпадает с данными РФА с *in-situ* нагревом. Связывание фтора с составляющими глины происходит при температурах ниже 800 °C. С увеличением температуры начинает выделяться фтороводород. Таким образом, оптимальным для синтеза выбран температурный диапазон 650-800 °C. Все образцы из этого диапазона обладают высокой механической прочностью (>9 МПа) и химической стойкостью при 25 °C (скорость выщелачивания цезия < 10^{-5} г/(см^2·сут)). Элементный состав образцов и распределение элементов в них установлено при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Обнаружено, что области с наибольшей концентрацией фтора совпадают с областями с наибольшей концентрацией кальция и магния. Это свидетельствует о связывании фтора в виде фторидов щелочноземельных металлов или других фторсодержащих фаз, что подтверждается результатами фазового анализа образцов с добавлением соединений кальция. Введение таких соединений повышает температуру начала выделения HF, снижает коррозионное воздействие на материалы при получении таких матриц, увеличивает прочность образцов и уменьшает выщелачивание цезия. По данным СЭМ установлено, что цезий распределяется в образцах одинаково с калием в алюмосиликатах.

Также показана возможность получения образцов с помощью метода искрового плазменного спекания. Данный метод позволяет получить матрицы с аналогичными характеристиками, обеспечивая более равномерное распределение элементов, при этом значительно ускоряя процесс синтеза и увеличивая объем получаемой матрицы.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования материалов на основе бентонитовой глины для иммобилизации фторидных РАО.

П-6

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Бахия Т., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н.

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, 1, строение 10;
e-mail: 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. Одной из нерешенных проблем ядерной энергетики на сегодняшний день также является очистка водных растворов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от органических загрязнителей. Использование жидкостной экстракции на стадиях переработки ядерного топлива приводит к частичному растворению органических веществ в водном растворе, что сильно затрудняет дальнейшее обращение с ним. В данной работе предлагается использование углеродных материалов с высокой удельной поверхностью для очистки азотнокислых растворов от растворенного трибутилфосфата (ТБФ).

Методом активации углеродных прекурсоров (активированный восстановленный оксид графена (а-ВОГ), активированный биочар (а-биочар)) были получены материалы для эффективной сорбции органических веществ. Была исследована сорбция ТБФ в 0,5 и 3М HNO_3. Концентрация ТБФ в растворе определялась с использованием масс-спектрометрии с ионизацией индуктивно-связанной плазмой. Были получены рекордные значения коэффициентов распределения (K_d) ТБФ в 0,5М HNO_3, которые составили 22500±1400 и 22400±1500 мл/г для а-ВОГ и а-биочар соответственно (Табл.1). Также для сравнения были протестированы и коммерчески доступные материалы: активированный и пористый углерод (Табл.1). В исследуемых образцах наблюдается увеличение K_d по мере увеличения удельной площади поверхности образцов ($S_{уд.}$), что позволяет сделать вывод о том, что значение $S_{уд.}$ играет ключевую роль в изучаемых процессах. В растворе 3М HNO_3 сорбция значительно понижается из-за частичного окисления поверхности углеродных материалов. Сорбции катионов радионуклидов при этом в обоих растворах кислот не наблюдается.

Была предложена эффективная схема регенерации синтезированных углеродных материалов после сорбции органических веществ, заключающаяся в температурной обработке при 300°С в течение 1 часа с последующей промывкой водой. После регенерации также наблюдается высокая сорбция ТБФ из азотнокислых растворов.

Таблица 1. Полученные данные для углеродных материалов

Название	K_d, мл/г	$S_{уд.}$, м^2/г
а-биочар	22 500 ± 1400	2 850
а-ВОГ	22 400 ± 1500	2 900
активированный углерод (комм.)	16 600 ± 1900	2 310
пористый углерод (комм.)	6 750 ± 680	2 010

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

П-7

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СТРОНЦИЯ-90 В ЦЕЛЯХ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЕ

Большакова И.А., Ларенков А.А.

ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А. И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Живописная улица, 46, 123098, e-mail: iren_bolshakova2000@mail.ru

Стронций-90, являясь одним из основных продуктов переработки облученного ядерного топлива, относится к биологически значимым радионуклидам и характеризуется высокой токсичностью. Извлечение стронция-90 из радиоактивных отходов может способствовать оптимизации завершающей стадии ядерно-топливного цикла, так как именно на долю стронция-90 и цезия-137 приходится до 90% тепловыделения высокоактивных отходов после нескольких лет выдержки отработавшего ядерного топлива. Образующийся при распаде стронция-90 дочерний изотоп иттрий-90 является одним из ключевых терапевтических радионуклидов и широко используется в таких методах ядерной медицины как таргетная радионуклидная терапия, радиоиммунотерапия, радиосиновэктомия и внутриартериальная радиоэмболизационная терапия.

При разделении генетической пары $^{90}Sr/^{90}Y$ главной задачей является достижение высокой радионуклидной чистоты получаемых растворов иттрия-90 для успешного и безопасного применения препаратов, синтезируемых на его основе. В соответствии с фармакопейными стандартами примесь стронция-90 в растворах иттрия-90 для синтеза радиофармпрепаратов должна быть не более 0,002 % от активности иттрия-90, поскольку стронций-90, являясь аналогом кальция, имеет свойство накапливаться в костной ткани и приводит к существенным дозовым нагрузкам на костный мозг.

В данной работе предложена методика разделения пары $^{90}Sr/^{90}Y$ на твердофазных экстрагентах, которая сочетает в себе селективность жидкостной экстракции и простоту операций колоночной хроматографии. Подтверждена пригодность оригинальной смолы OASIS-HLB (Waters, США), импрегнированой ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК, HDEHP), для выделения иттрия-90 из смеси $^{90}Sr/^{90}Y$. В тандеме с HLB-HDEHP для дополнительной очистки растворов иттрия-90 предложено использовать твердофазный экстрагент TK221 (TrisKem International, Франция), который представляет собой импрегнированную на инертный носитель смесь дигликольамида и фосфиноксида.

Определены оптимальные условия разделения генераторной пары на твердофазных экстрагентах. Разработана схема последовательного выделения иттрия-90 на HLB-HDEHP и TK221. Показана высокая эффективность разделения генераторной пары $^{90}Sr/^{90}Y$, которая характеризуется стабильными выходами дочернего радионуклида (>80%). Примесь стронция-90 в продукте была измерена методом γ-спектрометрии по тормозному излучению равновесного иттрия-90 и составляла не более 0,002%.

На примере векторной молекулы DOTA-TATE показано, что получаемые по разработанному способу растворы иттрия-90 пригодны для синтеза радиофармпрепаратов надлежащего качества.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФМБА России, НИОКТР 122031100121-4.

П-8

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАОЛИНИТ-МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ БАРЬЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бомчук А.Ю., Жаркова В.О.

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

В настоящее время в России имеется опыт применения глинистых механоактивированных смесей в качестве буферных материалов при выводе из эксплуатации объектов ядерного наследия. В данной работе приведены сорбционные свойства таких барьерных смесей, изготовленных различными производителями на основе глин Сарайбашского, Биклянского, Динозаврового и Кампановского месторождений. Все исследуемые материалы характеризуются близким содержанием глинистых минералов (70±3%), но различаются по соотношению основных минералов (монтмориллонита и каолинита), а также содержанию иллита.

Таблица 1. Минеральный состав барьерных материалов по данным РКФА, масс.%

№ смеси	Монтмориллонит	Каолинит	Иллит	Кварц	КПШ	Плагиоклазы
1	26	40	7	14	-	13
2	32	27	9	19	3	10
3	36	27	5	16	9	7
4	40	33	1	19	3	4
5	31	39	1	14	7	8

Коэффициенты распределения (K_d) ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{233}U, ^{237}Np, ^{239}Pu, ^{241}Am на образцах барьерных смесей при сорбции из модельной пресной воды определены в соответствии с методикой ФР.1.31.2022.44412 «Методика измерения коэффициентов распределения радионуклидов для характеризации барьерных глинистых материалов».

Таблица 2. Значения K_d радионуклидов на барьерных материалах, $см^3/г$

№ смеси	^{90}Sr, $K_d \cdot 10^2$	^{137}Cs, $K_d \cdot 10^3$	^{233}U, $K_d \cdot 10^2$	^{237}Np, $K_d \cdot 10$	^{239}Pu, $K_d \cdot 10^4$	^{241}Am, $K_d \cdot 10^4$
1	1,4±0,3	10±5	5,3±1,1	18±4	7,4±3,7	2,2±1,1
2	1,8±0,4	18±9	4,0±0,8	6,0±1,2	5,0±2,5	1,7±0,9
3	1,5±0,3	13±7	10±2	15±3	7,1±3,5	2,1±1,0
4	2,8±0,6	4,3±0,9	1,2±0,2	5,9±1,2	2,1±1,0	1,7±0,8
5	3,2±0,6	3,4±0,7	5,2±1,0	6,0±1,2	2,9±1,5	1,6±0,8

Довольно высокое суммарное содержание глинистых минералов в составе исследуемых образцов обеспечивает практически количественную сорбцию цезия, плутония и америция. Значения коэффициентов распределения стронция на образцах 4 и 5, содержащих, в том числе, Na-монтмориллонит, почти в два раза выше по сравнению с другими барьерными смесями. Для цезия, наоборот, значения K_d на этих материалах в несколько раз ниже. Нептуний лучше сорбируется образцами смесей 1 и 3, изготовленных на основе глины Биклянского месторождения. Таким образом, зная радионуклидный состав загрязнений ядерно- и радиационно опасного объекта, можно выбрать барьерный материал, обладающий наиболее высокой сорбционной способностью по отношению к тем или иным радионуклидам.

П-9

УСТОЙЧИВОСТЬ ИМИТАТОРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В ОБЛУЧЕННОМ ЯДЕРНОМ ТОПЛИВЕ, К ОКИСЛЕНИЮ НА ВОЗДУХЕ И В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Волгин М.И.

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

Данная работа посвящена изучению поведения «белых включений» в процессах переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). «Белые включения» это металлические частицы в ОЯТ, образованные молибденом, технецием и благородными металлами (БМ). Пятерной сплав Mo-Tc-Ru-Rh-Pd, также известный как ε-фаза, образуется в оксидном ОЯТ, в то время как интерметаллиды U(БМ)3 в основном находятся в нитридном ОЯТ. Известно, что эти фазы вызывают образование осадков в процессе растворения и могут включать в себя делящиеся материалы.

Были синтезированы два образца ε-фазы: $Mo_{0.2}Re_{0.1}Ru_{0.6}Rh_{0.05}Pd_{0.05}$ и $Mo_{0.2}Re_{0.05}Tc_{0.05}Ru_{0.6}Rh_{0.05}Pd_{0.05}$ – и четыре образца интерметаллида $U(БМ)_3$: $U(Ru_{0.66}Rh_{0.17}Pd_{0.17})_3$, $U(Ru_{0.17}Rh_{0.66}Pd_{0.17})_3$, $U(Ru_{0.17}Rh_{0.17}Pd_{0.66})_3$ и $U(Ru_{0.33}Rh_{0.33}Pd_{0.33})_3$.

Дифференциальная сканирующая калориметрия в токе воздуха показала, что в условиях, характерных для волоксидации (400 – 450 °C), ε-фаза устойчива к окислению, а $U(БМ)_3$ достаточно легко окисляются до U_3O_8 и оксидов БМ.

При моделировании условий высокотемпературной волоксидации (1000 °C) было выявлено, что распространение летучего MoO_3 может быть эффективно остановлено температурным градиентом, в то время как летучие оксиды рутения и технеция могут распространяться в холодные участки печи (<100 °C).

В процессах выщелачивания концентрированной азотной кислотой оба образца ε-фазы продемонстрировали высокую коррозионную устойчивость. Однако характер кривых выщелачивания образцов достаточно сильно различался, как и поведение технеция и рения. Последнее ставит под вопрос использования рения в качестве имитатора технеция в экспериментах по выщелачиванию ε-фазы.

Выщелачивание $U(БМ)_3$ в первую очередь определялось содержанием палладия. Обогащённые по палладию фазы полностью растворялись в 8M HNO_3, переводя с собой в раствор обычно устойчивые к растворению родий и рутений. Фазы, обогащённые по рутению и, особенно, родию, показали значимую устойчивость в 8M HNO_3.

П-10

ВМЕЩАЮЩИЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ФРАКЦИЙ ТЕХНЕЦИЯ И ТЕХНЕЦИЯ-НЕПТУНИЯ

Газданова А.В., Корченкин К.К., Орлова В.А., Лавина Н.В.

АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр-н Орлова роща, д. 1, к. 6, 188300
e-mail: annagazdanova@khlopin.ru

Технология переработки ОЯТ нового поколения предусматривает проведение фракционирования с получением фракций значимых радионуклидов и их последующим отверждением. Такой подход повышает радиационную безопасность и экономическую эффективность технологии за счет минимизации удельных объемов всех видов РАО, в первую очередь высокоактивных, подлежащих глубинному захоронению.

В настоящей работе объектами исследований являлись фосфаты $Tc_{0,5}Zr_{0,5}P_2O_7$, $Tc_{0,25}Zr_{0,75}P_2O_7$, $Tc_{0,25}Np_{0,25}Zr_{0,5}P_2O_7$ со структурой пирофосфата циркония (кубическая ячейка, пр.гр. Pa-3), которые предназначены для иммобилизации фракций технеция и технеция-нептуния.

Синтез порошков осуществляли золь-гель методом и представлял собой многостадийный процесс. Фазовый состав (таблица 1) исследовали методом рентгеновской дифракции. Съемку рентгенограмм выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance в диапазоне углов отражения 2θ от 10 до 70°, CuK_α излучение. Конечные монофазные продукты кубического строения образовывались при 600 °С. Анализ параметров ячеек позволил сделать вывод о вхождении катионов Tc и Np в состав структуры.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа

Температура синтеза	Состав		
	$Tc_{0,5}Zr_{0,5}P_2O_7$	$Tc_{0,25}Zr_{0,75}P_2O_7$	$Tc_{0,25}Np_{0,25}Zr_{0,5}P_2O_7$
	Фаза		
90 ºС	$NH_4H_2PO_4$ NH_4TcO_4 $Zr(HPO_4)_2(H_2O)$	NH_4TcO_4 $Zr_2O(PO_4)_2$, $ZrH_2PO_4(PO_4)$ $(H_2O)_2$	$NH_4(NpO_2)(PO_4)(H_2O)_3$ $Zr(HPO_4)_2(H_2O)$ NH_4TcO_4 $(NH_4)_4HP_3O_{10}$
300 ºС	ZrP_2O_7 $Zr(HPO_4)_2(H_2O)$ NH_4TcO_2	$(Zr,Tc)(PO_4)(NH_4)(HPO_4)$ $Zr(HPO_4)_2(H_2O)$	TcO_2 ZrP_2O_7 $NH_4H_2PO_4$ $NH_4(NpO_2)(PO_4)\cdot 3H_2O$
600 ºС	$(Zr,Tc)P_2O_7$	$(Zr,Tc)P_2O_7$	$(Zr,Tc,Np)P_2O_7$
800 ºС	$(Zr,Tc)P_2O_7$	$(Zr,Tc)P_2O_7$	$(Zr,Tc,Np)P_2O_7$

Исследование гидролитической устойчивости порошков проводили методом длительного выщелачивания в статических условиях. Наилучшие значения степени выщелачивания получены для совместной матрицы нептуния и технеция: Tc - 0,03 %, Np – 0,008 %, Zr - 0,0006 %.

Работа выполнена по заказу АО «Наука и инновации».

П-11

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ An(III) И Ln(III) НА ОСНОВЕ N,O-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ В СОЧЕТАНИИ С ГИДРОФОБНЫМИ АНИОНАМИ

Герасимов М.А.[1], Койфман М.И.[1], Евсюнина М.В.[1], Борисова Н.Е.[1], Матвеев П.И.[1]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3.
E-mail: mishasmt@mail.ru

Разделение Am(III), Cm(III) и лантаноидов (III) – одна из ключевых задач для реализации концепции фракционирования и трансмутации при обращении с высокоактивными отходами (ВАО). Данные элементы обладают близкими физико-химическими свойствами [1] и наиболее подходящим методом для их разделения в химической технологии является жидкостная экстракция.

Одним из основных направлений в этой области является разработка высокоселективных экстрагентов. N,O-донорные лиганды в сочетании с полярными фторированными органическими растворителями, например **Ф-3** (рис. 1.г), одни из перспективных классов экстрагентов для решения этой цели [2,3].

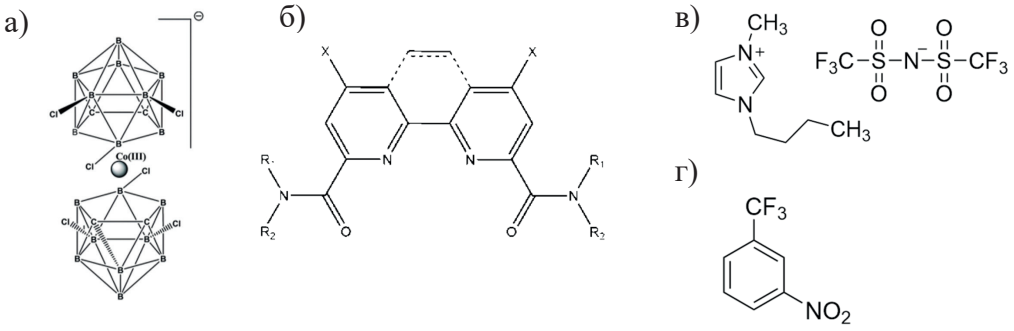


Рисунок 1. Структурные формулы: Хлорированный дикарболлид кобальта (III) **CCD⁻ (а)**, N,O-донорный лиганд **(б)**, 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметансульфонил)имид **C_4mimNTf_2 (в)**: *м*-нитробензотрифторид **Ф-3 (г)**.

В данном исследовании мы изучили возможности модификации экстракционных систем для разделения *f*-элементов на основе диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и диамидов 2,2'-дипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (рис. 1. б) путем введения гидрофобных анионов в органическую фазу. Хлорированный дикарболлид кобальта (**CCD⁻**) (рис. 1. а) и бис(трифторметансульфонил) имид (**NTf_2^-**) с использованием ионной жидкости **C_4mimNTf_2** в качестве источника анионов (рис.1. в), являются синергетическими добавками в данных системах. Особое внимание было уделено установлению механизма комплексообразования и форм минорных актинидов и лантанидов.

Литература

1. P. Zsabka, A. Wilden, K. Van Hecke, G. Modolo, M. Verwerft, T. Cardinaels, *Journal of Nuclear Materials*, 581 (2023) 154445.
2. V. Babain, M. Alyapyshev, C. Ekberg, T. Todd, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 41:3 (2023) 253.
3. M.V. Evsiunina, P.I. Matveev, S.N. Kalmykov, V.G. Petrov, *Moscow University Chemistry Bulletin*, 76 (2021) 287.
4. M.A. Gerasimov, A.S. Pozdeev, M.V. Evsiunina, P. Kalle, N.R. Yarenkov, N.E. Borisova, P.I. Matveev, *Inorganic Chemistry*, 63:4 (2024) 2109.

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

П-12

ОЧИСТКА НЕЦЕЛЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ТОПЛИВА ОТ АМЕРИЦИЯ

Гусев Н.В.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат», 662972, Красноярский край, г. Железногорск, ул. Ленина, д.53, NiVaGusev@sibghk.ru

При производстве смешанного уран-плутониевого топлива происходит образование радиоактивных отходов различного состава, которые непригодны для прямого захоронения в виду их высокой активности. Основной вклад в активность вносит ^{241}Am, образование которого происходит вследствие распада плутония-241. Для снижения класса опасности образуемых высокоактивных отходов целесообразно проводить их очистку от америция, с последующим использованием его в гражданской индустрии.

В настоящее время известны сорбционные методы извлечения америция из растворов с использованием ионообменных сорбентов на основе N,N,N’,N’-тетра-н-октиалмида дигликолиевой кислоты [1]. Однако данный способ имеет недостаток ввиду использования дорогостоящих веществ, таких как компонент активной группы - N,N,N’,N’-тетра-н-октиалмид дигликолиевой кислоты.

Целью работы являлось проведение исследований по изучению возможности извлечения америция из отходов производства смешанного уран-плутониевого топлива методом оксалатного осаждения.

Согласно литературным данным растворимость оксалата америция зависит от концентрации щавелевой и азотной кислоты в системе [2]. При увеличении концентрации HNO_3 растворимость оксалата америция повышается. При фиксированном содержании азотной кислоты с увеличением концентрации щавелевой кислоты растворимость оксалата америция уменьшается, за исключением области низких концентраций HNO_3, при концентрации щавелевой кислоты в диапазоне от 10 до 70 г/л растворимость возрастает вследствие образования растворимых оксалатных комплексов.

Для достижения поставленной цели проводили исследования по изучению степени осаждения оксалата америция в области низких концентраций азотной кислоты (менее 63 г/л) и при концентрации щавелевой кислоты в диапазоне от 10 до 70 г/л, и степень соосаждения плутония.

В результате получены данные по степени осаждения оксалата америция из отходов производства смешанного уран-плутониевого топлива, а также массовой доли америция в образующемся оксалатном продукте.

Литература

1. Истомина Н.М., Козлов П.В., Усолкин А.Н., Дворянчикова Е.М. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2022. Т. 22, № 2. С. 155-164

2. Матюха В. А., Матюха С. В. Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов 3-е изд., перераб. и доп. — М.: ИздАт, 2008. — 608 с.

П-13

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ГЛУБИННОГО ЗАХОРОНЕНИЯ ЖИДКИХ ОТХОДОВ

Дедюлин И.Н., Василевский П.Ю., Иванова А.А., Ермакова Д.А.

АО ВНИПИпромтехнологии, 115409, Москва, Каширское шоссе 33,
e-mail: dedyulin.i.n@vnipipt.ru

Цель работы - освещение современного состояния глубинного захоронения жидких отходов.

Принципиальная возможность закачки жидких отходов предусмотрена и регламентируется законодательством РФ. В частности, это один из видов недропользования - строительство и эксплуатация подземных сооружений для захоронения отходов производства и потребления I-V классов опасности (объектов захоронения отходов). Данный вид деятельности регламентируется ФЗ «О Недрах», а также рассматривается в ФЗ «Об отходах производства и потребления», Водным Кодексом, «Правилами охраны подземных водных объектов» и другими нормативно-правовыми актами.

Задачами данной работы являются:

- рассмотреть работу действующих полигонов захоронения жидких отходов
- обосновать безопасность метода
- обосновать возможность его дальнейшего применения и развития

Технология размещения (захоронения) промышленных жидких отходов успешно реализована на Калининской АЭС (Тверская область), в ПАО «Пигмент» (Тамбовская область), на объектах захоронения промышленных стоков «Кама-1» и «Кама-2» (Республика Башкортостан), АО «ОХК Уралхим» (Кировская область), ОАО «Чепецкий механический завод» (Удмуртская Республика) и др. В настоящее время имеется около 10 установок (полигонов или пунктов) для закачки отходов различных отраслей промышленности в глубокие водоносные горизонты. Принципиальная схема закачки приведена на рисунке 1.

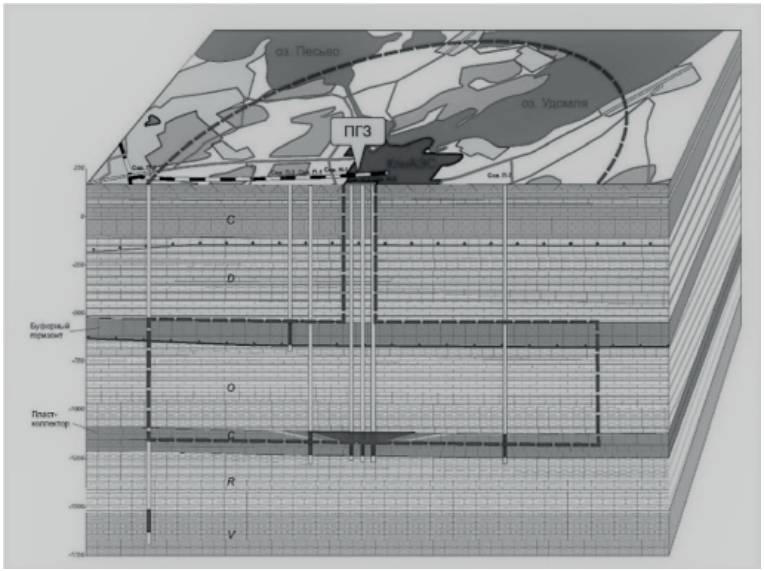


Рисунок 1. Принципиальная схема размещения отходов на Калининской АЭС

При реализации технологии глубинного захоронения жидких отходов достигаются значительные экономический и экологический эффекты. Затраты на создание систем глубинной закачки жидких отходов значительно ниже затрат на применение технологий их переработки.

П-14

СРАВНЕНИЕ РАЗНОРАДИКАЛЬНЫХ ФОСФИНОКСИДОВ В ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ: ЭКСТРАКЦИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЯ, КОНДУКТОМЕТРИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Домников К.С., **Матвеев П.И.**

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

Цель работы: Исследование экстракционных систем на основе разнорадикальных фосфиноксидов в двух растворителях различной полярности (F-3 и октан) для определения влияния полярности растворителя на комплекообразование и экстракционную способность. Анализ исследуемых экстракционных систем с использованием спектрофотомерии, ЯМР-спектроскопии и измерения проводимости, подтверждение экспериментальных результатов с помощью расчётов энергии комплексообразования.

Выводы на основе результатов работы:

1. Исследована способность фосфиноксидов с гексильными и октилими заместителями к экстракции редкоземельных элементов РЗЭ и пары Am/Eu в двух растворителях с разной полярностью: октан и F-3.

2. Определены коэффициенты распределения при экстракции РЗЭ и Am/Eu. Результаты показали лучшую эффективность экстракции в менее полярном растворителе (октан), что нетипично для полидентатных лигандов.

3. Определены сольватные числа для пары Am/Eu. В обоих растворителях сольватные числа равны 2, за исключением системы с европием в F-3, где возможно присутствует смесь комплексов с отношением лиганд:металл 1:1 и 1:2, поэтому сольватное число для этой системы равно 1.5. Однако общая стехиометрия комплексов определена как 2:1.

4. Была произведена оптимизация геометрии и расчет энергии комплексообразования в аналогичных растворителях нитробензоле и гексане (аналоги F-3 и октана). По данным расчётов энергия комплексообразования ниже в неполярных растворителях.

5. Исследование методом спектроскопии поглощения комплексов фосфиноксидов с неодимом показало различия в пиках при 740 и 745 нм, более выраженные в октане.

6. Анализ сдвигов 31P ЯМР-спектров между чистыми фосфиноксидами и их комплексом с лантаном в F-3 и октане показал более сильное связывание в менее полярном растворителе.

7. Измерения электропроводности показали почти нулевые значения в октане и десятки единиц в F-3, что свидетельствует о меньшей стабильности комплексов в полярном растворителе.

Литература

1. Han B. et al. Extraction of HNO3 and some ions with tributyl phosphate (TBP)-mixed trialkyl phosphine oxides (TRPO)/kerosene //Chemical Engineering Communications. – 2003. – Т. 190. – №. 10. – С. 1379-1394.
2. De Jesus K. et al. Extraction of lanthanides and actinides present in spent nuclear fuel and in electronic waste //Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Т. 336. – С. 116006.
3. Alyapyshev M. Y., Babain V. A., Ustynyuk Y. A. Recovery of minor actinides from high-level wastes: modern trends //Russian Chemical Reviews. – 2016. – Т. 85. – №. 9. – С. 943.
4. Matveev P. I. et al. A first phosphine oxide-based extractant with high Am/Cm selectivity //Dalton Transactions. – 2019. – Т. 48. – №. 8. – С. 2554-2559.

П-15

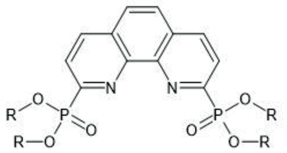
ФТОРЗАМЕЩЕННЫЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНДИФОСФОНАТЫ: ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Евсюнина М.В.,[а] Матвеев П.И.,[а] Калле П.,[б] Борисова Н.Е.[а]

[а]МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, 1
[б]ИОНХ им. Н.С. Курнакова, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31
e-mail: mashko-ya-e@mail.ru

Ядерная энергетика является важным источником энергии с низкими выбросами углекислого газа. Однако для ее дальнейшего устойчивого развития критически важно решить проблему обращения с высокоактивными отходами, образующимися в результате PUREX-процесса. Для минимизации радиотоксичности высокоактивных отходов была предложена концепция фракционирования и трансмутации. Ее основная идея заключается в выделении минорных актинидов (Am, Cm, Np) и их превращении в радионуклиды с меньшими периодами полураспада в реакторах на быстрых нейтронах. Основная сложность реализации данной концепции — разделение трехвалентных актинидов и лантаноидов (Ln) из-за схожести их физико-химических свойств. Наиболее приемлемым методом для этого в промышленной технологии является жидкостная экстракция. Фосфорсодержащие N,O-донорные экстрагенты привлекают внимание ученых в последнее время. Они содержат жесткие атомы кислорода в группе P=O, которые обеспечивают связывание с трехвалентными f-элементами, в сочетании с мягкими ароматическими атомами азота, которые отвечают за селективность к Am(III) в присутствии лантаноидов(III).

В данной работе были изучены экстракционные свойства новых дифосфонатов на основе фенантролина, содержащих электроноакцепторные атомы фтора в алкильных заместителях, по отношению к трехвалентным *f*-элементам. Также была изучена экстракция азотной кислоты для экстракционных систем на основе данных лигандов. Было показано, что замена одного атома водорода на атом фтора в этильном заместителе дифосфоната приводит к снижению сродства лигандов к катионам металлов. Замена двух атомов водорода приводит к снижению сродства лигандов как к катионам металлов, так и к протонам.



L1: R = CH_2CH_3
L2: R = CH_2CH_2F
L3: R = CH_2CHF_2

Было изучено комплексообразование в среде ацетонитрила с помощью спектрофотометрического титрования для $Nd(NO_3)_3$ и $Eu(NO_3)_3$ и было показано образование комплексов только состава Ln:L 1:1 как для L2, так и для L3.

Также были получены монокристаллы комплексных соединений дифосфонатов с нитратами лантаноидов(III) и изучены методом рентгеноструктурного анализа. Была показана возможность образования комплексов состава $L{\bullet}Ln(NO_3)_3$, в котором координационное число лантаноида равно 10, а координация осуществляется путем связывания с тетрадентатным лигандом через два атома азота фенантролинового ядра и два атома кислорода фосфонатных групп, а также тремя бидентатными нитратными группами. Также была показана возможность образования биядерных комплексов, в которых тетрадентатные лиганды участвуют в мостиковом режиме координации за счет частично гидролизованной фосфонатной группы, в результате чего координационное число лантаноида равно 9.

Таким образом, данная работа дает более детальное понимание о влиянии электроноакцепторных групп в структуре молекулы на экстракционные и координационные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект №20-73-10076.

П-16

ЭКСТРАКЦИЯ Cs-Sr РАСТВОРАМИ 1,3-ДИОКТИЛОКСИКАЛИКСАРЕН-4 КРАУН-6 И ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-ДИЦИКЛОГЕКСИЛ-18-КРАУН-6 В ФТОРИРОВАННЫХ СПИРТАХ

Ерохин И.А., **Бабаин В.А.**

АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский проспект, 28
e-mail: iliaerokhin@yandex.ru

Каликсаренкраунэфиры эффективно экстрагируют цезий, а краун эфиры – стронций из кислых растворов. Наиболее часто как разбавители используются алифатические спирты, как правило, октанол [1]. Экстракционная смесь на основе каликскраун-эфира и краун-эфира в октаноле предложена для совместной экстракции цезия и стронция [2]. Известно, что фторированные спирты повышают коэффициенты распределения стронция по сравнению с алканолами [3].

Целью работы было проверить возможность извлечения цезия каликсаренкраунэфирами с использованием в качестве разбавителя фторированных спиртов (1,1,5-тригидрооктафторпентанола-1 - N-2 и 1,1,7-тригидро-додекафтор-гептанола-1 - N-3).

Показано, что при экстракции цезия смесью диоктил каликс-4-краун-6 (ККЭ) и ди- трет-бутилдициклогексил-18-краун-6 (КЭ) в N-2 и N-3 из 1 моль/л азотной кислоты, коэффициенты распределения растут при росте концентрации ККЭ и не изменяются при изменении концентрации концентрации КЭ, что совпадает с данными [2]. Для 0,025 М ККЭ + 0,05 М (КЭ) в фторированных спиртах коэффициенты распределения цезия составили 93,6 для N-2 , 75,9 для N-3 по сравнению с 4,56 для октанола [2]. Коэффициенты распределения стронция составили 0,58, 0,54 и 3,02 соответственно. При увеличении концентрации азотной кислоты коэффициенты распределения цезия снижаются до 22 при 5 М азотной кислоты.

При концентрации 0,02 ККЭ и 0,15 КЭ обеспечивается извлечение как цезия , так и стронция из 1 М азотной кислоты.

Литература

1. Dozol, J. F., et.al., J. *Incl.Phen.Macr.Chem.*, 2020, 38, 1-22.
2. Sun, T., et.al., Sep. *Sci. Techn.*, 2018, *53(3)*, 503-512.
3. Мамакин И.В. и др. *1706661*, 1992.

П-17

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ МАТЕРИАЛОВ ИББ И СОЛЕВОГО ПЛАВА НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ГЛИНЫ САРАЙБАШСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К СТРОНЦИЮ, УРАНУ И НЕПТУНИЮ

Жаркова В.О., **Бомчук А.Ю.**

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

Безопасность захоронения солевого плава, образующегося при переработке кубовых остатков на АЭС, может быть обеспечена размещением упаковок с ним в специальных железобетонных контейнерах и правильным выбором материалов для создаваемой в ПЗРО системы защитных барьеров [1]. В том числе следует учитывать изменение химического состава подземных вод под воздействием компонентов материалов ИББ (бетон, внешние и внутренний глинистые барьеры) и солевого плава, которое, вероятно, окажет влияние на защитные свойства глинистых барьерных материалов по отношению к выщелачиваемым из РАО радионуклидам.

В данной работе приведено сравнение сорбционных свойств бентонитоподобной глины месторождения «Сарайбашское» по отношению к ^{90}Sr, ^{233}U и ^{237}Np в системах с: 1) модельной водой, соответствующей по составу подземным водам в зоне предполагаемого размещения ПЗРО – МВ, 2) модельными растворами подземных вод, насыщенных компонентами материалов защитных барьеров (бетон, глины) – МВ-I и солевого плава – МВ-II.

Значения коэффициента распределения стронция снижается в несколько раз и даже на порядок в присутствии выщелатов компонентов барьерных материалов и солевого плава. При сорбции урана и нептуния из модельного раствора, насыщенного компонентами защитных барьеров (МВ-I), наблюдается резкое снижение содержания радионуклидов в жидкой фазе по сравнению с модельной подземной водой (МВ), что, вероятно, свидетельствует о смене сорбционного механизма взаимодействия на сорбционно-осадительный. При этом сорбционная способность Сарайбашской глины по отношению к нептунию в присутствии компонентов солевого плава (МВ-II) также остается значительно выше, чем в системе с модельной подземной водой (МВ), в отличие от урана, для которого показатели сорбции из раствора МВ-II сопоставимы с показателями сорбции из модельной воды МВ.

Таким образом, насыщение модельной подземной воды компонентами барьерных материалов и солевого плава снижает сорбционную способность глины месторождения «Сарайбашское» по отношению к стронцию и увеличивает ее при сорбции нептуния. На сорбционные свойства исследуемой глины по отношению к урану наибольшее влияние оказывает присутствие компонентов ИББ, чем солевого плава.

Литература

1. Сорокин В.Т. *Радиоактивные отходы*, 2019, **2 (7)**, 31-40.

П-18

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ АЭРОЗОЛЬНЫХ ФИЛЬТРОВ НА ОСНОВЕ ТКАНИ ПЕТРЯНОВА С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЯМ

Замалтдинова А.Р., Елисеев К.В., Дмитриева О.С., Васюнина Е.В., Погляд С.С.

АО «Государственный научный центр – научно-исследовательский институт атомных реакторов», 433510, г. Димитровград, ш. Западное, д. 9
e-mail: Salakhova2323@yandex.ru

На объектах атомной энергетики, в частности радиохимических производствах, происходит накопление отработавших аэрозольных фильтров, содержащих ядерные материалы. Сложности переработки и компактизации фильтрующего элемента заключается в том, что в его состав входит перхлорвинил, который содержит большое количество хлора 65-70%[1].

В работе представлены результаты исследования способов переработки отработавших аэрозольных фильтров на основе ткани Петрянова с содержащимися в них ядерными материалами. Первый способ заключался в растворении материала аэрозольного фильтра в ароматических соединениях с последующей фильтрацией полученной суспензии и регенерацией растворителя. Второй способ заключается в разложении фильтра при температуре 500°С, с последующим кислотным растворением сухого остатка.

Растворение фрагмента ткани Петрянова проводили в бензоле и о-ксилоле с последующей фильтрацией на бумажном фильтре «синяя лента». Взвесь, оставшуюся на фильтре, растворяли в азотной кислоте и анализировали. Перешедший в раствор перхлорвинил отделяли путем добавления этилового спирта. Были проведены эксперименты по рециклированию органического растворителя. Фильтр растворяли в органическом растворителе, после чего его либо отгоняли на вакуумной установке с конденсатором, либо сначала осаждали материал фильтра, и затем отгоняли спиртовой раствор. В случае прямой отгонки образовывалась перхлорвиниловая смола.

Эксперименты по термическому разложению отработавшего фильтра проводили в шахтной печи, в которую помещали стальную ячейку с кварцевым тиглем. Проверено 3 варианта термического разложения: в инертной атмосфере, в воздушной атмосфере и в инертной атмосфере с дожиганием в воздушной. Для улавливания отходящей парогазовой фазы были подключены 2 жидкостные ловушки: кислотная и щелочная.

Угольный остаток материала фильтра, после деструкции в воздушной и инертной атмосфере, промывали азотной кислотой, которую анализировали. Определяли распределение ядерных материалов между ловушками и угольным остатком материала фильтра. Анализировали содержание ядерных материалов в золе, полученной после дожигания угольного остатка.

В ходе проведения работы была подтверждена возможность переработки и компактизации фильтрующего элемента отработавших аэрозольных фильтров и последующее выделение ядерных материалов из них.

Литература

1. М.Г. Зиганшин, А.А. Колесник, В.Н. Посохин. Проектирование аппаратов пылегазоочистки. // «Экопресс-ЗМ», 1998, С. 505.

П-19

РАЗНООБРАЗИЕ ФИТОПЛАНКТОНА И МИКРОБИОМА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДОЕМОВ-ХРАНИЛИЩ РАО И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ ДЛЯ ИХ ОЧИСТКИ

Зеленина Д.А., **Сафонов А.В.**

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

В хвостохранилищах и поверхностные хранилищах РАО предприятий ядерно-топливного цикла на сегодняшний день накоплено значительное количество отходов, содержащих как макрокомопненты (преимущественно нитраты, сульфаты, карбонаты) так и среднеживущие (Sr, Cs,) и долгоживущие (U, Pu, Np, Am) радионуклиды эксплуатация поверхностных хранилищ является небезопасным, поскольку не обеспечивают изоляции отходов от окружающей среды и по этой причине они подлежат консервации в соответствии с современной стратегией развития атомной промышленности. На данный момент важной задачей является разработка методов консервации подобных водоемов, которые обеспечивают предотвращение их контакта с поверхностными и подземными водами. Одним из подходов комплексной очистки водной фазы от соединений азота, серы, растворенных и взвешенных радионуклидов, способствующий их переходу в донные отложения и дальнейшей минерализации является биологический. Даже в водоемах с высоким солесодержанием в летнее время активно развиваются зеленые водоросли и цианобактерии, способные участвовать в переносе радионуклидов в донные отложения и создавая дефицит кислорода, способствующий восстановлению урана, технеция, нептуния и их переходу в малорастворимые формы. В донных отложениях за счет жизнедеятельности хемотрофной микрофлоры может происходить формирование восстановительного биогеохимического барьера на основе железистых, сульфидно-железистых, фосфатных и карбонатных минеральных фаз. Контролируемое стимулирование фототрофных организмов в толще воды и хемотрофных в донных отложениях путем внесения необходимых биофильных элементов (P, S, N) может существенно повысить их продуктивность и способствовать ускорению очистки водной фазы и увеличению иммобилизации радионуклидов в иле.

В данной работе на примере хранилища ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» в лабораторных условиях подобраны условия и показана роль интенсификации фитопланктона путем добавления источников серы, фосфора и азота. Анализ пробы, отобранной в период активного развития фитопланктона методом световой оптической микроскопии показал доминирование зеленых одноклеточных водорослей класса Chlorophyceae. Результаты анализа микробного разнообразия проб воды на основе секвенирования генов 16S рРНК показали наличие в ней представители Cyanobacteria (15%), из которых доминирующими были семейства Cyanobiaceae (13,6%), Nodosilineaceae (0,8%) и Microcystaceae (0,5%). В донных отложениях обнаружены сульфатредуцирующие и железовосстанавливающие анаэробные микроорганизмы, способные формировать осадки на основе сульфидных и железистых минералов. Проведен расчет доминирующих геохимических минеральных фаз, обеспечивающих формирование биогеохимического барьера для иммобилизации радионуклидов в донных отложениях. Полученные в результате исследования данные являются фундаментальным базисом для разработки новых подходов очистки водной фазы водоемов-хранилищ РАО, позволяющей безопасно сливать ее в открытую гидросеть и созданию биогеохимического барьера в донных отложениях, предотвращающих риски миграции радионуклидов в подземные воды.

П-20

УРОВНИ ОБЛУЧЕНИЯ НАСЕЛЕНИЯ РАДОНОМ ВБЛИЗИ ОБЪЕКТОВ ЯДЕРНОГО НАСЛЕДНИЯ

Карл Л.Э.,[а] Лащенова Т.Н.,[б] Губанова Ю.К.,[а,б] Кайгородов Е.И.,[а] Мнацаканян М.Р.[а]

[а]ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России, 123182, Москва г, Щукинская ул, д.40,
e-mail: lidiakarl@yandex.ru
[б]ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурнзаняна ФМБА России,
123098, Москва г., Живописная ул., д. 46, корп. 8

Наибольший вклад в суммарную годовую эффективную дозу облучения (СГЭД) населения вносят природные источники ионизирующего излучения, основным из которых является газ радон (^{222}Rn) и его дочерние продукты распада (ДПР). Основными путями поступления ^{222}Rn в воздух помещений являются грунты, содержащие естественные радионуклиды (ЕРН), геологические разломы на территории, а также строительные материалы. Доказано, что ^{222}Rn, как потенциальный инициатор рака лёгких, стоит на втором месте после курения.

Существуют потенциально радоноопасные территории, которые возникли при создании ряда отраслей промышленности и военно-промышленного комплекса, и привели к формированию когорты населения, у которых формируется дозовая нагрузка за счет ЕРН. В данной работе в качестве объектов исследования выбрали территории объектов ядерного наследия, где располагаются предприятие по добыче золота и монацита (города Балей, Забайкальского края) и выведенное из эксплуатации предприятие по добыче урана ЛПО Алмаз (Лермонтов Ставропольского края).

Поэтому **целью настоящей работы** оценка потенциальной опасности для нахождения населения на территории за счет содержания радона в жилых и общественных зданиях городов Балей и Лермонтов.

Материалы и методы. Отбор проб воздуха проводили в помещениях жилых и общественных зданий интегральным методом с помощью трековых детекторов. Фиксировали количество треков от альфа-частиц, измерение проводили электроискровым методом с помощью счетчика треков АИСТ-4 из комплекта аппаратуры «ТРЕК-РЭИ-1М», далее оценивали объемную активность радона ($ОА_{Rn}$), затем рассчитывали среднегодовую эквивалентную равновесную объемную активность радона ($ЭРОА_{Rn}$), проводили статистическую обработку данных. Потенциальные уровни облучения для населения рассчитывали по $ЭРОА_{Rn}$.

Результаты. Для жилых и общественных зданий рассчитали медиану $ЭРОА_{Rn}$ в помещениях г. Балей, которая составила 94 – 120 (med=107) Бк/м^3; $ЭРОА_{Rn}$ снижается в помещениях по мере увеличения этажа здания: при среднем значении на 1 этажах – 123 Бк/м^3, максимальное составляет 2087 Бк/м^3(что превышает норматив до 10 раз). Выявили, что на 2-ом этаже - 92 Бк/м^3, на 3-ем этаже – 88 Бк/м^3, на 4 этажах превышений нет. Средние значения $ЭРОА_{Rn}$ в помещениях зданий г. Лермонтов составляют 111 – 127 (med=119) Бк/м3; $ЭРОА_{Rn}$ снижается в помещениях по мере увеличения этажа здания: при среднем значении на 1 этажах – 153 Бк/м^3, максимальное составляет 1980 Бк/м^3(что превышает норматив до 9,9 раз); на 2-ом этаже -89 Бк/м^3, на 3-ем этаже – 163 Бк/м^3, на 4 и 5 этажах 35 Бк/м^3. Оценили по консервативному сценарию СГЭД по ОСПОРБ-99/2010, получили, что в г. Балей 60 % зданий имеют помещения со СГЭД>10м^{3}в/год (380 помещений); в г. Лермонтов 69 % (1148 помещений). Для этих зданий нужен комплекс радонозащитных мероприятий по изменению ситуации.

П-21

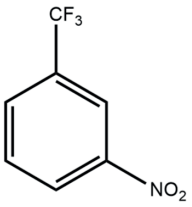
ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ (ТЕТРА-2-ЭТИЛГЕКСИЛ) ДИАМИДОМ ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ (T2EHDGA) В ФТОРИРОВАННЫХ РАЗБАВИТЕЛЯХ

Кенф Е.В., Казанина Д.А.,Бабаин В.А.

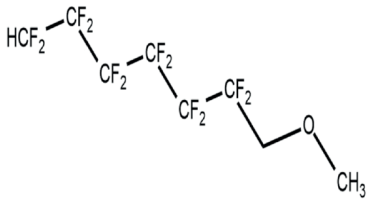
АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский проспект, 28
e-mail: E.V.Kenf@khlopin.ru

Тетраоктилдиамид дигликолевой кислоты (TODGA) перспективный экстрагент для выделения минорных актинидов (МА) и РЗЭ из рафинатов ПУРЕКС-процесса. Его недостаток – возможность образования третьей фазы при насыщении металлом. Ранее было показано, что некоторые фторированные разбавители позволяют избежать образования третьей фазы даже при полном насыщении металлом [1]. Тетра-(2-этилгексил) диамид дигликолевой кислоты (Т2ЭГДГА) также экстрагирует МА и РЗЭ, хотя и с меньшими коэффициентами распределения по сравнению с ТОДГА [2].

Целью данной работы было определить влияние фторированных разбавителей на экстракцию металлов растворами ТОДГА и Т2ЭГДГА и оценить возможность разделения РЗЭ на стадии экстракции. В качестве разбавителей были взяты метанитробензотрифторид (Ф-3) и метилдодекафторгептиловый эфир (DDFHME).



Ф-3



2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилметиловый эфир

Показано, что для Ф-3 для обоих экстрагентов коэффициенты распределения металлов имеют максимум при концентрации азотной кислоты около 3 М, тогда как для DDFHME коэффициенты распределения растут до концентрации 5 М.

Для обоих экстрагентов в Ф-3 достигатеся теоретическая емкость (соотношение металл : лиганд = 1 : 3), без образования третьей фазы. Для раствора 0,1 М Т2ЭГДГА в DDFHME также удается насытить органическую фазу до теоретического значения, а 0,1М раствор ТОДГА образует третью фазу при насыщении около 60% теоретического.

Изучена экстракция РЗЭ и америция из модельного раствора рафината при различных концентрациях азотной кислоты. (1-3 М HNO3). Для 0,1М растворов Т2ЭГДГА как в Ф-3, так и в DDFHME коэффициенты распределения РЗЭ и америция больше 1.

При переходе от Ф-3 к DDFHME отмечено увеличение сольватных чисел для РЗЭ и америция . Так, для европия при экстракции 0,1 М Т2ЭГДГА в Ф-3 сольватное число равно 1,5, а для раствора в DDFHME – 2,8. При промывке насыщенного раствора растворами 0,5 М и 0,7 М азотной кислоты показана возможность селективной реэкстракции лантана и церия . При этом америций и остальные РЗЭ остаются в растворе. Коэффициенты разделения Am/La ≈ 5, Am/Ce ≈ 2.

Литература

1. Alyapyshev, M., Babain, V., Eliseev, I., Kenf, E., Tkachenko, L., J. *of Radioanal. Nucl. Chem.*, 2016, 310, 785-792
2. Gujar, R. B., Ansari, S. A., Mohapatra, P. K., Manchanda, V. K., *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2010, 28(3), 350-366

П-22

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЕЁ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ В УСЛОВИЯХ ПГЗРО

Клещева С.В.,[а] Абрамова Е.С.,[б] Трипачев О.В.,[б] Кузов А.В.,[б] Сафонов А.В.[б]

[а]Российский хиимико-технологиический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1
[б]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4,
e-mail: sofia.kl.sk@gmail.com

Окончательная изоляция радиоактивных отходов (РАО), содержащих долгоживущие радионуклиды с периодом полураспада в тысячи и сотни тысяч лет, требует их иммобилизации в нерастворимую твердую матрицу, размещенную в специальном глубинном геологическом хранилище с многокомпонентными барьерами безопасности. В России на сегодняшний день ведутся исследования возможности сооружения объекта для финальной изоляции (захоронения) радиоактивных отходов на территории участка Енисейский Красноярского края [1]. Важной задачей исследований является поиск материалов для барьеров обеспечения долгосрочной безопасности захоронения радиоактивных отходов. Одним из важных процессов в условиях ПГЗРО является разрушение материалов контейнеров РАО, вследствие химической или микробиологической коррозии. В качестве основного материала контейнеров на сегодняшний день рассматривается углеродистая черная сталь, марки Ст3, однако этот тип стали имеет низкую химическую устойчивость в водных средах [2]. Поэтому его модификация путем нанесения антикоррозийных покрытий является актуальной задачей. Одним из перспективных методов антикоррозийной защиты является нанесение покрытий гальваническим методом, поскольку не требует высоких температур и дает возможность инструментального контроля толщины защитного слоя.

Целью данного этапа работы является скрининг различных металлических покрытий на стали марки Ст3, нанесенных гальваническим методом, с точки зрения коррозионной устойчивости в условиях, моделирующих геологические условия будущего ПГЗРО на участке “Енисейский”. Было проанализированы покрытия на основе кадмия, цинка, меди и никеля, нанесенных гальваническим методом.

В лабораторных модельных условиях проведена оценка устойчивости вышеупомянутых покрытий методами потенциометрии, in situ микроскопии и гравиметрии. Установлено, что рассмотренные в работе покрытия стали Ст3, на основе кадмия и цинка лучше всего снижают скорость коррозии, повышая устойчивость материала в условиях ПГЗРО.

Литература

1. Linge I.I., Utkin S.S., Kulagina T.A., Trokhov N.N. Underground research laboratory in “the Yenisei” section of the Nizhnekansky massif of the Krasnoyarsk Region. *Journal of Siberian Federal University Engineering & Technologies*, 2019, **12(7)**, p. 830-841.
2. Bennett D. G., Gens R. Overview of European concepts for high-level waste and spent fuel disposal with special reference waste container corrosion. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, **379(1-3)**, p.1-8.

П-23

ХЛОРИРОВАННЫЙ ДИКАРБОЛЛИД КОБАЛЬТА КАК МОДИФИКАТОР ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ F-ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ N,O-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ

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

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.
E-mail: koifman2014@yandex.ru

Одной из ключевых стадий концепции фракционирования высокоактивных отходов (ВАО) является выделение и разделение Am(III), Cm(III) и лантаноидов (III). В гидрометаллургической переработке ВАО в основном применяется жидкостная экстракция, для успешного использования которой требуются высокоселективные экстрагенты, в качестве которых рассматриваются N,O-донорные лиганды [1].

Использование данных лигандов в технологической практике на данный момент в большинстве случаев осложнено высокой стоимостью и ограниченными синтетическими возможностями. Однако, использование синергетных добавок, существенно увеличивающих экстракционные параметры системы, позволяет уменьшить расход дорогого экстрагента, а также упростить технологическую схему переработки отработавшего топлива. В качестве подобной синергетной добавки может выступать хлорированный дикарболлид кобальта (ХДК, рис. 1.а), успешно применяющийся раньше в UNEX (The Universal Solvent Exchange) процессе [2,3].

а) б)

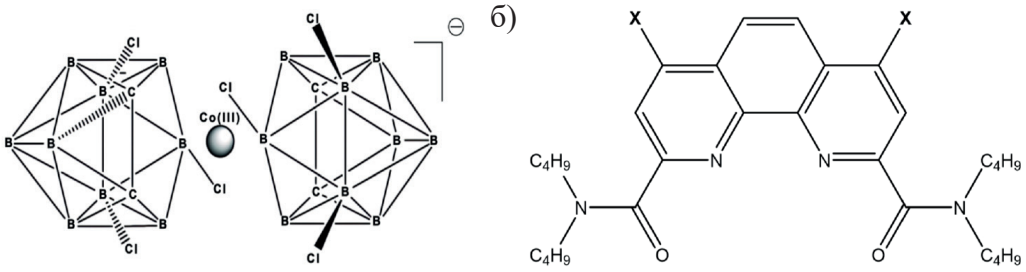


Рисунок 1. Структурные формулы: хлорированный дикарболлид кобальта (III) **(а)**, N,O-донорный лиганд **(б)**.

Объектами исследования в данной работе были синергетные смеси ХДК с диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (рис. 1.б) в высокополярном органическом растворителе *м*-нитробензотрифториде. Эффект присутствия аниона ХДК изучен с точки зрения комплексообразования и изменения экстракционных параметров системы.

Литература

1. Avagyan N.A., Lemport, P. S., Roznyatovsky, V.A. et al. 4-Oxo-7-fluoro-1,10-phenanthroline-2,9-diamides: Synthesis, Structural Features, Lanthanide Complexes, and Am(III)/Ln(III) Solvent Extraction // Inorg. Chem. 2023. Vol. 62, № 43. P. 17721–17735.
2. Romanovskiy V.N., Smirnov, I.V., Babain, V.A., Shadrin, Y.A. Combined processes for high level radioactive waste separations: UNEX and other extraction processes // Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment. 2011. 229–265 p.
3. Vidanov, V.L., Shadrin, A.Y., Tkachenko, L.I. et al. Separation of americium and curium for transmutation in the fast neutron reactor // Nucl. Eng. Des. Elsevier B.V., 2021. Vol. 385. P. 111434–111440.

П-24

ВЛИЯНИЕ НАБУХАНИЯ КОМПАКТИРОВАННЫХ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН НА ЧИСЛЕННОСТЬ БАКТЕРИЙ В УСЛОВИЯХ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Королева Т.А.,[а] Рощин М.О.,[а,б] Нестеренко А.А.[а]

[а]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, 119017, Москва, Старомонетный переулок, 35, e-mail: tanakoro@yandex.ru
[б]Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе, 117997, Москва, Миклухо-Маклая, д. 23

Благодаря своим высоким сорбционным и гидроизоляционным свойствам бентониты используются для создания буферного слоя при захоронении различных классов радиоактивных отходов. В Российской Федерации на данный момент в качестве буферного слоя предполагается использование бентонитов из месторождений 10-й Хутор (Российская Федерация, респ. Хакасия) и Таганское (Казахстан) и смесей на их основе [1].

Жизнедеятельность микроорганизмов является одним из негативных факторов, влияющих на изоляционные свойства буферного слоя. Она может привести к образованию путей миграции радионуклидов, изменению состава, строения и свойств материалов буферного слоя, коррозии материала контейнера и др. [2]. Предполагается, что давление набухания снижает микробиологическую активность, и что достаточное ее снижение для предотвращения влияния микроорганизмов на буферный слой происходит при давлении набухания равном ~1-2 МПа [3].

Для оценки влияния набухания бентонитов на жизнедеятельность микроорганизмов были проведены испытания по инкубации и определению численности аэробных гетеротрофных бактерий в образцах из месторождений 10-й Хутор и Таганское при различных плотностях - 1,2 и 1,45 г/см^3 и проведены эксперименты по определению показателей набухания образцов.

В результате проведенных исследования было выявлено, что произошло снижение численности бактерий примерно на один порядок при увеличении плотности скелета бентонитов, это связано с уменьшением пространства для жизнедеятельности бактерий и созданием неблагоприятных условий для их развития. При снятии давления набухания в образцах начинает увеличиваться численность микроорганизмов на 1-2 порядка уже спустя первые недели. При микробном воздействии наблюдается большая устойчивость бентонита 10-й Хутор по сравнению с бентонитом Таганского м-я, в смектите которого произошли изменение октаэдрической сетки, что также повлияло на величину емкости катионного обмена.

Литература

1. Крупская В. В., Тюпина Е. А., Закусин С. В., и др. Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в ПГЗРО на участке недр «Енисейский». Радиоактивные отходы. 2023. № 2 (23). с. 98-112.
2. Сафонов А. В., Болдырев К. А. Исследование биогенных процессов в ПИЛ ПГЗРО в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. — 2019. — № 2 (7). — С. 92—100. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-2-92-100.
3. Posiva SKB, Report 01, 2017. Safety functions, performance targets and technical design requirements for a KBS-3V repository. Svensk Kärnbränslehantering AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management CO.

П-25

ПРОЦЕДУРА ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРЕЧНЯ РАДИОНУКЛИДОВ, ПОДЛЕЖАЩИХ КОНТРОЛЮ В ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ РАО БЕЛОРУССКОЙ АЭС ПРИ ПЕРЕДАЧЕ НА ЗАХОРОНЕНИЕ

Кузьмина Н.Д., Горбачева Н.В., Мороз И.О., Корчева Ю.А., Орловская В.И.

Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – "Сосны"
Национальной академии наук Беларуси, 220109 Минск, а/я 119 Беларусь
e-mail: korchovaja@gmail.com

Согласно требованиям национального законодательства в области обращения с РАО, по результатам радиационного контроля в паспорте на упаковку при передаче партии РАО на захоронение [1] должны быть приведены сведения по радионуклидному составу, суммарной и удельным активностям упаковок РАО. В системе радиационного контроля на АЭС важную роль играет перечень контролируемых в РАО радионуклидов, отвечающий установленным законодательством требованиям: обеспечить необходимый и достаточный объем информации для обоснования безопасности при обращении с РАО, передаваемых на захоронение/долговременное хранение; обеспечить подтверждение соответствия критериям приемлемости РАО для захоронения, в том числе определение класса РАО по потенциальной опасности.

В данной работе в качестве инструмента формирования перечня исследуемых в РАО радионуклидов при паспортизации РАО разработана процедура ранжирования по значимости для безопасности с учетом следующих критериев:

«время потенциальной опасности радионуклида»;

«существенность содержания радионуклида в РАО»;

«радиологическая значимость радионуклида» (значимость радионуклида по вкладу в потенциальную опасность РАО).

В качестве исходного перечня использован расширенный перечень, приведенный в ГОСТ _ Р 59968 [2], состоящий из 71 радионуклида, потенциально присутствующих в РАО АЭС.

Сформированный по результатам проведенного анализа перечень радионуклидов, подлежащих исследованию в РАО Белорусской АЭС, содержит 49 радионуклидов, из них – 25 сложнодетектируемых.

Разработанный перечень подлежит уточнению в ходе проведения экспериментальных исследований по установлению радионуклидных векторов в соответствии с процедурой, приведенной в ГОСТ Р 59968-2021 [2].

Литература:

1. Нормы и правила по обеспечению ядерной и радиационной безопасности «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения»: утв. постановлением Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь 16.07.2019 № 47 [Электронный ресурс]. – Режим доступа:https://gosatomnadzor.mchs.gov.by/upload/iblock/57c/postmes_16_07_19_n_47.pdf. – Дата доступа: 11.12.2023.

2. Радиоактивные отходы атомных станций. Определение радиационных характеристик для передачи на захоронение: ГОСТ Р 59968–2021. – Введ. 01.03.2022. – М.: Российский институт стандартизации, 2022. – 40 с.

П-26

АНАЛИЗЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА С ПОМОЩЬЮ АЛЬФА-СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ УРАНА И ТОРИЯ

Космычёв А.С., **Семенищев В.С.**

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

Развитие атомной энергетики немыслимо без решения проблем, связанных с развитием сырьевой базы и с обращением с радиоактивными отходами. В современных технологических цепочках получают разный уран, по своему изотопному составу. В частности, помимо нормального изотопного состава может быть дорогостоящий обогащенный уран, обедненный уран, а также уран, получающийся при неравновесных процессах выщелачивания. Эти факторы играют ключевую роль в оптимизации добычи и переработки урана, а также в обеспечении безопасности и устойчивого роста атомной энергетики.

Стандартный процесс анализа подразумевает сорбционное выделение урана на анионите и электролитическое осаждение урана из концентрата на стальном диске с последующим измерением на альфа-спектрометре. Наиболее серьезной проблемой является попадание в счетный образец изотопа Th-230. При этом энергия Th-230 (4,69 МэВ) близка к энергии U-234 (4,77 МэВ), из-за чего происходит взаимное наложение их пиков на альфа-спектре (рис. 1) и дальнейшее определение соотношения изотопного состава урана затруднительно.

В качестве первого варианта решения проблемы было изучено поведение тория при электролизе. Торий, как и уран, осаждается на диск в процессе электролиза. Степень осаждения тория в процессе электролиза доходит до 63%, тогда как степень осаждения урана около 85%. Наилучшее разделение урана и тория достигается при времени электролиза 30 минут, когда степень осаждения урана уже выходит на плато, а кривая осаждения тория еще далека от максимума.

Вторым вариантом является оптимизация количества сорбента АМП, используемого для предварительного концентрирования и очистки урана. Будет разумно применять небольшие объемы сорбента, в пределах 10-20 мг и уменьшить время сорбции до 2-3 суток. Этих параметров достаточно для извлечения более 50% урана, а степень извлечения тория-230 в счетный образец с учетом подавления при электролизе не превысит 5-10%.

Также нами были проведены исследования для определения наилучших условий при работе на реальных растворах выщелачивания. Для этого перед десорбцией дополнительно промывали сорбент кислотами для уменьшения тория на сорбенте. Наилучшими условиями является промывка малой массы сорбента серной кислотой при pH(H_2SO_4) = 1,54, что соответствует pH реальных растворов подземного выщелачивания.

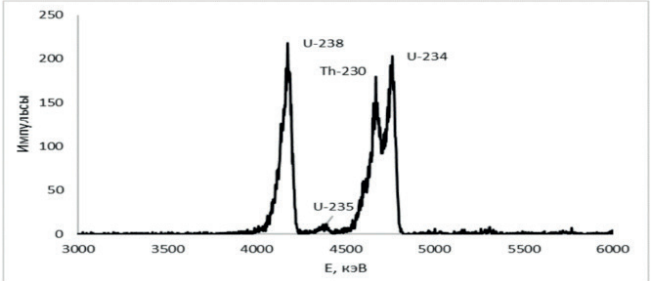


Рис. 1. Пример альфа-спектра урана, электролитически осажденного на стальном диске, с мешающей примесью тория-230

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

П-27

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЭКСТРАГЕНТА НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗО-21-КРАУН-7 ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЭКСТРАКЦИИ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

Кощеева А.М.

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

Для извлечения и концентрирования радионуклидов (РН), в том числе тепловыделяющих ^{90}Sr и ^{137}Cs, из кислых высокоактивных радиоактивных отходов от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) предлагается использовать экстракционные и сорбционные системы, к которым предъявляется ряд требований: высокая эффективность и избирательность извлечения к конкретному РН, химическая, термическая и радиационная стойкость. Для экспериментальных исследований в рамках настоящей работы для извлечения цезия из азотнокислых растворов использовали дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7) в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ).

Цель работы заключалась в определении термического разложения ДБ21К7, его раствора в ДХЭ, в том числе при контакте с окислителем (азотной кислотой), поскольку в литературных источниках недостаточно информации о поведении образцов при нагреве. Полученные данные о термическом разложении материалов направлены на понижение риска аварийных ситуаций на стадии экстракционного извлечения цезий-стронциевой фракции из азотнокислых растворов переработки ОЯТ.

Для получения исходных данных о поведении исследуемых материалов при нагреве применяли метод синхронного термического анализа с использованием прибора

STA 449 F3 Jupiter участка экспериментальных исследований безопасности ОИАЭ

ФБУ «НТЦ ЯРБ». Скорость сканирования составляла 5 К/мин, температура нагрева от 30 до 600 °С. Образцы нагревали в корундовых тиглях с крышкой в инертной или в окислительной атмосферах. По результатам работы отмечено, что используемый краун-эфир в инертной атмосфере термически устойчив до 300 °С. При большей температуре наблюдался эндотермический эффект, обусловленный деструкцией ДБ21К7. В окислительной среде для экстрагента отмечены многостадийные экзотермические процессы в области температур 250 – 580 °С. Также для раствора ДБ21К7 в ДХЭ определены тепловые эффекты и температуры разложения.

Методом газовой хроматомасс-спектрометрии определены газообразные продукты термического разложения исследуемых образцов, которые относятся к деструкции экстрагента, разбавителя, а также к окислению.

Результаты, полученные в ходе выполнения исследований по термическому разложению, свидетельствуют о перспективности их безопасного применения при фракционировании радиоактивных отходов для выделения короткоживущей фракции.

П-28

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ КАРБОНАТОВ АКТИНИДОВ

Кузенкова А.С., Плахова Т.В., Романчук А.Ю.

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: kyznastya@mail.ru

В связи с повсеместным использованием атомных технологий, проблемы, связанные с захоронением радиоактивных отходов (РАО), на сегодняшний день касаются практически всех стран. Одним из перспективных методов долгосрочного обращения с высокоактивными и среднеактивными долгоживущими РАО является глубинное размещение в устойчивых геологических формациях с использованием инженерных и природных барьеров. Для обеспечения безопасности пунктов захоронения необходимо понимание миграционного поведения радионуклидов на молекулярном уровне. Карбонат-анионы и катионы щелочных и щелочноземельных металлов являются неотъемлемыми компонентами природных сред. В связи с этим одной из важных задач становится установление кристаллической структуры и поведения в водных растворах двойных карбонатов актинидов.

В представленной работе были исследованы структуры двойных карбонатов Pu(V) и Np(V) с катионами щелочных и щёлочноземельных металлов. Установлено, что соединения состава $KAnO_2CO_3$ (An = Pu, Np) имеют гексагональную структуру с пространственной группой P63/mmc, которая представляет собой анионные слои $[AnO_2CO_3^-]$ с катионами K^+ между ними. В свою очередь, структура соединения $NaNpO_2CO_3 \cdot 3H_2O$ уже значительно отличается и представляет собой чередующиеся орторомбические слои $[NpO_2CO_3]_n^{n-}$ и межслоевые катионные частицы $[Na(H_2O)_3]_n^{n+}$. Соединение состава $NaPuO_2CO_3$ так и не удалось синтезировать, что может быть связано с его низкой термодинамической стабильностью.

В работе предложены методы синтеза двойных карбонатов Np(V) с щелочноземельными металлами методами ионного обмена фазы $NaNpO_2CO_3 \cdot 3H_2O$ в 0,1 М растворах хлоридов, а также путём осаждения из раствора Np(V). При этом, метод синтеза оказывает влияние на результирующую структуру двойного карбоната. Соединения $Ca_{0,5}NpO_2CO_3 \cdot xH_2O$ с орторомбической *I* решеткой и $Mg_{0,5}NpO_2CO_3 \cdot xH_2O$ с моноклинной *P* решеткой могут быть получены при ионном обмене фазы $NaNpO_2CO_3 \cdot 3H_2O$ с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+}. Твёрдые фазы $Ca_{0,5}NpO_2CO_3 \cdot xH_2O$ с орторомбической *P* решеткой, а также $Mg_{0,5}NpO_2CO_3 \cdot xH_2O$ и $Mn_{0,5}NpO_2CO_3 \cdot xH_2O$ с моноклинной *P* решеткой могут быть получены прямым осаждением из растворов при pH 8.

Были проведены эксперименты по исследованию растворимости твёрдой фазы $Mg_{0,5}NpO_2CO_3 \cdot xH_2O$ в режиме недонасыщения в 0,01 М растворах $NaClO_4$. Установлено, что в диапазоне pH от 7 до 8 доминирующей физико-химической формой нептуния в растворе является NpO_2^+, а при pH > 8 наблюдается преобладание карбонатов $NpO_2CO_3^-$. Концентрация магния в растворе при pH от 7 до 8 в два раза меньше [Np], что соответствует формуле $Mg_{0,5}NpO_2CO_3$. По результатам эксперимента рассчитана константа растворимости, $lgK°sp = -15,9 \pm 0,7$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №23-23-00292

П-29

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ПЕРЕФОРМИРОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО CeO_2 В НАТРИЙ-ФОСФАТНЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

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

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

Церий является главным нерадиоактивным аналогом плутония ввиду близости их ионных радиусов, констант гидролиза и существованию в степенях окисления +3 и +4. К тому же, диоксиды церия и плутония кристаллизуются в один и тот же структурный тип флюорита с близкими параметрами ячейки. Для разработки безопасных и эффективных мест захоронения радиоактивных отходов необходимо понимание миграционного поведения радионуклидов в условиях окружающей среды, в том числе взаимодействие с фосфат-анионами. Знание о поведении наночастиц диоксида церия в фосфат-содержащих растворах в дальнейшем может быть применено для прогнозного моделирования миграционного поведения плутония.

Целью данной работы стало установление механизма образования, структуры и свойств продуктов переформирования наночастиц диоксида церия в натрий-фосфатных буферных растворах при различных условиях. Для синтеза фосфатов церия, наночастицы CeO_2 размером 2 нм были подвергнуты гидротермальной (ГТ) обработке в 1 М натрий-фосфатных буферных растворах при pH=4,4 и pH=7,7 и температуре 150, 170, 200°C. Продукты ГТ синтеза были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) с анализом функции распределения пар (PDF), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ, ПЭМ) и спектроскопии рентгеновского поглощения вблизи L_3 края Ce (XANES). Растворимость полученных фаз двойных фосфатов церия с натрием была исследована в режиме недонасыщения в 0,01 М $NaClO_4$ в диапазоне pH~2 – 10. Концентрация церия в растворе в процессе растворения твёрдой фазы контролировалась с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

По данным РФА в результате переформирования CeO_2 в натрий-фосфатных буферах независимо от температуры синтеза при разных значениях pH образуются две различные фазы. При pH=7,7 дифракционная картина близка к $Na_{1.97}Ce_{1.03}(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ [1]. Анализ PDF показал, что структуры новых фосфатов Na-Ce(IV), полученных при pH=4,4 имеют каркасный мотив, подобный $NaTh_2(PO_4)_3$ [2]. При pH=4,4 твёрдая фаза представляет собой пластинчатые частицы, состоящие из наностержней, а при pH=7,7 – усеченные гексагональные бипирамиды. По данным XANES во всех продуктах переформирования церий преимущественно остается в степени окисления 4. Растворимость Na-Ce фосфатов в диапазоне pH~2 – 6 значительно ниже растворимости исходных наночастиц CeO_2 в аналогичных условиях, что указывает на механизм образования фосфатов церия из диоксида. Переформирование CeO_2 в условиях синтеза происходит именно в связи с большей термодинамической стабильностью образующихся фосфатов.

Литература

1. Baranchikov A. E et al. *ChemistrySelect*, 2024, **9**, 17.
2. Plakhova T. V. et al. *Chemosphere, in press*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ №22-73-10056.

П-30

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ С СИНЕРГЕТИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МАТРИЦЫ И ЛИГАНДА ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ F-ЭЛЕМЕНТОВ

Лопатин Д.А., Антонова С.И., Домников К.С., Герасимов М.А., Матвеев П.И., Борисова Н.Е.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, ул. Колмогорова 1
e-mail: mailtolopatin@gmail.com

Отделение актинидов от лантаноидов является важной задачей для множества областей радиохимии. Для селективного разделения применяют метод экстракционной хроматографии, который комбинирует преимущества жидкостной экстракции, путем подбора экстрагента с необходимыми свойствами, и хроматографии с простотой проведения статического и динамического экспериментов [1].

В нашем исследовании были изучены сорбенты содержащие хорошо изученные лиганды, часть из которых применяется при разделении *f*-элементов, а именно трибутилфосфат, триоктилфосфиноксид, тетра-н-октил дигликолевая кислота и тетра-н-октил тиодигликоламид (рис. 1). В качестве матрицы носителя экстрагентов были получены сополимеры на основе метакриловой кислоты, модифицированные производными фосфонатов, сшитые триэтиленгликолем или дивинилбензолом для увеличения площади поверхности сорбента и создания большого количества пор. Наша идея заключается в том, что введение фосфонатных групп должно приводить к синергетическому взаимодействию полимерной подложки с внесенным внутрь нее лигандом при образовании комплекса с ионном металла, что может позволить более точно настраивать селективность сорбента.

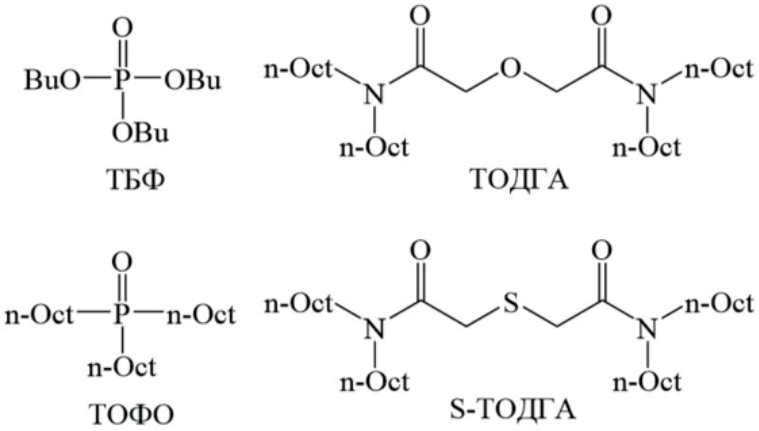


Рисунок 1. Строение полимерной матрицы сорбентов

Лиганды внутрь полимерных матриц вводились двумя разными методами – методом пропитки и введением лиганда в момент сополимеризации. Полученные сорбенты были исследованы на способность к разделению пары Am(III)/Eu(III) и ряда лантаноидов от La до Lu (без Pm), в результате было определено, что сорбция *f*-элементов напрямую зависит от метода введения лиганда и способности носителя к водопоглощению, также были получены высокие коэффициенты распределения от 100 до 10000 с подтверждением синергетического взаимодействия полимерной матрицы и лиганда.

Литература

1. Мясоедов Б.Ф., Калмыков С.Н., Шадрин А.Ю. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЗАМЫКАНИЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА // Вестник Российской академии наук. — 2021. — Т. 91. — № 5. — С. 459-469.

П-31

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Матвеенко А.В., **Петров В.Г.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
e-mail: avd.msk11@mail.ru

В настоящее время все еще основным методом иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) является остекловывание. В частности, для отверждения отходов ПУРЕКС-процесса при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) пригодны фосфатные и боросиликатные стекла. [1 – 2]. Однако, в случае обращения с отходами пирохимической переработки ОЯТ такие материалы не подходят из-за присутствия хлоридов, которые не включаются непосредственно в микрокристаллическую структуру матрицы. Наиболее перспективным для иммобилизации такого типа ВАО представляется использование минералоподобных матриц и кристаллической керамики. Ранее были исследованы матрицы на основе керамик: кремний-алюминий-фосфатной (SAP и U-SAP) и синтетической SYNROC; магний-калий-фосфатном минерале (МКФ, MPP); глинистых материалов [3 – 6]. Нами была подтверждена принципиальная возможность использования бентонитовой глины в качестве материала для иммобилизации ВАО от пиропереработки ОЯТ, представленного различными составами имитаторов, включавшими хлориды лития, калия, цезия, стронция, церия и циркония [7].

В данной работе представлено исследование характеристик матричных материалов на основе бентонитовых глин с введением различных кремнийсодержащих добавок для иммобилизации имитаторов отходов пирохимической переработки ОЯТ в виде эвтектики NaCl-KCl с включенными продуктами деления.

В ходе исследований были определены следующие важнейшие для матричных материалов показатели: радиационная стойкость, скорость выщелачивания, термическая стойкость и морозоустойчивость, механическая прочность.

Облученные до максимальной величины поглощенной дозы порядка 10^9 Гр (электроны) образцы не теряли своих структурных и прочностных показателей по сравнению с необлученными образцами. Скорость выщелачивания для всех компонентов, включая основные элементы матричного материала ниже 10^{-6} г/(см^{2}сут). Результаты определения термической стойкости и морозостойкости свидетельствуют, что механическая прочность образцов не изменилась после выдержки в течение 24 часов при 500 °С и после 30 циклов замораживания и оттаивания (-40 … +40 °С).

Таким образом, в работе показана возможность использования бентонитовой глины с введением кремнийсодержащих добавок, в качестве матричного материала для иммобилизации ВАО от пирохимической переработки ОЯТ. Все наиболее важные характеристики синтезированных компаундов удовлетворяют требованиям для матриц, регламентированным согласно ГОСТ Р 52126-2003.

Литература:

1. P.P. Poluektov, et al. J. Nucl. Mater., vol. 484, pp. 357–366, 2017.
2. J. Choi, W. Um, S. Choung, J. Nucl. Mater., vol. 452, no. 1-3, pp. 16–23, 2014.
3. K.R. Lee, et al. Proceedings of the KRWS Conference / Pages.112-113 / 2019
4. D. Tao, et al. Journal of Inorganic Materials, Vol. 36, Issue 1, 25 (2021)
5. S.E. Vinokurov, S.A. Kulikova, RAD Conference Proceedings, vol. 4, pp. 11–17, 2020
6. S.A. Kulikova, et al., Appl. Sci. 2021, 11(23), 11180
7. A.V. Matveenko, et al., Sustainability 2021, 13, 10780.

П-32

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ НА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Меньшикова-Тонян И.Р.,[а] Семенкова А.С.,[а] Свительман В.С.,[б] Романчук А.Ю.,[а] Калмыков С.Н.[а]

[а] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 3, e-mail: iton612@yandex.ru

[б] Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, 115191, г. Москва, Большая Тульская ул., д. 52.

Для обеспечения долгосрочной безопасности радиоактивных отходов (РАО) необходимо создание защитных инженерных барьеров безопасности (ИББ), которые будут эффективны на протяжении длительного срока эксплуатации объекта. Одним из потенциальных материалов для создания ИББ являются бентонитовые глины, обладающие низкой водопроницаемостью и высокой сорбционной способностью. Изотопы $^{135,137}Cs$ требуют особого внимания из-за высокой подвижности в условиях окружающей среды и радиотоксичности. Для обоснования безопасности пунктов захоронения РАО необходимо математическое описание процессов сорбции на барьерных материалах.

В работе было изучено взаимодействие Cs^+ с глинистыми минералами, а также различные подходы к моделированию его сорбции. Эксперименты проводились в широком диапазоне концентраций цезия на 11 образцах глин различных месторождений. Полученные результаты были описаны при помощи предложенных в литературе моделей, а также с использованием оптимизированных констант при помощи компьютерных кодов PHREEQC и MOUSE.

Существующие подходы к описанию сорбции цезия включают модели с разными типами центров. Подходы описывают взаимодействие с одним, двумя или тремя типами центров, а также учитывают количество сорбционных центров каждого типа. Результаты проведенного моделирования показали наилучшую корреляцию с экспериментальными данными подходов с двумя типами центров. Однако, полученные при моделировании концентрации сорбционных центров не коррелируют с индивидуальными характеристиками образцов, такими как минеральный состав, емкость катионного обмена и удельная площадь поверхности.

Для повышения точности моделирования предложен подход (Рисунок 1), который основан на оптимизации констант реакций и концентраций сорбционных центров. По результатам оптимизации предложены значения констант составляющие $\lg K_1 = 6{,}48$ для высокоселективных и $\lg K_2 = 1{,}35$ для низкоселективных центров.

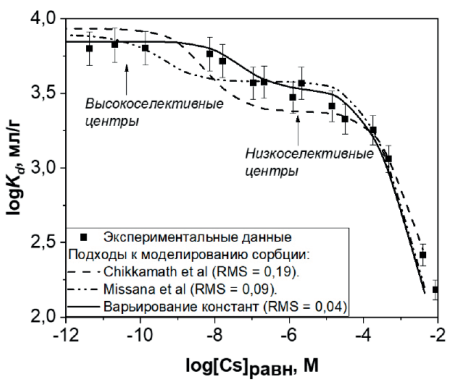


Рисунок 1. Сравнение различных подходов к моделированию сорбции Cs^+ на примере образца Катч.

П-33

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕРИЯ С КАРБОНАТ-СОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Метленков Н.А., Кузенкова А.С., Плахова Т.В., Романчук А.Ю.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра радиохимии,
119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3
E-mail: metla.nik2901@gmail.com

Диоксид церия является одним из наиболее востребованных в современных технологиях материалом. Ожидается, что в будущем производство диоксида церия, особенно в форме наночастиц, будет только увеличиваться, что неизбежно ведёт к попаданию и накоплению диоксида церия в окружающей среде, в частности в составе сточных вод [1]. Помимо этого, церий часто рассматривается как нерадиоактивный аналог для Pu(III, IV), так как имеет степени окисления +3 и +4, кристаллизуется в CeO_2 со структурным типом флюорита с практически идентичными PuO_2 параметрами ячейки. Карбонат – один из важнейших анионов в окружающей среде, который чаще всего встречается в составе подземных вод. При этом в литературе крайне мало информации о поведении церия, а также Pu(III) в карбонатных средах и об образовании карбонат-содержащих твёрдых фаз. Эти данные необходимы для предсказания поведения Ce и Pu в условиях окружающей среды.

Целью работы является установление продуктов реакции и поведения в карбонатных средах Ce(III) и Ce(IV). В ходе работы проводилось химическое осаждение диоксида и карбоната церия из растворов солей Ce(III, IV) с $NaHCO_3$ и мочевины различных концентраций в диапазоне pH 5,0 – 10,5. Результирующие твёрдые фазы подвергались гидротермальной (ГТ) обработке в диапазоне температур 80 – 150°C. В работе была определена агрегативная устойчивость соединений церия путём измерения ζ-потенциала, а также характеризация полученных фаз методами рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

По результатам работы было установлено, что температура ГТ обработки раствора Ce(III) с $NaHCO_3$ при pH = 5 оказывает значительное влияние на структуру, состав и морфологию результирующей твёрдой фазы. Так, при 85°C образуется орторомбический $CeOHCO_3$ в виде палочек. При 120°C – смесь орторомбического и гексагонального $CeOHCO_3$, с морфологией расслоившихся палочек и сфер. При 150°C образуется смесь орторомбического и гексагонального $CeOHCO_3$, а также диоксид церия. Установлено, что орторомбический $CeOHCO_3$ имеет низкую агрегативную устойчивость, которая значительно повышается при добавлении к смеси гексагонального $CeOHCO_3$ и CeO_2.

На основании данных РФА и РЭМ было определено, что одной из доминирующих фаз при смешивании растворов Ce(III) с $NaHCO_3$ при комнатной температуре в диапазоне pH от 5,0 до 7,3 является $Ce_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ с морфологией пластинок. При pH = 10,5 в смеси Ce(III) с $NaHCO_3$ наблюдается окисление церия и образование CeO_2 с морфологией палочек и сфер как при комнатной температуре, так и после ГТ обработки при температуре 120°C.

Литература

1. Dahle T. J., Arai Y. *Environmental Geochemistry of Cerium: Applications and Toxicology of Cerium Oxide Nanoparticles* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2015. Vol. 12. P. 1253-1278.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-73-10056.

П-34

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ Pu(VI) И Pu(IV) КАРБОГИДРАЗИДОМ В РАСТВОРЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Михальцова И.А., Гербер Е.А., Федосеев А.М., Шилов В.П.

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31/4
e-mail: mikhaltsovaia@my.msu.ru

Одним из преимуществ замкнутого ядерного топливного цикла является минимизация конечных высокоактивных отходов с помощью разделения и изоляции наиболее долгоживущих компонентов путем проведения окислительно-восстановительных процессов с участием ионов Pu и Np. Одними из реагентов, помогающих резко сократить количество солесодержащих радиоактивных отходов, являются карбогидразид ($(NH_2NH)_2CO$) и диформилгидразин $N_2H_2(CHO)_2$. В литературе преимущественно описываются процессы восстановления нептуния Np(VI) карбогидразидом в растворах азотной [1] и хлорной кислот [2]. Примечательно, что восстановление Np(VI) до Np(V) в азотнокислых растворах происходит с довольно быстрой скоростью даже при температуре окружающей среды. Гораздо менее подробно описаны и изучены процессы, происходящие при восстановлении плутония в хлорнокислой среде.

В настоящем исследовании представлены количественные и качественные характеристики реакции восстановления плутония карбогидразидом и диформилгидразином в среде хлорной кислоты. Реакции проводились с использованием Pu(VI) и Pu(IV) в качестве исходных растворов. В каждом случае скорость реакции определялась путем отслеживания снижения концентрации плутония в растворе в его исходной степени окисления. Концентрация плутония в растворе количественно определялась с помощью спектрофотометрии в видимой области. Были установлены зависимости скорости реакции от концентраций восстановителя, плутония и хлорной кислоты, а также определены порядки реакции по всем реагентам. Кроме того, были исследованы стехиометрия и температурная зависимость протекающей окислительно-восстановительной реакции.

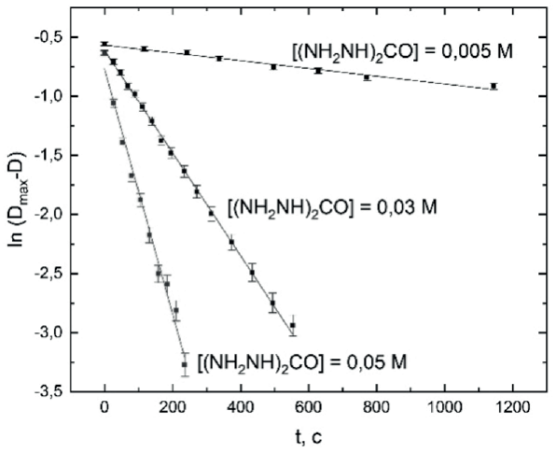


Рисунок 1. Зависимость скорости реакции от концентрации восстановителя

Литература

1. Volk, V.I., Marchenko, V.I., Dvoeglazov, K.N., Alekseenko V.N., Byckkov S.I., Pavlyukevich E. Yu., Bondin V.V. and D'yachenko A.S. *Radiochemistry*, 2012, **54**, 143.
2. V. P. Shilov, A. M. Fedoseev, *Radiochemistry*, 2019, **61**, 309.

П-35

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВЫДЕЛЕНИЮ ПОТОКОВ РАО БЕЛОРУССКОЙ АЭС В РАМКАХ ПРОЦЕДУРЫ УСТАНОВЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДНЫХ ВЕКТОРОВ

Кузьмина Н.Д., Мороз И.О., Орловская В.И., Горбачева Н.В., Корчева Ю.А.

*Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – "Сосны"
Национальной академии наук Беларуси,
220109 Минск, а/я 119 Беларусь, lonitkoira@gmail.com*

На всех стадиях обращения с РАО на объектах использования атомной энергии должны быть определены их радиационные характеристики, такие как радионуклидный состав и удельная активность радионуклидов. В соответствии с рекомендациями МАГАТЭ при установлении радиационных характеристик при паспортизации РАО АЭС, в частности, при определении активностей сложнодетектируемых радионуклидов, используется, в том числе, метод радионуклидного вектора. Внедрение данного метода контроля на Белорусской АЭС позволит сократить количество операций пробоотбора и проведения расширенных радиохимических анализов РАО при категорировании, снизить радиационное воздействие на персонал, общее время и стоимость выполнения работ и в целом обеспечить безопасность на всех стадиях обращения с РАО Белорусской АЭС в соответствии со Стратегией обращения с радиоактивными отходами [1]. Для поиска функциональных зависимостей между удельными активностями радионуклидов выполняется специальное исследование РАО, для чего они классифицируются на виды (потоки) – группы РАО, выделенные из совокупности всех РАО, образующихся при эксплуатации АЭС, на основании общих для всех РАО, входящих в группу, характеристик: механизма образования РАО, морфологического и радионуклидного состава, способа переработки и кондиционирования. В соответствии с ГОСТ Р 59968-2021 [2] в режиме нормальной эксплуатации АЭС, а также при соблюдении регламентов обращения с РАО радионуклидный состав и соотношения между удельными активностями радионуклидов для определенных потоков РАО сохраняет значения в пределах стабильных интервалов.

В данной работе на основании проектной документации об образующихся на Белорусской АЭС РАО, в частности сортировке ТРО по источникам образования, физико-химическим характеристикам и методам переработки, и фактической информации, полученной при проведении анализа и систематизации поступивших на хранение упаковок ТРО различных категорий на этапе эксплуатации блока № 1 Белорусской АЭС за период 2021-2023 гг. разработан методологический подход к выделению потоков РАО на Белорусской АЭС. Для уточнения предварительно выделенных потоков РАО детально проанализированы прослеживаемость источника образования РАО, постоянство радионуклидного состава, объемы образования РАО для периода нормальной эксплуатации блока № 1 Белорусской АЭС и периодов проведения ППР. Разработанный перечень потоков РАО Белорусской АЭС включает пять потоков ТРО и три потока ОЖРО.

Литература:

1. Об утверждении Стратегии обращения с радиоактивными отходами [Электронный ресурс]: постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 15.02.2023, № 128 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=C22300128. – Дата доступа: 03.09.2024.
2. Радиоактивные отходы атомных станций. Определение радиационных характеристик для передачи на захоронение: ГОСТ Р 59968–2021. – Введ. 01.03.2022. – М.: Российский институт стандартизации, 2022. – 40 с.

П-36

ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ В МОДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ПГЗРО

Морозов И.А.,[а] Королева Т.А.,[а] Крупская В.В.[а,б]

[а]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, Москва, Старомонетный переулок 35, ivan.morozov@yandex.ru
[б]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, ГСП-1

В настоящий момент в РФ разрабатывается концепция сооружения пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) в кристаллических породах на периферии Нижнеканского гранитоидного массива. В рамках этой концепции в качестве буферного материала планируется использовать бентонитовые глины. Бентониты буферного слоя будут испытывать воздействие поровых вод массива и других материалов барьеров – бетонов и стали. Для обоснования безопасности планируемого захоронения необходимо получение численных характеристик изменения материалов инженерных барьеров безопасности (ИББ), в частности, буферных глинистых материалов [1].

Проведена серия экспериментов для выявления закономерностей в особенностях изменения состава, строения и свойств бентонитов, а также изменения тонкого строения смектитов, в модельных условиях ПГЗРО с использованием модельных растворов поровых вод участка недр «Енисейский» с разным pH и при взаимодействии с такими материалами барьеров безопасности, как бетоны и стали. Для экспериментов были выбраны бентонитовые глины месторождений 10-й Хутор (респ. Хакасия, РФ) и Таганское (респ. Казахстан).

Результаты экспериментов с модельными растворами разного pH при температуре 90ºС показали высокую стабильность смектитов вплоть до 6 месяцев. В моделируемых условиях минеральный состав изменился незначительно.

При взаимодействии бентонитов со сталью наблюдается вхождение железа в октаэдрическую сетку смектитов с увеличением заряда слоя. В смектите бентонита месторождения 10-й Хутор в экспериментах с модельными растворами и со сталью наблюдается восстановление Fe в октаэдрической сетке, в то время в эксперименте с выщелатом бетона происходит его окисление [2].

При взаимодействии бентонита месторождения Таганское со сталью наблюдается уменьшение доли смектита отмеченное по данным количественного минерального анализа и ИК-спектроскопии. Во всех проведенных экспериментов не наблюдалось синтеза других глинистых минералов, таких как хлорит, иллит и триоктаэдрические формы смектита, однако в одинаковых условиях рассматриваемые бентониты показали различную устойчивость к воздействию растворов разного состава при повышенной температуре, что проявилось в структурных изменениях в составе смектитов и их частичной деструкции.

Литература

1. Крупская и др. *Радиоактивные отходы*, 2023, **2 (23)**, 98 - 112
2. Morozov I. et al. *Applied Science, 2022*, **12, 6**, 3074

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-17-00252.

П-37

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ D И F ЭЛЕМЕНТОВ С 1,4-ДИАЗОБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАНОМ

Назаренко К.М.[а], Гербер Е.А.[б], Григорьев М.С.[б], Неволин Ю.М.[б], Кулюхин С.А.[б]

[а]Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, с. 3
e-mail: kseniia.nazarenko@chemistry.msu.ru
[б]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;

1,4-диазобицикло[2.2.2]октан (DABCO), также известный как триэтилендиамина (TEDA), в силу уникальности своих физико-химических свойств (существование в трёх различных структурных формах и возможность контролируемого перехода между ними [1]), является широко используемым и перспективным лигандом для получения соединений, в частности – металл-органических каркасных структур (MOF) [1, 2], используемых в катализе, сорбции и разделении газов [3]. Так, например, комплексные соединения DABCO с солями различных металлов рассматриваются как потенциальные импрегнанты для сорбентов на основе активированного угля, применяемых в системах очистки газообразных отходов АЭС от радиоактивного йода в форме метилйодида CH_3I [4].

В данной работе были получены комплексы триэтилендиамина с d- и f-элементами: Cr(III), Cu(II), Th(IV), U(VI). Полученные монокристаллы были исследованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГ-ДСК). Поликристаллические продукты анализировали при помощи рентгенофазового анализа (РФА).

Комплексы синтезировали путём смешивания растворов триэтилендиамина и соответствующих солей (нитратов и хлоридов), в различных растворителях: воде, этиловом спирте и ацетонитриле при переменных соотношениях реагентов. При синтезах в неводных растворителях использовались как кристаллогидраты нитратов и хлоридов, так и обезвоженные в результате прокаливания соли.

Комплекс Cr(III) с 1,4-диазобицикло[2.2.2]октаном был получен в виде монокристалла, в результате чего была установлена структура данного соединения, а также была исследована его термическая стабильность и охарактеризован продукт термического разложения. Для остальных соединений были получены только поликристаллические продукты, для каждого из которых был исследован фазовый состав.

Литература

1. Kozlova S.G., Mirzaeva I.V., Ryzhikov M.R. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, **376**, 62
2. Pierre Thuéry, *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, **11**, 616
3. Somboon Chaemchuen, Kui Zhou, Nawsad Alam Kabir, Yao Chen, Xiaoxing Ke, Gustaaf Van Tendeloo, Francis Verpoort, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, **201**, 277
4. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Красавина Е.П., Румер И.А. *Радиохимия*, 2009, **51**, 528.

П-38

НОВЫЕ ПОДТИПЫ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ РЕНИЯ И ТЕХНЕЦИЯ

Новиков А.П.,[а,б] Григорьев М.С.,[б] Волков М.А.,[б] Герман К.Э.[б]

[а]Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, e-mail: tony.novickoff@yandex.ru
[б]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

Молекулы в кристаллах связываются, как правило, за счет невалентных (нековалентных) взаимодействий и понимание роли взаимодействий в соединениях технеция может быть использовано для: прогнозирования поведения радиофармпрепаратов в живых организмах, квантово-химических расчетов соединений технеция и рения. В работе были получены и структурно охарактеризованы четыре класса соединений:

Координационные соединения Tc(V) ($[TcO_2(Im)_4]Br\cdot 2H_2O$, где Im = имидазол, $[TcO_2(2\text{-}MeIm)_4]Cl\cdot 2H_2O$, $[TcO_2(2\text{-}MeIm)_4]TcO_4$);

Соли Tc(VII) и Re(VII) с гуанином ($H_2Gua(ReO_4)_2$, где Gua = гуанин, $HGuaReO_4$, $HGuaTcO_4$);

Соли Tc(VII) и Re(VII) с гистидином ($HHisReO_4$, где His = гистидин; $HHisTcO_4$);

Соли Tc(VII) и Re(VII) с пиразолом ($(Hprz)_2Re_4O_{15}$, где prz = пиразол, $(Hprz)ReO_4$, $(Hprz)TcO_4$)

В соединениях проведен анализ невалентных взаимодействий методом поверхности Хиршфельда, основанном на анализе полностью уточненной кристаллической структуры со всеми атомами водорода и разбиении электронной плотности на области, занимаемые молекулами. 2D развертка объемной поверхности позволила оценить вклад каждого типа коротких контактов в площадь поверхности.

Показано что основную роль в невалентных взаимодействиях соединений Tc(V) и Tc(VII) играют водородные связи, а в соединениях, содержащих ароматический фрагмент, появляются более специфические анион-π, π-стэкинговые и CH-π-взаимодействия. В соединениях с атомами галогенов и халькогенов появляются типичные и уже хорошо описанные галогенные и халькогенные связи.

Впервые были обнаружены анион···анионные (M–O···M) взаимодействия у пертехнетатов и перренатов на примере новых синтезированных и структурно охарактеризованых трех соединений пертехнетата и перрената с катионом гуаниния ($H_2Gua(ReO_4)_2$, $HGuaReO_4$ и $HGuaTcO_4$). В случае соединения с однократно протонированным гуанином впервые найдено новое необычное анион···анионное взаимодействие, при котором атом металла одного тетраоксид-аниона связан с атомом кислорода другого и наоборот. Предложено называть новый тип взаимодействий: «двойной замок». В работе показано, что впервые описанный анион $Re_4O_{15}^{2-}$ существует только в *цис*-конформации, что, по-видимому, связано с наличием внутримолекулярных Re···O стабилизирующих невалентных взаимодействий, характерных для молекул подобной геометрии.

В перренате L-гистидиния впервые описан новый тип анион···анионного взаимодействия C–O···Re с карбоксилатной группой с расстоянием O···Re 2.97 Å. Этот тип взаимодействия был обнаружен нами (но не обсуждался авторами публикаций) в других соединениях Re и Mn, но он отсутствует для Tc. Работа демонстрирует важность слабых нековалентных связей для структур образующихся соединений, даже с идентичным строением и открывает возможность разделения близких элементов (таких как Tc и Re).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01068, https://rscf.ru/project/23-73-01068/.

П-39

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ XANES СПЕКТРОВ СИСТЕМ ОКСИДОВ UOX И NP НА L3 КРАЕ ПОГЛОЩЕНИЯ

Новичков Д.А.,[а] Полякова Т.Р.,[а] Неволин Ю.М.,[б] Смирнова А.Д.,[а] Матвеев П.И.,[а] Калмыков С.Н.[а]

[а] Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail: danylo.novichkov@gmail.com
[б] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31/4, Москва, 119071, Россия

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS) в настоящее время является одним из ведущих методов для изучения структуры веществ и электронных состояний. Как структурные, так и электронные свойства актинидов представляют фундаментальный интерес для описания внутримолекулярных взаимодействий. Используя лабораторные спектрометры, можно получить не только информацию об степени окисления изучаемых материалов, но и структурную информацию, а также извлечь электронную структуру (Рис. 1)

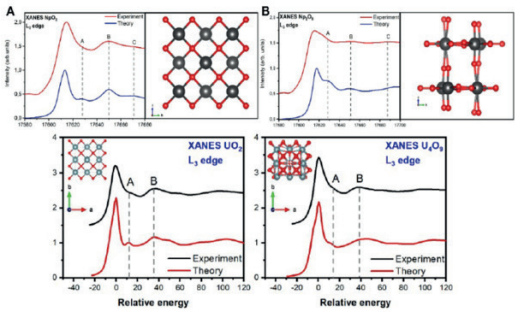


Рисунок 1. Экспериментальные и теоретические рентгеновские спектры поглощения на L_3 крае поглощения для U и Np.

Измерения края поглощения L_3 для соединений урана и нептуния представляют собой переход из состояния 2p в состояние 6d. Типичный спектр XANES может содержать один интенсивный пик, известный как белая линия, а также посткраевые особенности, появляющиеся в виде плеч, возникают из-за многократного рассеяния фотоэлектрона $2p_{3/2}$ на атомах кислорода. Край поглощения L_3 измеряется для исследования локальной геометрии и электронной структуры атомов, а также для определения степени окисления атомов в различных системах. Даже большое уширение и время жизни дырки на актинидах (~7,4 эВ) уровня 2p оставляет возможность увидеть смещение белой линии.

XANES достаточно чувствителен при изменениях межатомных расстояний вплоть до 0,1 Å. Пост-краевые особенности зависят как от степени окисления, так и от его локального окружения, включая природу, количество и расположение соседних атомов. Подход к моделированию рентгеновских спектров с использованием функции Грина позволяет точно воспроизвести особенности L_3-краевого XANES на актинидах используя кристаллическую структуру, а также позволяет получить распределение плотностей электронных состояний и выявить возможные электронный переходы и спектральных особенностей, наблюдаемые в экспериментах, что имеет важное значение при изучении поведения систем U и Np.

Работа была поддержана Министерством науки и образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353.

П-40

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИАПАЗОНА ТЕРМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ТРИХЛОРИДА РУТЕНИЯ В РАСПЛАВЕ LICL-KCL-CSCL

Осипенко А.А.

ИХТРЭМС КНЦ РАН, 184209, Апатиты, Академгородок, 26а
e-mail: vida1995@yandex.ru

Анализ литературных данных показал, что явление термической неустойчивости образующегося при растворении трихлорида рутения комплекса $[RuCl_6]^{3-}$ в расплавах лишь наблюдается, но не изучается должным образом. Исследования были проведены в высокотемпературных расплавах NaC1-2CsC1[1, 2, 3] и LiCl-KCl[4, 5]. Температура разложения трихлорида рутения в расплавах – факт очень важный для пирохимической технологии выделения радиактивных благородных металлов (РБМ) из нерастворимых остатков гидрометаллургии и шлама РБМ, так как при разложении образуются осадки, которые при накоплении в электролизере создадут короткое замыкание.

В данном исследовании представлены результаты изучения четырех условно выявленных способов определения диапазона термической неустойчивости трихлорида рутения в низкоплавкой эвтектике LiCl-KCl-CsCl. Использовался комбинированный метод, включающий в себя синхронную регистрацию характеристик изменения содержания $[RuCl_6]^{3-}$ с течением времени при длительной выдержке в расплаве методами электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и измерения ЭДС. В методе ЭСП наблюдается изменение оптической плотности, в методе измерения ЭДС — электродного потенциала. Дополнительно визуально фиксировали окраску расплава в течение измерений и соли до/после эксперимента, а также наличие/отсутствие осадка. При снижении содержания $[RuCl_6]^{3-}$ окраска расплава теряет интенсивность, наблюдается осадок. Замороженные плавы после экспериментов также имеют бледную окраску, либо практически белые в цвет соли-растворителя. В плавах присутствуют черные включения в виде осадков.

Анализ полученных зависимостей показывает, что $[RuCl_6]^{3-}$ остается термически нестабильным во всём диапазоне температур вплоть до точки плавления используемой эвтектики (263 ºС). Полученный диапазон температур совпадает с теоретически рассчитанным по соотношению энтальпии к энтропии из уравнения условной стандартной энергии Гиббса образования разбавленного раствора трихлорида рутения из простых элементов в расплавленной тройной эвтектической смеси LiC1-KC1-CsC1.

Удовлетворительное совпадение расчетных величин с экспериментальными, и подтверждение результатов несколькими методами, указывает на точность определяемого диапазона распада $[RuCl_6]^{3-}$.

Литература

1. Бурцев В. В., Васин Б. Д., Казаков А. С. и др. *Депон*. № 597 *XII –Д80*, 1980, **10**, 73.
2. Васин Б. Д., Казаков А. С., Ничков И. Ф., Шром М. Ю. *Цветная металлургия*, 1984, **1**, 62 — 64.
3. Васин Б. Д., Иванов В. А., Распопин С. П. Расплавы, 1996, **4**, 24-31.
4. Suzuki S., Tanaka K. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 1970, **34 (5)**, 461 – 464.
5. Смоленский В. В., Каравака К., Де Кордоба Г. *Расплавы*, 2007, **4**, 42 — 46.

П-41

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

Павлова Е.А., Конопкина Е.А., Гопин А.В., Матвеев П.И.

«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, кафедра радиохимии, 119991, Ленинские горы, д. 1 стр. 10
e-mail: elizpava@yandex.ru

Переработка высокоактивных отходов в рамках ядерного топливного цикла требует разделения таких компонентов как An(III)/Ln(III). Одним из наиболее эффективных методов для этого является жидкостная экстракция. Для реализации этого процесса в промышленности используются экстракторы типа смеситель-отстойник и центробежные экстракторы. При этом последние имеют ряд преимуществ: небольшой объем фаз, низкий радиолиз компонентов, высокая эффективность разделения фаз и высокая ядерная безопасность.

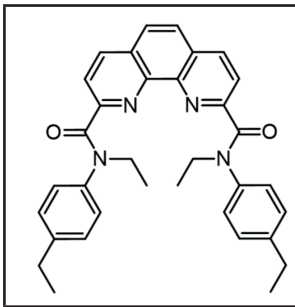
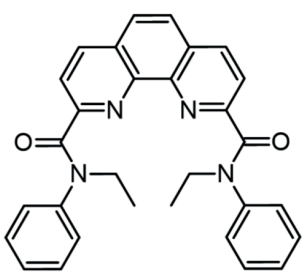
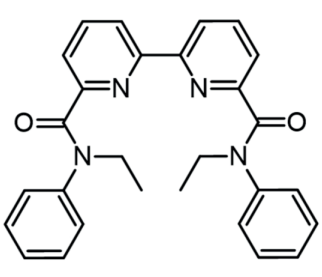
Короткое время контакта фаз в центробежных экстракторах определяет высокие требования к экстрагентам, которые должны обеспечивать быстрое перераспределение целевых компонентов. Поэтому важно исследовать и сравнивать кинетику экстракции для различных лигандов. Для этого применяются микрофлюидные установки, которые позволяют количественно оценить скорость экстракции.

Таким образом целью нашей работы являлось установление закономерности структура – кинетические свойства N-,O-донорных лигандов, а также установление механизма экстракции.

В нашей работе в качестве объектов исследования были выбраны N-,O-донорные лиганды, которые, благодаря сочетанию «жестких» атомов кислорода и «мягких» атомов азота, обеспечивают селективную экстракцию пары Am(III)/Eu(III). Так как поиск экстрагента с оптимальными кинетическими свойствами включает в себя варьирование структурных фрагментов: ядра лиганда и заместителей при функциональных группах, нами были рассмотрены три лиганда, принадлежащие к разным классам (Таблица 1).

С помощью микрофлюидной установки были определены константы массопереноса для Am(III)/Eu(III) в различных средах и была предложена закономерность «структура-свойство» для выбранных лигандов. Было показано, как протонирование влияет на кинетику экстракции и предорганизацию диамида N-гетероциклической дикарбоновой кислоты BiPy-PhEt, а так же был установлен механизм экстракции и лимитирующая стадия процесса.

Таблица 1. Исследуемые лиганды

		
Phen-Ph-Et	Phen-Ph	BiPy-PhEt

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

П-42

ОЧИСТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Панфилов Ю.П.

НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1;
e-mail: Panfilov_YP@nrcki.ru

Проблема очистки жидких радиоактивных отходов имеет огромное значение и является ключевой для развития атомной энергетики и промышленности. В России ежегодно образуется около 1 млн. куб. м. ЖРО разной степени активности, а накоплено на данный момент времени более 500 млн. куб. м. [1] Существующие и перспективные технологии очистки ЖРО основаны на двух разных механизмах действия: уплотнение и разделение. Уплотнительные технологии рассчитаны в первую очередь на сокращение объема раствора, а разделительные на отделение биологически опасных компонентов от обрабатываемого раствора в виде самостоятельной фазы. Разделительные технологии, также в свою очередь, по аналогии с традиционной водоподготовкой, можно разделить на ионообменные (основанные на применении ионообменных смол) и мембранные (основанные на применении полупроницаемых мембран) [2].

Мембранные технологии (в том числе макрофильтрация, микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос, нанофильтрация) имеют ряд значительных преимуществ над принятыми традиционными способами переработки (химическое осаждение, сорбция, выпарка). Главное достоинство мембранных методов разделения – низкое энергопотребление, минимальное использование реагентов, небольшое количество вторичных отходов, простота эксплуатации и аппаратурного оформления[3].

В тоже время применение ионообменных смол доказало свою эффективность при применении для очистки низкоактивных ЖРО, содержащих органические и поверхностноактивные вещества. В том числе опробованы ионообменные смолы способные к избирательной сорбции отдельных радионуклидов (пример: ^{137}Cs и ^{90}Sr).

В докладе будут проанализированы существующие методы очистки ЖРО, выделены наиболее перспективные технологии, обладающие большим потенциалом к развитию. Будет рассмотрена преимущества стационарных систем очистки вод (трапные воды, сточные воды спецпрачечных, дезактивационные растворы, регенераты ионообменных фильтров) включенных в состав систем спецводоочистки, над мобильными установками. Будет рассмотрены перспективы использования ионоселективных сорбентов, над классическими ионообменными смолами [4].

Литература

1. Шестой национальный доклад Российской Федерации о выполнении обязательств, вытекающих из Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами

2. Рябчиков, Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов / Б. Е. Рябчиков ; Б. Е. Рябчиков. – Москва : ДеЛи принт, 2008. – 512 с. – ISBN 978-5-94343-173-9. – EDN QNEPXD.

3. Слюнчев, О. М. Баромембранные методы очистки ЖРО / О. М. Слюнчев // Вопросы радиационной безопасности. – 2013. – № 3(71). – С. 49-64. – EDN RCCVDJ.

4. Чугунов, А. С. Эксплуатационные особенности освоенных к промышленному выпуску сорбентов на основе фосфата титана в системах очистки ЖРО / А. С. Чугунов, М. В. Маслова, Л. Г. Герасимова // Радиохимия. – 2012. – Т. 54, № 6. – С. 534-541. – EDN PGQXSV.

П-43

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ

Пивовар А.С.[а], Абрамова Е.С.[б], Сафонов А.В.[б], Тюпина Е.А.[а]

[а]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1
[б]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: pivchik03@mail.ru

Проблемы переработки радиоактивных отходов во многом определяют перспективы дальнейшего развития атомной промышленности. Согласно рекомендациям МАГАТЭ, одним из простых и недорогих методов обращения с РАО, является их отверждение посредством включения в цементные матрицы и дальнейшее размещение в пунктах глубинного захоронения с многослойной системой инженерных барьеров безопасности. Одним из факторов деградации структуры и свойств барьерных материалов при контакте с окружающей геологической средой является микробиологический. В результате долговременных экспериментов, проведенных в различных подземных лабораториях Швеции, Швейцарии и других стран установлено, что разрушение цементной матрицы и изменение глинистых материалов может активно интенсифицироваться за счет микробных процессов. Поэтому для их предотвращения необходимо использовать биоцидные добавки, не снижающие при этом барьерных свойств материалов.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния набора органических модифицирующих добавок на механические характеристики цементной матрицы.

Исследовано влияние 8 биоцидных органических добавок в концентрациях 0,1, 0,5, 1,0 масс.% на механические характеристики цементной матрицы. В качестве модифицирующих добавок, обладающих биоцидной активностью, рассматривались: глутаровый альдегид, диэтилдитиокарбамат натрия, анилид салициловой кислоты, «Полиаминол», а также 4 добавки на основе четвертичных аммонийных соединений. Выбраны оптимальные концентрации каждой из рассмотренных добавок для дальнейшего изучения их влияния на физико-химические характеристики цементных матриц.

П-44

ОСОБЕННОСТИ НОРМАТИВНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРЕКРАЩЕНИЯ ДЕЙСТВИЯ ЛИЦЕНЗИИ ПРИ ЗАВЕРШЕНИИ РАБОТ ПО ВЫВОДУ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОИАЭ

Савин Д.А.

ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
Россия, Москва, 107140, вн.тер.г. муниципальный округ Красносельский,
Малая Красносельская ул., 2/8, к. 5.
e-mail: savin@secnrs.ru

В последние годы в атомной отрасли России повышается интенсивность и объем работ по выводу из эксплуатации объектов использования атомной энергии (далее -ОИАЭ). Деятельность по выводу из эксплуатации подлежит лицензированию и осуществляется Ростехнадзором [1], [2]. В этой связи, по мере завершения начатых проектов по выводу из эксплуатации, Ростехнадзору следует ожидать увеличения числа заявлений от лицензиатов о прекращении действия лицензии на вывод из эксплуатации в связи с завершением работ по выводу из эксплуатации.

Административная процедура Ростехнадзора по прекращению действия лицензии на вывод из эксплуатации [3], предполагает выполнение проверок достоверности сведений, содержащихся в документах, подаваемых вместе с заявлением о прекращении действия лицензии и обосновывающих безопасное прекращение деятельности лицензиата. Указанные проверки выполняются для подтверждения:

– выполнения всех мероприятий программы вывода из эксплуатации [3];

– достижения конечного состояния после вывода из эксплуатации и выполнения критерия безопасного прекращения деятельности по выводу из эксплуатации [4].

Проверки достижения конечного состояния, выполняются в ходе инспекций Ростехнадзора [3], однако детальные технические требования к объему и порядку проверочных мероприятий и их организации в настоящее время в нормативных правовых актах в области использования атомной энергии не установлены, что определяет необходимость их совершенствования.

Предлагается внесение изменений в нормативные правовые акты в части определения:

– порядка проведения проверки достоверности сведений;

– критериев проверки достоверности сведений;

– методического и метрологического обеспечения указанных проверок.

Предлагаемые изменения направлены на повышение достоверности подтверждения выполнения критерия безопасного прекращения деятельности после завершения работ по проекту вывода из эксплуатации ОИАЭ.

Литература

1. Федеральный закон от 21.11.1995 № 170-ФЗ «Об использовании атомной энергии»;
2. Постановление Правительства РФ от 29.03.2013 № 280 «О лицензировании деятельности в области использования атомной энергии»;
3. Административный регламент предоставления Федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору государственной услуги по лицензированию деятельности в области использования атомной энергии, утвержденный приказом Ростехнадзора от 08.10.2014 № 453;
4. НП-091-14 «Обеспечение безопасности при выводе из эксплуатации объектов использования атомной энергии. Общие положения», утвержденные приказом Ростехнадзора от 20.05.2014 № 216.

П-45

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ТВЭЛОВ В БАССЕЙНЕ ВЫДЕРЖКИ ЭНЕРГОБЛОКА № 4 БЕЛОЯРСКОЙ АЭС ПРИ ЗАПРОЕКТНЫХ АВАРИЯХ

Садикова Е.В., Плетнев А.А.

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251,
г. Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29,
e-mail: sadikova_ev@mail.ru*

Методом численного моделирования выполнено исследование теплового состояния отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реактора БН-800, хранящегося в бассейне выдержки, в ситуации запроектной аварии, вызванной внезапным полным осушением бассейнов выдержки ОЯТ. В пакете ANSYS Fluent версии 19R3 построена математическая модель и выполнены расчеты температурных полей в элементах хранилища ОЯТ, с учётом вынужденной и естественной конвекции воздуха, а также теплового излучения, для различных уровней остаточного тепловыделения ОЯТ. Были рассмотрены два сценария развития аварии: с вынужденной вентиляцией отсеков бассейна выдержки (БВ) и с естественной вентиляцией отсеков БВ, то есть в условиях полного обесточивания ХОЯТ.

Для каждого сценария аварии получены стационарные поля температур в отсеке БВ, чехлах с ОЯТ и отработавших тепловыделяющих сборках (ОТВС) для трёх значений остаточного тепловыделения ОЯТ: 3.31, 5.26 и 11.18 Вт/твэл, что позволило во всех указанных случаях сделать вывод о достижении или недостижении критической температуры оболочек твэлов в 800 °С.

Исследование показало, что для ОЯТ с остаточным тепловыделением 3.31 Вт/твэл стационарная температура оболочек твэлов находится в безопасном диапазоне ниже 800 °С даже при отсутствии вынужденной вентиляции обезвоженных отсеков БВ.

При остаточном тепловыделении ОЯТ 5.26 Вт/твэл безопасный температурный режим хранения ОТВС может быть достигнут только при наличии вынужденной вентиляции отсеков БВ. Согласно результатам исследования, в условиях естественной вентиляции полностью обезвоженного отсека при Q = 5.26 Вт/твэл, в стационарном тепловом режиме более половины выделяемого ОЯТ тепла (54.5 %) отводится через наружную поверхность верхнего настила БВ. Поэтому рациональным решением для охлаждения оболочек твэлов в данном случае будет полив охлаждающей воды непосредственно на верхний настил.

Показано, что при тепловыделении ОЯТ 11.18 Вт/твэл в условиях запроектной аварии, связанной с полным обезвоживанием БВ, стационарная температура оболочек твэлов превысит 800 °С даже при наличии вынужденной вентиляции отсеков БВ. В этих условиях для обеспечения безопасного стационарного режима хранения ОЯТ потребуется дополнительное водяное охлаждение.

П-46

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЖИДКОСОЛЕВОЙ РЕАКТОР, КАК ЭЛЕМЕНТ УТИЛИЗАЦИИ РАДИОТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ

Синько Н.С.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат»,
662972, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина, д. 53,
NSSinko@sibghk.ru

Хранение и обращение с долгоживущими высокорадиоактивными отходами (минорные актиниды), выделенными из отработавшего ядерного топлива, являются одной из основных проблем ядерной энергетики.

Минорные актиниды − это элементы, образующиеся в результате ядерной кампании, представляющие изотопы америция, нептуния и кюрия. Они обладают высокой радиоактивностью и токсичностью, выделяют много тепла, и имеют большой период полураспада, измеряемые столетиями, соответственно для их полного распада потребуется более миллиона лет. Хранение данного вида отходов требует обоснование обеспечения безопасности в течение длительного срока хранение, из чего в дальнейшем будут складываться значительные затраты. Стоит учесть, что практика глубинного захоронения радиоактивных отходов (РАО) в мире не реализована.

Жидкосолевые реакторы (ЖСР) могут стать решением проблемы хранения высокоактивных долгоживущих отходов на площадках переработки топлива.

Жидкосолевой реактор или реактор на расплавах солей – это класс ядерных реакторов деления, в которой активную зону формирует гомогенная расплавленная смесь из фторидов солей и фторида делящегося материала (урана, плутония или тория). Топливная композиция одновременно служит теплоносителем первого контура. ЖСР может работать при высоких температурах, оставаясь при этом при низком давлении. Это уменьшает механические напряжения и повышает безопасность реактора [1].

Включение минорных актинидов в топливо жидкосолевых реакторов позволит утилизировать америций, нептуний, кюрий, кратно сократить объём отходов, подлежащих глубинному захоронению, и в будущем перейти к приповерхностному захоронению.

С целью реализации запуска жидкосолевого реактора-дожигателя в промышленных масштабах необходимо в первую очередь обосновать безопасность жидкосолевых технологий и технических решений, принятых при проектировании. Для решения данной задачи на ФГУП «ГХК» будет построен исследовательский жидкосолевой реактор мощностью 10 МВт.

Для формирования активной зоны реактора будет использована топливная композиция, в состав которой будут входить соли фторидов лития и бериллия – несущая соль, нелетучей трифторид плутония в качестве инициатора трансмутации минорных актинидов и трифторид америция для его выжигания.

В процессе ядерной кампании топлива в ЖСР будут образовываться в основном короткоживущие РАО: цезий, стронций, цирконий, молибден с периодом полураспада 3050 лет. Соответственно через 300-500 лет радиоактивность полученных отходов приблизиться к нулю. Данный срок реализуемо проконтролировать в рамках приповерхностного хранения, дешевле и безопаснее по сравнению с глубинным захоронением минорных актинидов.

Литература

1. Блинкин В.Л., Новиков В.М. Жидкосолевые ядерные реакторы. – М.: Атомиздат, 1978. – 112 с.

П-47

ВЫХОД РАДИОНУКЛИДОВ В ГАЗОВУЮ ФАЗУ ПРИ ОСТЕКЛОВЫВАНИИ ВАО

Скворцов М.В.

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

Для отработавшего ядерного топлива широко применяются различные матричные материалы для иммобилизации радиоактивных отходов (РАО), в том числе, для высокоактивных отходов (ВАО) – алюмофосфатные и боросиликатные стёкла. Остекловывание на радиохимических предприятиях в основном проводят в печах джоулевого нагрева, однако они имеют ряд недостатков, таких как: невозможность ремонта печи, большие габариты, сложный вывод из эксплуатации, рассматривается альтернативные методы, такие как плавление в индукционном плавителе с холодным тиглем (ИПХТ).Данный метод исключает все вышеперечисленные недостатки, при этом температура плавления стекла с отходами существенно выше, чем в печах джоулевого нагрева, в результате чего радионуклиды переходят в газовую фазу. Данная работа посвящена определению скорости выхода радионуклидов в газовую фазу при плавлении боросиликатного стекла с имитаторами ВАО в индукционной печи прямого нагрева при температуре 1300 °С (рис. 1-2), состав фритты масс. %: Al_2O_3 – 11,5; SiO_2 – 50,0; Na_2O – 24,0; B_2O_3 – 14,5 с добавлением 10 % состава имитаторов ВАО. С целью осуществления процесса газоулавливания к печи была присоединена вытяжная система из термостойкого стекла. Улавливание проводили в полипропиленовые ловушки с 1 % раствором азотной кислоты. Полученные растворы анализировали на содержание элементов методом ИСП-МС и рассчитывали скорость выхода по формуле 1.

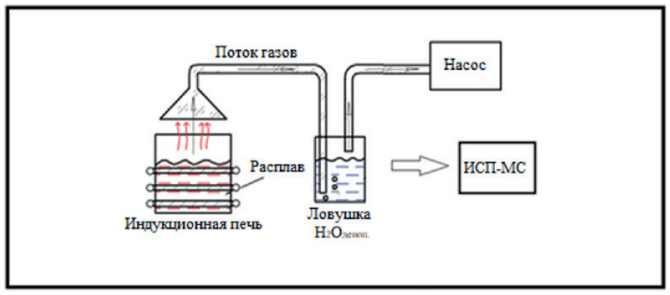


Рисунок 1. Схема уставки газоулавливания

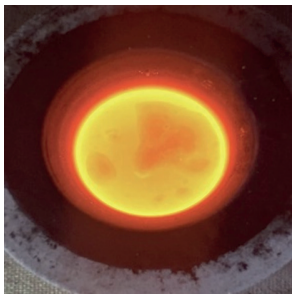


Рисунок 2. Расплав образца

$$r_n^i = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i * S * \Delta t_n}, \quad (1)$$

где m_n^i – масса элемента, в ловушке/промывном растворе за n-ый интервал времени, г; $M_{0,n}^i$ – массовая концентрация элемента, г/г; S – площадь зеркала расплава, см^2; Δt - время эксперимента, часы.

Расчет, полученных данных методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, показал, что наибольшую скорость выхода имеют элементы щелочных и щелочноземельных металлов, а также рений и уран и составляют

$2{,}19 \cdot 10^{-1}$ – 1,9 г/м^2·ч.

Полученные результаты в ходе выполненной работы, возможно использовать при оценки безопасности на операциях при остекловывании ВАО.

П-48

МЕХАНИЗМЫ СОРБЦИИ НЕПТУНИЯ НА ПОЧВАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

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

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

Одной из проблем вывода из эксплуатации объектов ядерного наследия является загрязнение окружающей их территории радионуклидами, в том числе ^{237}Np. Ввиду этого актуальными задачами атомной промышленности являются предотвращение распространения радионуклида в окружающей среде, оценка потенциального вреда для человека, а также разработка эффективных и экономичных способов реабилитации загрязнённых объектов, включая такие сложные системы как почвы. Для решения данных задач важно учитывать как характеристики конкретных почв, так и механизмы взаимодействия радионуклидов с ними. Целью данной работы стало исследование сорбции Np(V) на образцах горизонтов двух типов почв: торфянисто-подзолисто-глееватой и аллювиальной дерново-глеевой.

Для получения информации о сорбционном поведении Np(V) использовались зависимости сорбции от pH, времени, ионной силы раствора, данные спектроскопических методов характеризации (спектроскопия рентгеновского поглощения), а также метод последовательного выщелачивания, позволяющий оценить подвижность и физико-химическую форму элемента в моделируемых условиях окружающей среды. В качестве методики последовательного выщелачивания была выбрана модифицированная методика Тессиера, в которой выделяется шесть фракций: неудерживаемая, две легкодоступные, две труднодоступные, недоступная.

Образцы горизонтов почв, использованные в данной работе, характеризуются различным значением pH, содержанием органического вещества, глинистых минералов, железа. Для двух нижних горизонтов обеих типов почв реализуется схожее сорбционное поведение: подвижное равновесие в системе устанавливается в течение четырёх дней, наблюдается зависимость значений сорбции от pH раствора, указывающая на прохождение сорбции по механизму комплексообразования. Отсутствие зависимости сорбции от ионной силы раствора свидетельствует об отсутствии сорбции по механизму ионного обмена. Результаты последовательного выщелачивания показывают, что нептуний преимущественно связан с легкодоступными фракциями (60-70%), сохраняя подвижность, характерную для катиона $Np(V)O_2^+$ в условиях окружающей среды. Подобное сорбционное поведение предположительно объясняется взаимодействием Np(V) с поверхностью глинистых минералов и минералов железа, бóльшим содержанием которых характеризуются данные горизонты. В случае верхних горизонтов обеих почв, характеризующихся повышенным содержанием органического вещества, значения сорбции нептуния изменяются в более длительный период: до 14 дней. При значениях pH<4 наблюдается сорбция до 90-95%, что нехарактерно для сорбции пятивалентного нептуния. Восстановление на данных горизонтах Np(V) до Np(IV) было подтверждено данными спектроскопии рентгеновского поглощения. Косвенно о прохождении окислительно-восстановительной реакции свидетельствуют и результаты последовательного выщелачивания: повышение доли активности нептуния в труднодоступных фракциях до 60%. Однако при более высоких значениях pH (4-7) значения сорбции снижаются до 40-50%, что может свидетельствовать о конкуренции сорбции с комплексообразованием с органическим веществом в растворе.

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

П-49

АНАЛИЗ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОТОКОВ НА УЧАСТКЕ ЕНИСЕЙСКИЙ С УЧЕТОМ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТЕЙ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ ТРЕЩИНОВАТОСТИ СРЕДЫ

Смирнов К.Д.

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

Гнейсовые породы Нижнеканского массива на участке Енисейский в Красноярском крае в настоящее время изучаются как потенциально пригодная вмещающая среда для сооружения пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО). Основным механизмом переноса радиоактивного загрязнения из ПГЗРО является миграция радионуклидов с подземными водами. Для расчетных оценок долговременной безопасности необходима детальная информация о фильтрационных свойствах вмещающих горных пород. На участке Енисейский они во многом определяются трещиноватостью, связанной с основными структурными элементами: разрывными нарушениями (представленными преимущественно зонами дробления) и дайками.

Уже имеющиеся результаты полевых исследований геологической среды нуждаются в уточнении в части анализа разрывных нарушений и их влияния на процессы выхода радиоактивного загрязнения из ПГЗРО [1]. В частности, уточнение структуры участка является одной из ключевых задач идущей в настоящее время стадии разведки Енисейского участка. В данной работе для выявления приоритетов дальнейших исследований участка Енисейский были проведены многовариантные миграционные расчеты на основе фильтрационной модели дальней зоны. Моделирование и многовариантные расчеты проводились при помощи расчетных кодов GeRa [2] и MOUSE [3] соответственно.

В результате проведенного анализа были определены разрывные нарушения, наиболее сильно влияющие на распространение загрязнения в различных областях площадки. В ходе дальнейших исследований их расположение будет необходимо подтвердить или опровергнуть прямыми методами, так как они выделены по косвенным признакам. Это позволит снизить консерватизм модели и неопределённости получаемых расчетных оценок безопасности. В частности, полученные результаты подтверждают значимость разрывных нарушений, проходящие вблизи проектируемого ПГЗРО, с точки зрения определения потенциальных зон разгрузки подземных вод.

Литература

1. Озерский Д. А., Гупало В. С., Казаков К. С., Неуважаев Г. Д. Изучение параметров геологического массива в рамках создания и эксплуатации подземной исследовательской лаборатории на участке «Енисейский» в Красноярском крае // Радиоактивные отходы. – 2022. № 4 (21). – С. 78-89.
2. Капырин И.В. Расчетные коды для гидрогеологического моделирования в задачах оценки безопасности ОИАЭ. // Радиоактивные отходы. – 2022. – №2 (19). – С.105-115.
3. 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.

П-50

РАДИОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛИ АКТИВНОСТИ, ЗАПАСЕННОЙ В «ГОРЯЧИХ» ЧАСТИЦАХ В ПОЧВАХ СЕВЕРНОГО СЛЕДА АВАРИИ НА ЧАЭС

Смирнова А.Д., Полякова Т.Р., Власова И.Э.

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
кафедра радиохимии, Москва, Россия,
e-mail: SAlexa2807@mail.ru

«Горячие» частицы представляют собой скопления радионуклидов с высокой кинетической стабильностью и имеют активность, превышающую активность окружающей среды. Наиболее представительным источником постпления урансодержащих «горячих» частиц в окружающую среду является авария на Чернобыльской АЭС.

Один из наиболее распространенных методов поиска и анализа «горячих» частиц в загрязненных объектах (почвах, растениях) является цифровая радиография с использованием запасающих гибких пластин многократного использования (Imaging Plate). Этот метод является качественным, но благодаря калибровке метода его можно использовать для полуколичественного анализа.

Метод цифровой радиографии позволяет определить долю активности, запасенной в «горячих» частицах. Определение этой доли позволяет проводить мониторинг миграции, разрушения/растворения «горячих» частиц в загрязненных промышленных и природных объектах.

В данной работе была проведена градуировка метода цифровой радиографии по времени экспозиции, активности и энергии различных стандартных образцов нуклидов, а также была определена доля активности, запасенная в «горячих» частицах в почвах, отобранных в разных точках Полесского государственного радиационно-экологического заповедника. Доля составила 0,24 ± 0,24 для почвы области Березняк – 7, 0,23 ± 0,13% для почвы области Березняк-10, 0,22 ± 0,15% для почвы области Березняк – 14, 0,54 ± 0,17% для почвы области Березняк – 24, в точках Березняк – 26 и Сосняк – 24 «горячих» частиц обнаружено не было (Рис.1). Доля активности, запасенной в «горячих» частицах одинакова для точек областей Березняк – 7, 10, 14. Можем заметить, что доля активности, заключенной в «горячих» частицах, неравномерно распределена по поверхности Полесского государственного заповедника. Вероятнее всего в местах, где эта доля ниже, «горячие» частицы подвергались большему разрушению и/или растворению.

Рисунок 1. Места отбора проб почв для радиографии

П-51

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ UO2,05 В ЖИДКОСТЯХ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЗНАЧЕНИЯ

Строганов Н.А.

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

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

Данная работа посвящена исследованию кинетики растворения $UO_{2,05}$ в имитаторах различных биологических жидкостей: желудочной, кишечной и легочной, а также в 0,01 М HCl для лучшего понимания процесса растворения частиц диоксида урана в водных растворах.

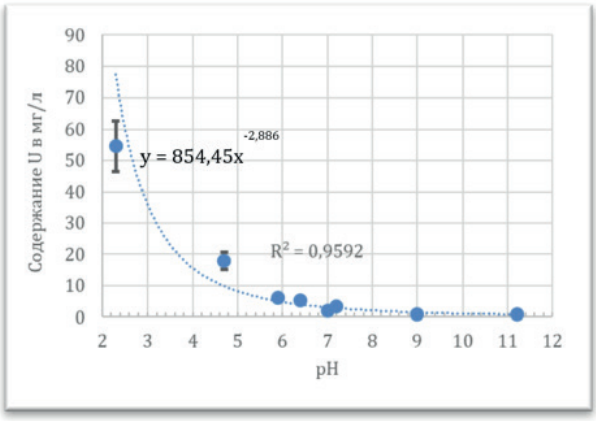


Рисунок 1. Зависимость скорости растворения $UO_{2,05}$ в водном растворе от pH

Для исследования влияния pH на скорость растворения $UO_{2,05}$ в водных средах, был проведён эксперимент по выдерживанию $UO_{2,05}$ в растворах с разными pH в течение суток (рис. 1). Полученная зависимость близка к описанной в литературе и так же с высокой точностью описывается степенной функцией.

Кинетические кривые растворения диоксида во всех исследуемых жидкостях имеют схожий вид, и состоят из двух частей, что свидетельствует о ступенчатом характере растворения, что согласуется с литературными данными. В первых экспериментах, проведённых на малых временах, можно было наблюдать кажущийся выход кривых на плато в течение 30 минут – 8 часов в зависимости от жидкости, но дальнейшие исследования показали, что в реальности процесс растворения продолжается как минимум в течение полугода, в случае проведения процесса в 0,01 М HCl при 36,5 градусах приводя к полному растворению осадка. При более низкой температуре же или в симуляторах биологических жидкостей полного растворения осадка не наблюдалось, по истечении длительного срока происходил выход на постоянную концентрацию растворённого урана.

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

П-52

УДАЛЕНИЕ СУРЬМЫ ИЗ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Суетина А.К., Воронина А.В.

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

С учетом возрастающего внимания к вопросам радиационной безопасности и охраны окружающей среды, разработка эффективных методов удаления сурьмы из радиоактивных отходов становится важным направлением научных исследований и технологических разработок.

При эксплуатации атомных электростанций (АЭС) образуются три основных радиоизотопа сурьмы: Sb-122 ($T_{1/2}$=2,7 суток), Sb-124 ($T_{1/2}$=60,2 суток) и Sb-125 ($T_{1/2}$=2,77 лет). Основным механизмом образования Sb-122 и Sb-124 в теплоносителе первого контура (ТПК) является радиационный захват нейтронов на стабильных изотопах сурьмы Sb-121 и Sb-123 с изотопной распространенностью 57,21% и 42,79 % соответственно. Основным механизмом образования Sb-125 является радиационный захват нейтронов Sn-124 (изотопная распространенность – 5,79 %) с образованием изотопа олова Sn-125, который распадается с периодом полураспада 9,64 суток в Sb-125 [1]. Кроме того, вклад в поступление Sb-125 в ТПК может давать процесс деления ядерного топлива. Из ТПК радионуклиды вследствие протечек, при выполнении работ на оборудовании первого контура, а также из-за аварий попадают в трапные воды. Основными источниками поступления сурьмы в теплоноситель, согласно международному опыту, являются пусковые источники нейтронов (Sb-Be), уплотнения и подшипники насосов, а также различные конструкционные и другие материалы, контактирующие с ТПК [2].

В растворе сурьма может существовать в двух степенях окисления (+3, +5). В работе исследована сорбция Sb (III) сорбентом марки «Термоксид-35» производства АО «Неорганические сорбенты», г. Заречный.

Исследована зависимость сорбции сурьмы от pH раствора и концентрации сурьмы в растворе. На основе полученных данных можно сделать вывод, что на интервале pH=2-10 сорбция сурьмы не зависит от pH раствора. Изотерма сорбции сурьмы сорбентом Т-35 из раствора фторида сурьмы имеет вид изотермы Ленгмюра, коэффициент распределения сурьмы составляет $(2,5\pm1,0)\cdot10^4$ мл/г, статистическая обменная емкость сорбента 112±10 мг/г. Исследована сорбция сурьмы из имитата жидких радиоактивных отходов, содержащих борную кислоту. Показано, что коэффициент распределения сурьмы сорбентом Т-35, полученный из имитата ЖРО, сопоставим с коэффициентом распределения, полученным из раствора фторида сурьмы, и сорбент Т-35 может быть применен для удаления сурьмы из ЖРО.

Литература

1. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. М.: Наука, 1978. – 222 с.
2. Шаров Д.А., Семеновых А.С., Иванов Е.А. и др. Определение источников поступления радиоизотопов сурьмы в трапные воды при эксплуатации реакторной установки ВВЭР-1200. Ядерная и радиационная безопасность. № 2 (108), 2023.

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

П-53

ПОИСК СОСТАВА СТЕКЛЯННОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Султановская А.С.[1], Смирнова А.А.[2], Митрофанов А.А.[2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
e-mail: sult_alexa@mail.ru

Ядерная энергетика является многообещающей альтернативой природному топливу, вследствие высокой эффективности, низкого уровня выброса парниковых газов и загрязняющих веществ. Однако, основной проблемой атомной отрасли является накопление значительного объема отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В рамках замкнутого ядерного топливного цикла, к которому планируется перейти в Российской Федерации, необходимо экстракционное выделение ряда элементов из ОЯТ и захоронение оставшейся фазы, называемой радиоактивными отходами (РАО). [1]

При захоронении отходов используется система защитных барьеров, первичным является матрица, в которую непосредственно иммобилизуют РАО. Перспективными матрицами для захоронения высокоактивных отходов являются стекла. Важнейшим критерием выбора состава стекла является его радиационная устойчивость. Для оценки этой характеристики измеряют твердость и модуль Юнга стекла, которое затем подвергают облучению α-частицами для имитации радиационных процессов от РАО в стекле и снова проводят измерения. Кроме того, важным технологическим параметром, определяющим потенциальную возможность внедрения стекла в производство, является температура плавления. На данный момент, в научной литературе описано большое разнообразие составов стекол, их химические и физические свойства, однако, имеющаяся база данных не является исчерпывающей. Подбор оптимального состава стекла экспериментальным путем является длительным и неэффективным процессом, который затруднен использованием недешевых прекурсоров, больших объемов электроэнергии для снабжения оборудования и другими факторами. Таким образом, недостатки экспериментального подхода приводят к необходимости использования быстродействующего предсказательного метода – машинного обучения.

Целью данной работы является создание генеративных моделей для подбора состава стекла по заданным физико-химическим параметрам (температуре плавления, твердости, модулю Юнга, вязкости, температуре стеклования, модулю сжатия, коэффициенту Пуассона, коэффициенту температурного расширения и теплопроводности). Обучение моделей осуществляли на основе базы данных Sciglass. [2] С помощью разработанных моделей на основе генеративного алгоритма были предложены составы стекол, перспективных для использования в качестве матриц для иммобилизации РАО.

Литература

1. Rodríguez-Penalonga, Laura, and B. Yolanda Moratilla Soria. "A review of the nuclear fuel cycle strategies and the spent nuclear fuel management technologies." *Energies* 10.8 (2017): 1235.
2. Fluegel, Alexander, David A. Earl, and Arun K. Varshneya. "Electrical resistivity of silicate glass melts calculation based on the SciGlass database." *Independently Peer Reviewed* 1 (2007): 1-36.

П-54

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АНИОНИТОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ И ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ В ПРОЦЕССЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДЕЛЯЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ ВАО

Тарганов И.Е.

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

Развитие ядерной энергетики неразрывно связано с образованием значительных объемов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и радиоактивных отходов (РАО), которые в соответствии с концепцией закрытого (замкнутого) ядерного топливного цикла, подлежат переработке с выделением наиболее ценных компонентов и минимизации активности РАО, подлежащих захоронению.

В прикладной радиохимии сорбционные процессы широко применяются, в том числе, при переработке урановых руд, радиохимической переработке ОЯТ и утилизации жидких радиоактивных отходов (ЖРО), что сопряжено с образованием отработавших ионообменных смол (ОИОС), которые следует переработать и кондиционировать для их дальнейшего безопасного хранения и захоронения. Одним из перспективных методов кондиционирования ОИОС, благодаря простоте аппаратурного оформления и реализации, является их осушка с последующим размещением в невозвратном защитном контейнере.

Цель работы – определение термической стабильности образцов сильноосновных анионитов марок АВ-17-8 и ТОКЕМ-845 для оценки безопасности обращения с ОИОС.

Методом синхронного термического анализа получены термограммы образцов анионитов в хлоридной и нитратной формах в окислительной (воздушной) и инертной (аргоновой) средах при различных скоростях нагрева: 1, 2 и 5 К/мин. Результаты анализа образцов исследуемых смол в нитратной форме при нагреве в атмосфере аргона со скоростью 5 К/мин позволили определить протекание многостадийной экзотермической реакции окисления в интервале температур 200–350°С с общим значением тепловых эффектов 627±95 Дж/г для АВ-17-8 и 423±47 Дж/г для ТОКЕМ-845. Поскольку величина тепловых эффектов больше 300 Дж/г, то данные смолы можно отнести к саморазлагающимся (класс 4.1 b), согласно международным подходам. При этом в хлоридной форме отсутствуют экзотермические эффекты в аналогичном температурном диапазоне.

С использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии определены продукты термического разложения образцов смолы АВ-17-8: триметиламин,

N-нитрозодиметиламин, N,N-диметилформамид, N-нитродиметиламин в температурном диапазоне 200–350 °С, а также стирол, толуол, 4-метил-1-этилбензол, 3-метил-1-этенилбензол, этилбензол в диапазоне 350–450 °С для образца в нитратной форме.

Оценена предельная температура осушки сильноосновной смолы ТОКЕМ-845 в нитратной форме, превышение которой может привести к самовозгоранию.

Определены кинетические параметры процессов тепловыделения образца анионита ТОКЕМ-845, которые были использованы для расчета возможности возникновения теплового взрыва в невозвратном защитном контейнере.

П-55

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ДВОЙНОЙ СОЛИ Np(V) СОСТАВА $Ca_{0,5}NpO_2CO_3$

Тетерин Ю.А., Кузенкова А.С., Плахова Т.В., Романчук А.Ю.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail: iurii.teterin@chemistry.msu.ru

Вопрос развития экологически чистых альтернативных источников энергии, включая атомные электростанции (АЭС), становится все более актуальным в свете дефицита природных энергетических ресурсов. Проблемой, требующей серьезного внимания при эксплуатации АЭС, является обеспечение безопасного захоронения радиоактивных отходов (РАО). На сегодняшний день одним из перспективных способов захоронения РАО является глубинное захоронение в различных геологических формациях. Среди радионуклидов, входящих в состав РАО, существенный вклад в общую активность вносит Np-237, который является долгоживущим радионуклидом. Для прогнозирования миграционного поведения Np из хранилищ РАО в случае чрезвычайных ситуаций, необходимо знание состава и свойств Np-содержащих фаз, в частности произведений растворимости (K_{sp}), определяющих предельные концентрации радионуклида. Карбонат-анионы и катионы щелочноземельных металлов являются неотъемлемыми компонентами природных сред. В литературе описана возможность существования двойных карбонатов Np(V) с щелочноземельными металлами, однако ни структуры, ни свойств данных соединений описано не было. Целью данной работы является синтез и определение произведения растворимости $Ca_{0,5}NpO_2CO_3$.

Двойной карбонат Np(V) с кальцием был синтезирован методом ионного обмена твёрдой фазы $NaNpO_2CO_3$ в 0,1 М растворе $CaCl_2$. Двойной карбонат Np(V) с натрием был предварительно получен путём осаждения Np(V) из раствора в избытке $NaHCO_3$. Полученный осадок отделялся от раствора, промывался водой и помещался в 0,1 М раствор $CaCl_2$ на 5 дней. Полученная твердая фаза была охарактеризована с помощью растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (РЭМ/ЭДС), рентгеновской дифракции (РФА) и спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS). В результате наблюдалось образование слоистого соединения двойного карбоната Np(V) состава $Ca_{0,5}NpO_2CO_3$, с I-центрированной орторомбической ячейкой с параметрами a = 18,85 Å, b = 4,88 Å, c = 4,34 Å.

Растворимость $Ca_{0,5}NpO_2CO_3$ была исследована в режиме недосыщения. Твёрдая фаза помещалась на дно флаконов с растворами 0,01 М $NaClO_4$, насыщенными углекислым газом, с различными значениями pH в диапазоне 6 – 10. В процессе растворения фазы проводился постоянный контроль концентрации Np в растворе над осадком методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрией (ЖСС), концентрации кальция методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС). Физико-химические формы нептуния в растворе устанавливались с использованием спектрофотометрии в видимом и ближнем ИК диапазоне. Установлено, что в диапазоне pH 6 – 8 концентрация нептуния понижается, доминирующей формой нептуния в растворе является NpO_2^+. С ростом значений pH наблюдается образование карбонатных комплексов нептуния $NpO_2CO_3^-$ и слабое влияние pH на концентрацию нептуния. С использованием полученных значений концентраций нептуния, кальция и карбонатов в растворе, было рассчитано произведение растворимости в диапазоне pH 6 – 8, которое составило lgK_{sp}=-13,71±0,31.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-73-10056.

П-56

РАЗРАБОТКА МЕТОДА РЕКОНВЕРСИИ ОБЕДНЁННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ И КИСЛОРОДОМ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Пашкевич Д.С.,[а,б] Федорова Т.А.,[б] Зимин А.Р.,[б] Баженов Д.А.,[в,г] Камбур П.С.,[а,б,д] Алексеев Ю.И.,[а] Петров В.Б.,[а,д] Мухортов Д.А.,[а] Капустин В.В.,[а,б,д] Смолкин П.А.,[в] Попов П.А.[е]

[а] ООО «Новые химические продукты», 191186, Санкт-Петербург, наб. р.Мойки, 11А
[б] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, e-mail: tan.fyodorova2014@yandex.ru
[в]АО «Сибирский химический комбинат», 636039, Северск, ул. Курчатова, 1
[г]ООО «Центротех-Инжиниринг», 198097, Санкт-Петербург, пр. Стачек, д.47Л
дАО «РНЦ “Прикладная химия”»,193232, Санкт-Петербург, ул Крыленко, д. 26А
[е]Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.26

В России накоплено более 1 млн тонн гексафторид урана, обеднённого по U-235 (ОГФУ), поэтому целесообразно разработать конкурентоспособную технологию переработки UF6, при внедрении которой будет возможно не только уменьшить количество накопленного ОГФУ, но и получить HF, что позволит замкнуть ЯТЦ по фтору.

Взаимодействие ОГФУ с водородсодержащими веществами и кислородом в режиме горения является одним из разрабатываемых методов его реконверсии [1]:

$$UF_{6\,газ} + x_1 C_m H_n O_k N_{l\,газ} + x_2 O_{2\,газ} \rightarrow UO_{w\ тв} + 6HF_{газ} + y_1 CO_{z\,газ} + y_2 N_{2\,газ} - Q, \quad (1)$$

где $C_m H_n O_k N_l$ – летучее водородсодержащее вещество, n>0, m≥0, k≥0, l≥0, $nx_1 \geq 6$, $2x_2 > 2$, z=1,2.

Расчётами термодинамически равновесных составов для систем элементов U-H-O-F и U-H-F-O-C показано, что при температуре выше 1150 К основным фторсодержащим веществом является HF, а основными урансодержащими – оксиды урана, например:

$$UF_{6газ} + 1.5CH_{4газ} + 2.5O_{2газ} \rightarrow UO_{2тв} + 6HF_{газ} + 1.5CO_{2газ} - 1056\,кДж,\ T_{ad} = 3281\,К, \quad (2)$$

$$UF_{6\ газ} + 3H_{2\,газ} + O_{2\,газ} \rightarrow UO_{2тв} + 6HF_{газ} - 583\,кДж, T_{ad} = 2542\,К. \quad (3)$$

На пилотной установке с вертикальным реактором типа «туннельная горелка» внутренним диаметром 142 мм с термостатированной при 90°С стенкой и с двухкомпо-нентной коаксиальной цилиндрической форсункой в верхней части показано, что при взаимодействии UF_6 (до 7 г/с) с CH_4 или H_2 и O_2 в режиме горения состав продуктов близок к термодинамически равновесному – основными компонентами являются HF, UO_2 и U_3O_8.

Для масштабирования промышленного реактора типа «туннельная горелка» была построена математическая модель процессов (2) и (3), верифицированная на основе полученных экспериментальных данных и реализованная в программном комплексе «Ansys Fluent 2019 R3». Численный эксперимент показал, что максимальная температура в зоне горения в процессе (2) составляла 2050 К, а в процессе (3) - 1850 К при избытке H_2 и O_2 порядка 13 % и 20% соответственно.

Литература

1. Пашкевич Д. С., Алексеев Ю. И., Мухортов Д. А. и др. Инженерно-физический журнал 2021. **Т.94**, №5, С. 1335.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-91-18003.

П-57

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИФОСФОНИЕВЫЕ ОСНОВАНИЯ КАК ОСНОВА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА(VI)

Фоминых А.Ю., Матвеев П.И., Борисова Н.Е.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы 1с3, e-mail: fominyhanna@bk.ru

Четвертичные аммониевые и фосфониевые основания активно применяются для извлечения различных металлов из растворов благодаря таким характеристикам, как относительно лёгкий синтез из недорогих реагентов и химическая устойчивость [1]. Тем не менее, эффективность экстракции урана(VI) при использовании в качестве экстрагентов данных соединений достаточно низка [2,3]. Так как экстракция в данном случае протекает по механизму анионного обмена, с целью повышения эффективности извлечения урана(VI) в настоящей работе была синтезирована серия тетраалкилдифосфониевых основаниий (рис. 1), а также были исследованы их экстракционные свойства относительно актинидов.

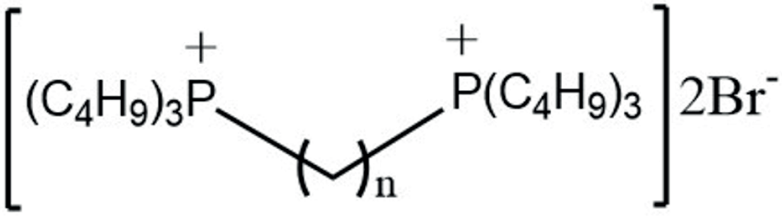


Рисунок 1. Общая структурная формула исследованных тетраалкилдифосфониевых оснований L1-L3, n=2-4, соответственно.

Была исследована зависимость эффективности экстракции урана(VI) в малых концентрациях (10^{-4} моль/л) от концентрации лигандов в диапазоне 0,01-0,3 моль/л, в результате чего установлено, что коэффициенты распределения для лиганда со средней длиной углеродного мостика (L2) значительно выше, чем для остальных соединений. Аналогичный результат наблюдался и при экстракции тория(IV), для которого L2 также оказался наиболее эффективным экстрагентом. Далее исследовали экстракцию при насыщении органической фазы ураном(VI), для чего приготовили растворы, содержащие от 0,025 до 1 моль/л уранилнитрата в 3М азотной кислоте и экстрагировали равным объёмом 0,1М растворов L1-L3 в мета-нитробензотрифториде. Полученные результаты свидетельствуют о том, что соотношение металл:лиганд при больших концентрациях урана для L2 составляет 3:2, однако для L1 и L3 эффективность экстракции резко снижается при концентрациях урана более 0,5 моль/л.

С целью оценки структурных особенностей комплексов, образующихся при экстракции в органической фазе, был проведен ряд спектроскопических исследований. Наиболее показательной оказалась рамановская спектроскопия, показавшая наличие пика, характерного для анионного нитратного комплекса уранила, только в случае экстрагента L2. Таким образом, можно предположить, что различная длина углеродного мостика между положительно заряженными атомами фосфора влияет на механизм и, соответственно, эффективность экстракции.

Литература

1. Asrami M. R. et al. *Separation and Purification Technology*, 2021, **262**, 118289.
2. Landgren A., Liljenzin J. O. *Solvent extraction and ion exchange*, 1999, **17(6)**, 1387-1401.
3. Rout A., Ramanathan N. *Journal of Ionic Liquids*, 2022, **2(1)**, 100029.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-20138.

П-58

ОРГАНИЧЕСКИЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ПРИРОДНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОРФЕ ВЕРХОВОГО ТИПА

Хабарова М.Р., **Торопов А.С.**

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

В настоящее время для достоверного прогнозирования миграции радионуклидов необходимо полноценно изучить вопрос о формах нахождения редкоземельных элементов и природных радионуклидов, связанных с комплексными соединениями, а также получить данные об их поведении в окружающей среде. Выделение фракций гуминовых веществ (ГВ) из природных объектов приведёт к пониманию взаимодействия радионуклид-лиганд. Миграционные процессы определяются величинами pH, концентрацией растворённого органического вещества (РОВ) и его групповым составом.

Целью исследований было описать связь металлов с компонентами торфа в зависимости от его глубины, исследовать спектральные характеристики РОВ торфа с помощью параллельно-факторного анализа (PARAFAC), а также оценить устойчивость комплексов РЗЭ и природных радионуклидов с ГВ на примере торфа верхового типа, залежи которого находятся на следе аварии на Сибирском химическом комбинате (СХК) в Томской области в 1993 г.

В работе изучались слои торфяной залежи Петропавлоский Рям, отобранные с глубины 0–50 см для оценки взаимодействия металлов с РОВ торфа различной степени гумификации. Для определения гуминовых кислот (ГК) щелочной экстракт доводили до разных pH (0,5-12), отобранные аликвоты измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-1900i. По спектрам поглощения рассчитаны оптические дескрипторы, характеризирующие степень гумификации, ароматичность и молекулярную массу ГК. Флуоресцентные трёхмерные матрицы корректировались и обработывались методом PARAFAC с использованием пакета staRdom на платформе R. Содержание микроэлементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе PlasmaQuant MS Elite.

Установлено, что органические формы нахождения изученных элементов для всех слоёв торфа схожи, однако отмечается различная устойчивость комплексов с ГВ. Изученные элементы, в основном связанные с ГК, высвобождаются в раствор в области pH 2-2,5 примерно на 15%, однако высвобождение U составило 40%, а Th – почти 60%. По рассчитанным оптическим дескрипторам E_2/E_3, E_4/E_6, E_{ET}/E_{BZ}, S_R установлена зависимость среднего размера молекул, определён состав функциональных групп органических веществ. По результатам обработки данных эмиссионных и возбуждающих нагрузок установлено, что основными компонентами ГВ в торфе являются гуминоподобные и фульвокислотноподобные флуорофоры, при чём фульвокислотноподобный компонент преобладает над гуминоподобным в 1,5 раза при pH 3-12, и в 1,7-1,8 раз при pH 0,5-2,5.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-27-00140.

П-59

ПРИМЕНИМОСТЬ ЖЕЛЕЗОФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

Шаталина Я.И., Погляд С.С., Дмитриева О.С., Безднякова Е.А.

АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 433510, г. Димитровград, ш. Западное, д.9
e-mail:shatalina.yaana@yandex.ru

В процессах пирохимической переработки ОЯТ наиболее распространенными средами являются хлориды щелочных металлов различного состава. Отработавший электролит не подлежит рециклированию и является удаляемым среднеактивным отходом (САО) [1]. Перед длительным хранением и/или захоронением РАО должны быть переведены в устойчивую твёрдую форму. Учитывая большую коррозионную активность хлорид - иона, а также летучесть значительного количества хлоридов, традиционные высокотемпературные процессы применимы ограничено. Был проведен поиск перспективных матричных материалов для включения – в результате выбрана железофосфатная матрица, синтезируемая при комнатных температурах.

Целью данной работы являлась проверка способности железофосфатной керамики (ЖФК) включать в себя хлориды щелочных металлов, являющимися основой отработанного электролита пирохимической технологии и относящимся к категории САО.

Синтез матрицы проводили базовым способом синтеза [2], однако длительность твердения составила 30 суток. Соответственно, модификация метода синтеза, главным образом была направлена на изучение параметров, влияющие на скорость отверждения образца, а именно процессов извлечения влаги и созревания структуры.

Полученные образцы были испытаны на химическую устойчивость и механическую прочность, и дали удовлетворительные результаты.

Скорость выщелачивания матрицы для ^{137}Cs составила $1{,}36\times10^{-5}$ г/см^2×сут. Согласно НП-019-15 водоустойчивость для ^{137}Cs должна быть не более 1×10^{-3} г/см^{2}сут – указанное требование полностью обеспечивается. Механическая прочность образца составила 107кгс/см^2.

При введение в матрицу оболочек из циркония, срок синтеза матрицы сократился до 1 суток.

Скорость выщелачивания матрицы с циркониевыми оболочками для ^{137}Cs составила $1{,}36\times10^{-5}$ г/см^2×сут. Согласно НП-019-15 водоустойчивость для ^{137}Cs обеспечивается. Механическая прочность образца составила 70 кгс/см^2.

Таким образом, было подтверждено, что ЖФК может быть использована в качестве исходного материала для иммобилизация САО с включением хлоридов щелочных металлов, образующихся при пирохимической переработке ОЯТ.

Литература:

1. Assessment of Applicability of Bentonite Clay-Based Ceramics for Immobilization of Radioactive Waste from Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuel / S. S. Poglyad, O. S. Dmitrieva, E. A. Bezdnyakova, O. V. Romanova // Radiochemistry. – 2023. – Vol. 65, No. S1. – P. S160-S166. – DOI 10.1134/s1066362223070135. – EDN QWDGGR.
2. А.С. Алой, Е.Н. Коварская, Т.Н. Кольцова "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина", Низкотемпературная железофосфатная керамика для отверждения смешанных низкоактивных отходов и ее свойства, Санкт-Петербург

П-60

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ И ИХ СМЕСЕЙ С АНИОНИТАМИ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИЗВЛЕЧЕНИЮ И РАЗДЕЛЕНИЮ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВАО

Шеламов К.В.

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

На объектах использования атомной энергии широко применяются ионообменные смолы (ИОС). Так, сульфокатиониты и их смеси с анионитами с функциональной группой четвертичного аммония используются для водоподготовки и очистки контурных вод на атомных электростанциях, а также могут применяться при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) для выделения и разделения радионуклидов. Из литературных данных известно, что ИОС способны к саморазложению с тепло- и газовыделением при повышенных температурах. Поэтому целью настоящей работы является изучение процесса термического разложения сульфокатионитов и их смесей с анионитами, включая определение тепловых эффектов и газообразных продуктов деструкции, применительно к разделению радионуклидов в оборудовании. Объектами исследования были выбраны сульфокатиониты и их смеси с анионитами с четвертичными аммониевыми группами производства ТОКЕМ.

Методом дифференциально сканирующей калориметрии получены термограммы разложения сульфокатионита, снятые при скорости нагрева 5 К/мин. Установлено, что катионит в Н-форме разлагается экзотермически при температуре выше 150 °С в инертной атмосфере. При этом в натриевой форме нагрев не сопровождается экзотермическими процессами.

Термическое разложение порошковых смесей сульфокатионита с анионитом сопровождается растянутым эндотермическим тепловым эффектом в диапазоне температур 225 – 425 °С. При промывке смеси азотной кислотой катионит переходит в Н-форму, а анионит – в нитратную форму, что приводит к экзотермическому разложению смеси при температуре 175 – 300 °С. Выделение тепла при этом составляет 280 Дж/г. Нагрев промытой раствором нитрата натрия смеси сопровождается двумя последовательными экзотермическими процессами с суммарным тепловыделением порядка 60 Дж/г при температурах 155 – 285 °С. При изменении соотношения катионита к аниониту в порошковой смеси (состав 2:1 на 3:1) видимых различий по тепловым эффектам не наблюдается.

Методом газовой хроматомасс-спектрометрии были определены газообразные продукты разложения смеси катионита с анионитом: бензол, толуол, стирол, бензальдегид, бензонитрил, их выделение соответствует температуре свыше 400 °С. Смесь, промытая азотной кислотой или нитратом натрия, разлагается с выделением тех же продуктов, а также N-нитрозодиметиламина и N,N-диметилформамида, что указывает на взаимодействие смолы с нитрогруппами (до 300 °С).

С помощью программного комплекса Arks FK были оценены кинетические параметры процесса окисления порошковой смеси катионита с анионитом. В программном комплексе Arks TE путем моделирования определены параметры самовоспламенения данной порошковой смеси в сорбционной колонне: критическая температура и период индукции.

П-61

КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПОИСК ДЛЯ ДИЗАЙНА ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ РАДИОНУКЛИДОВ В ГАЗОВОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ С ПОМОЩЬЮ АЛГОРИТМА ПЧЕЛИНОЙ КОЛОНИИ

Яблонский М.Д.,[а] Смирнова А.А.,[а] Королев В.В.,[а] Марченко Е.И.,[б,в] Митрофанов А.А.[а]

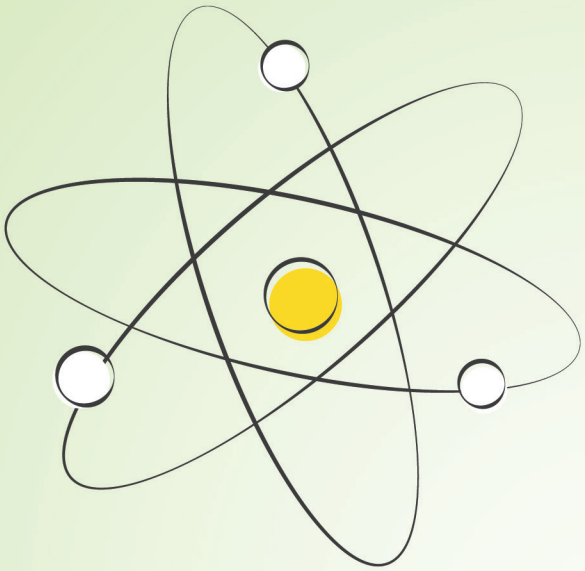
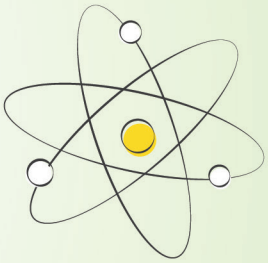
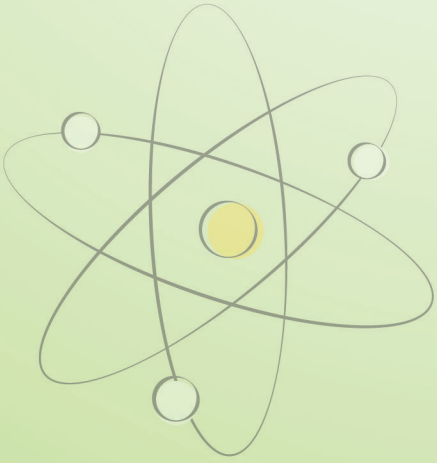
[а]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
e-mail: maks618@mail.ru
[б]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73
[в]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

Комплексообразование – базовый процесс, лежащий в основе многих областях радиохимической технологии, таких как гидрометаллургия, переработка отработавшего ядерного топлива, создание радиофармпрепаратов. Особенностью таких процессов является работа с радиоактивными изотопами, поэтому одним из требований к комплексообразователям является их радиационная стойкость. Поиск эффективных лигандов активно ведется в настоящее время, однако данный процесс может быть сильно упрощен за счет использования методов вычислительной химии. Кроме того, прогнозирование таких свойств, как радиолитическая устойчивость, с помощью методов квантовой химии и искусственного интеллекта позволяет минимизировать контакт персонала с радиоактивностью посредством минимизации количества экспериментов с заведомо неудачными системами.

Радиолитическая устойчивость органических молекул может быть рассчитана исходя из оценки распределения электронной плотности в молекуле и стерической доступности уязвимых положений, что было продемонстрировано нами на примере используемых в радиохимической технологии дигликольамидов. Оба параметра являются конформационно-зависимыми, вследствие чего возникает необходимость составления набора конформаций, описывающего поведение молекулы в реальных системах.

В данной работе нами был разработан новый подход по конформационному поиску малых органических молекул. Основой предложенного подхода стал алгоритм пчелиной колонии – подход, имитирующий поведение семьи медоносных пчел при поиске нектара, в котором положение с большим количеством нектара ассоциируется с меньшим значением оптимизируемой функции. На основе данного алгоритма нами был разработан программный код, решающий задачу нахождения глобального и низколежащих локальных минимумов малых органических молекул. Принцип работы модели заключается в представлении энергии конформации молекулы как функции от величины двугранных углов, входящих в молекулу. Проверка подхода на экспериментальных данных о глобальном и локальных минимумах малых органических молекул показала большое сходство между рассчитанными и литературными конформациями для молекул в газовой фазе и в кристаллических структурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-образовательной школы МГУ «Мозг, когнитивные системы, искусственный интеллект» (проект 23-Ш03-04) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

Авторский указатель

Абрамова Е.С.	4	Клещева С.В.	25	Пивовар А.С.	46
Алексеев Дм.М.	5	Койфман М.И.	26	Савин Д.А.	47
Ануприенко Д.В.	6	Королева Т.А.	27	Садикова Е.В.	48
Баранов Д.Ю.	7	Корчева Ю.А.	28	Синько Н.С.	49
Басова А.А.	8	Космычёв А.С.	29	Скворцов М.В.	50
Бахия Т.	9	Кощеева А.М.	30	Скрылева П.И.	51
Большакова И.А.	10	Кузенкова А.С.	31	Смирнов К.Д.	52
Бомчук А.Ю.	11	Листова А.Л.	32	Смирнова А.Д.	53
Волгин М.И.	12	Лопатин Д.А.	33	Строганов Н.А.	54
Газданова А.В.	13	Матвеенко А.В.	34	Суетина А.К.	55
Герасимов М.А.	14	Меньшикова-Тонян И.Р.	35	Султановская А.С.	56
Гусев Н.В.	15	Метленков Н.А.	36	Тарганов И.Е.	57
Дедюлин И.Н.	16	Михальцова И.А.	37	Тетерин Ю.А.	58
Домников К.С.	17	Мороз И.О.	38	Федорова Т.А.	59
Евсюнина М.В.	18	Морозов И.А.	39	Фоминых А.Ю.	60
Ерохин И.А.	19	Назаренко К.М.	40	Хабарова М.Р.	61
Жаркова В.О.	20	Новиков А.П.	41	Шаталина Я.И.	62
Замалтдинова А.Р.	21	Новичков Д.А.	42	Шеламов К.В.	63
Зеленина Д.А.	22	Осипенко А.А.	43	Яблонский М.Д.	64
Карл Л.Э.	23	Павлова Е.А.	44		
Кенф Е.В.	24	Панфилов Ю.П.	45